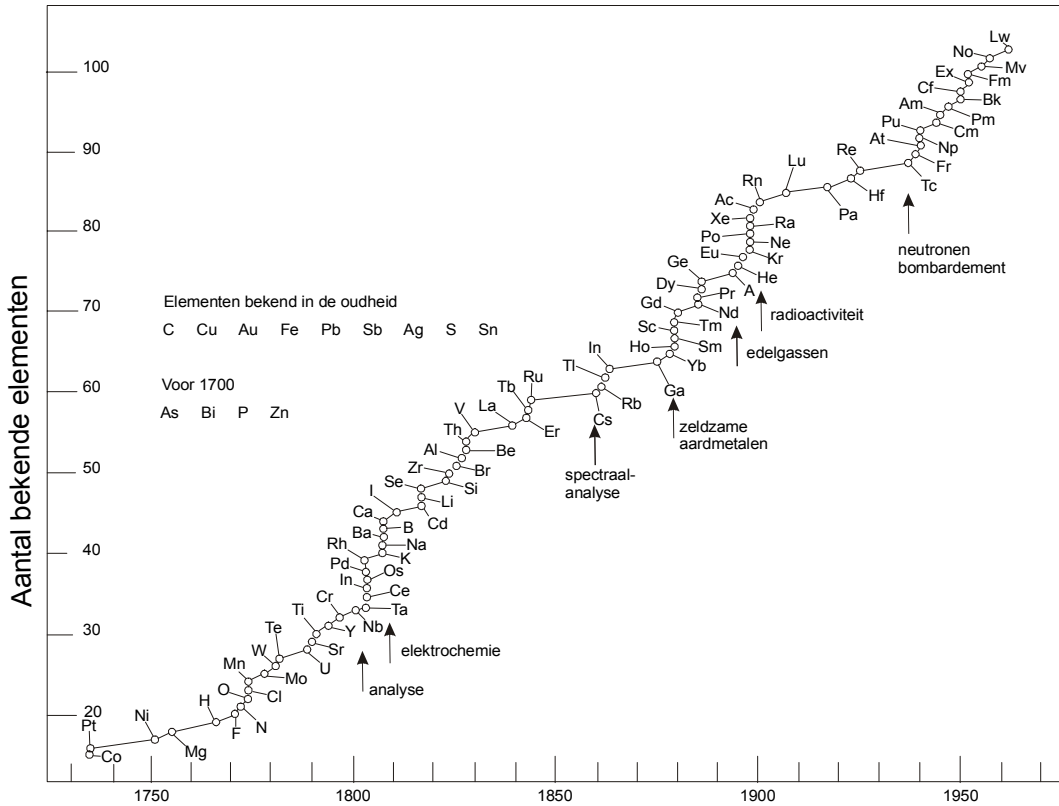


# CHEMISCHE ELEMENTEN: DEFINITIES EN KLEURVOLLE ONTDEKKINGEN VOOR 1860

## Chronologische tabel der ontdekking van de elementen



Figuur 1: Chronologische tabel van de ontdekking der elementen

Rond 1750 was het aantal beschreven elementen kleiner dan 20, of amper enkele eenheden meer dan in de vroege Oudheid. Uit een grafiek met de chronologie van de ontdekking van de elementen (figuur 1) blijkt dat dit aantal vanaf het midden van de 18de eeuw sterk is toegenomen. De vondsten waren gesteund op visuele waarnemingen, meestal in de hand gewerkt door kleureffecten. Tot 1800 bestond de enige empirische methode om metalen uit hun ertsen vrij te stellen uit de interactie van ertsen met koolstof in hete retorten.

Nadien kwam er in een korte tijdspanne een 20-tal nieuwe elementen bij, voornamelijk dankzij de ontdekking van de elektrische batterij door Alessandro Volta in 1800. Daar-

door kon immers een techniek, de elektrolyse, tot ontwikkeling komen waarmee sterkere reducties mogelijk werden dan deze met koolstof.

Rond 1860 bood zich een nieuwe techniek aan: de spectroscopie. Met de eerste successen van deze aanvankelijk nog visuele methode sluiten we dit verhaal af. Toen was een 60-tal elementen bekend.

In het jaar 1860 werd een eerste internationaal congres voor de chemie gehouden in Karlsruhe. Een langdurig twistpunt over het gebruik van atoomgewichten en equivalentgewichten kon hier worden opgelost. De inventaris van alle gekende elementen en de bespreking van hun eigenschappen heeft toen aan Mendeleev, Meyer en anderen (zie EChO-3, pp.21-32) de nodige inspiratie gebracht om het beroemde Periodiek Systeem te ontwikkelen in de daarop volgende jaren. Dit heeft de chemie in de startblokken gezet voor een spectaculair snelle ontwikkeling. Het voorbereidend werk gebeurde evenwel in de paar eeuwen die daaraan vooraf gingen, een periode van tastend zoeken en van vele pogingen om tot nieuwe inzichten te komen. Ook het begrip chemisch element is niet zomaar als een lumineus idee uit de lucht komen vallen.

## **Het begrip 'chemisch element'.**

### **In de alchemische tijd.**

De zoektocht naar het gedrag van stoffen kreeg in onze westerse wereld vanaf de 12de eeuw een toenemende belangstelling, wellicht gestimuleerd door nieuwe kennis via contacten met de cultureel en technisch meer ontwikkelde Arabische wereld. In de daarop volgende eeuwen bleven alchemisten in de ban van de leer van Aristoteles. Deze had vastgesteld dat stoffen door verhitten worden omgezet tot meer stabiele verbindingen. Bijvoorbeeld bij het verbranden van hout komt er vuur, warmte (lucht) en water vrij en blijft er as (aarde) over. Hij concludeerde dat de materie is opgebouwd uit deze vier elementen. Wat die Oude Grieken bedoelden met de vier elementen is echter niet erg duidelijk. Zeker is dat de betekenis van het woord element niet deze is van wat wij nu daaronder verstaan. Vuur, water, aarde en lucht waren de dragers van eigenschappen van de materie zoals kleur, vast of vloeibaar, enzovoort. Zo is bijvoorbeeld water een element van een metaal want metalen kunnen zoals water vloeibaar worden.

Het onderzoek bleef vele eeuwen steken in een steriele kookkunst gekruid met de nodige filosofische overwegingen. Men zou kunnen spreken van werken en bidden wat in het Latijn 'laborare' en 'orare' wil zeggen en waarvan men de grappige afleiding van het woord 'laboratorium' kan maken. Zowel ernstige zoekers als charlatans waren geobsedeerd door wat men de mutatie van de elementen noemde, voornamelijk dan het omzetten van lood in het stabiele metaal goud. Dit zoeken lijkt ons nu heel bizar maar was in die tijd niet zo onredelijk. Men beschikte immers niet over methoden voor grondige analyse van stoffen en dus leek elke behandeling van een metaal wat oppervlakkig een goudgele kleur opleverde, een stap in de goede richting. Alleen het recept voor de volledige omzetting tot goud was nog de laatste te nemen hindernis.

### **Een overgangperiode, de tijd van de 'Verlichting'**

In de loop van de 17de eeuw groeide een nieuwe tijdsgeest, gekenmerkt door een meer kritische benadering van de gangbare kennis.

- Een belangrijke overgangsfiguur was onze Vlaamse apotheker Jean Baptiste van Helmont (1577-1644). Hij beschreef een experiment waarbij hij als grote nieuwsgierigheid een gewichtscontrole toepaste. Hij liet een wilgenboompje groeien in een plantenbak door alleen maar water toe te voegen. Vermits na een paar jaar een boom van meerdere kilogram werd geoogst en daarbij de aarde in de plantenbak geen noemenswaardig gewichtsverlies vertoonde, kon de wilgenmaterie alleen maar zijn ontstaan uit water en was dit voor hem de enige oermaterie. (Noteer dat de rol van de fotosynthese pas een paar eeuwen later is ontdekt). Hoe dan ook, experimenteel onderzoeken was de nieuwe stijl en logisch redeneren hing niet langer vast aan de oude opvattingen.

- Uit iets latere periode is het beroemde boek 'the sceptical chemist' van Robert Boyle (1627-1691). Hij bekritiseerde hierin de onsamenhangende taal van voorgangers en tijdgenoten. Hij beschrijft de elementen als stoffen die niet verder te ontleden zijn en die door zich te verbinden met andere elementen nieuwe stoffen geven. Boyle veronderstelde dat metalen geen elementen waren. Hij bleef de alchemistische droom koesteren dat alle metalen verder af te breken zijn tot de 'primaire substantie', de eigenlijke ware elementen dus. Bijgevolg zou de opbouw tot een nieuw metaal ook moeten mogelijk zijn. In hoever hij de oude Aristotelische opvattingen liet vallen blijft maar de vraag. Zijn modern ogende visie heeft ook niet direct de chemie op het juiste spoor gezet. De chemie had nog te weinig experimentele mogelijkheden en kon niet zoals toen de wiskunde van Descartes snel evolueren naar een exacte wetenschap. Bovendien bleven deze nieuwe ideeën onder zware kritiek van filosofen zoals Spinoza (1632-1679) die stelde dat alleen door redeneren en berekenen enig inzicht kon verkregen worden over de krachten tussen partikels in de materie en over de oorzaak van het splitsen van deze deeltjes. Experimenten zouden nooit iets kunnen bewijzen.

- Een typische illustratie uit deze eindfase van de alchemie is het werk van een aanhanger van Boyle, de grote Isaac Newton (1642-1726), vooral beroemd in de natuurkunde door o.a. zijn beschrijving van de wetten van de zwaartekracht en de daarmee samenhangende beweging van de planeten. Veel minder bekend is zijn grote speurtocht naar een algemene kracht die de kleinste deeltjes van de materie samenbindt of die ze uiteen drijft. Newton begreep dat hier veel sterkere krachten meespelen dan alleen maar zwaartekracht. Tussen 1668 en 1696 heeft Newton het grootste deel van zijn dagen en zelfs van zijn nachten doorgebracht in het chemisch laboratorium te Cambridge en zelfs nadien bleef hij als koninklijk schatbewaarder en controleur van de munten actief bezig met analyse van de legeringen. Zijn handschriften zijn grotendeels verloren gegaan in een brand op zijn laboratorium. Dat er evenwel geen melding wordt gemaakt van zijn chemisch werk is begrijpelijk gelet op het sterk alchemisch karakter. Erg scrupuleus herhaalde hij de proeven van vroegere alchemisten teneinde te achterhalen wat de juiste feiten waren die verscholen zaten in vele hermetische teksten. Dat moet hem ongelooflijk veel tijd hebben gekost. Newton was voornamelijk geobsedeerd door de vele recepten waarbij het kwik-element uit de metalen kon gehaald worden. Hij verwachtte een algemeen beginsel te kunnen vinden net zoals hij dat eerder had kunnen afleiden voor het heel grote. Hij bleef zijn hele leven overtuigd dat alle materie was ontstaan door condensatie en door fermentatie van een zekere oermaterie, wat hij 'aether' noemde. Ook licht beschouwde hij als heel kleine deeltjes die tussen de veel grotere materiedeeltjes konden diffunderen ofwel bij sterk verhitten uit de materie konden ontsnappen. De kleur van de materie zou afhangen van de grootte van de parti-

kels waaruit de materie is opgebouwd. Zwart moest een heel fijne substantie zijn zoals hij kon vaststellen bij roetdeeltjes.

Newton en de vermelde tijdgenoten waren fanatiekelingen in zoverre ze religieuze bedenkingen belangrijker vonden dan hun wetenschappelijk werk. Allen bleven vrijgezel; Newton was zelfs uitgesproken antifeministisch.

### **De 18de eeuw brengt de chemie in de goede richting.**

De naam van Georg Ernst Stahl (1660-1734) blijft verbonden aan een eerste poging om een algemene theorie op te stellen over de verbranding en over de tegengestelde reactie, de reductie, wel bekend als de flogistontheorie (zie EChO-9 ; pp. 113-120).

Men verkreeg inzicht op het eeuwen oude proces van de vrijstelling van de metalen uit hun verbindingen. De metaalkalken bijvoorbeeld, nu metaaloxiden genoemd, namen bij verhitten met koolstof het zogenaamde flogiston uit koolstof op om aldus te veranderen in metaal. Men erkende dit als een algemeen beginsel. Dat hierbij de ware toedracht de uitwisseling van zuurstof is en deze net in de andere richting gebeurt als men dacht van het flogiston, is pas na 1780 duidelijk bewezen door Lavoisier. Maar aanvankelijk was het een bruikbare hypothese die er zich kan op beroemen een eerste globaal beeld weer te geven van heel wat chemische omzettingen.

Lavoisier nam de definitie van een element over van Boyle maar door zijn verwijzing naar experimentele feiten kreeg deze definitie een concrete betekenis. Hij definieerde *als element elke stof die nog door geen enkele methode kon ontbonden worden. Daarbij stelde hij dat er hierbij toch stoffen kunnen behoren die uit meer dan één principe zijn opgebouwd, maar zolang we ze niet kunnen uit mekaar halen, beschouwen we deze stof als een element.* Dit is heel lang het enige criterium geweest (en ook kunnen zijn) voor de erkenning van de elementaire stof. Het is interessant om de lijst van stoffen te overlopen die Lavoisier als element erkende want het geeft een goed beeld van de chemische kennis op het einde van de 18de eeuw. Op kop van de lijst staan licht, de calorique (een warmteprincipe), zuurstof, stikstof, waterstof; dan enkele niet-metalen zwavel, fosfor, koolstof; vervolgens een lijst van een 17-tal metalen; tenslotte de eenvoudige aarden kalk, magnesium, bariet, aluminium en silicium, alle nog als metaaloxiden die toen nog niet ontleedbaar leken. Merk ook op dat water definitief van de lijst der elementen is verdwenen. Lavoisier heeft dit bewezen door waterstof, een stof uit het water dus, te isoleren door water op gloeiend ijzer te laten druppelen. Tevens kon hij bewijzen dat het waterstofgas en het toen pas ontdekte zuurstofgas samen water vormen onder het bekende knaleffect (zie EChO-2 p99-113).

### **Rond 1800, de zoektocht naar de wet van de vaste verhoudingen.**

Dank zij de verbeterde apparatuur, het begin van de kwantitatieve analyse van de elementen, nieuwe fysische meetmethoden (zoals de thermometer) en het opvangen van gassen met het apparaat van Hales om maar enkele feiten te noemen, nam de kwaliteit van de experimenten reeds in de 18de eeuw gevoelig toe. Heel wat onderzoekers vonden dat de stoffen met mekaar reageren in bepaalde gewichtsverhoudingen. Maar de precisie van de analyses was aanvankelijk onvoldoende en erger nog, de zogenaamd zuivere stoffen waren vaak verontreinigd door het ontbreken van goede zuiveringstechnieken. Zo wist men bijvoorbeeld ook niet dat bepaalde zouten kunnen uitkristalliseren met een verschillend aantal watermoleculen naargelang de omstandig-

heden zoals o.a. de temperatuur. De experimentele gewichtsverhoudingen waren aldus geen eenvoudige getallen. Ook vonden verschillende onderzoekers met eenzelfde soort bereiding wel eens verschillende resultaten omwille van het gebruik van onzuivere grondstoffen. Dat heeft geleid tot heel wat gepuzzel en berekeningen in de jaren rond de eeuwwisseling. In 1797 was het Louis Proust die toch concludeerde dat een bepaalde stof steeds een vaste verhouding van bouwstenen bezit (zie EChO-9, p89-93). Als sleutel tot deze conclusie was zijn vaststelling dat metaaloxiden een verschillende samenstelling konden bezitten, zoals bijvoorbeeld het ijzeroxide dat we nu als een ferri- en ferroverbinding benoemen. Deze regel werd aanvankelijk erg bekritiseerd en veroorzaakte een grote ruzie tussen Proust en een andere grote en gezaghebbende Franse chemicus, Berthollet. Het was de Engelsman John Dalton die het principe van de vaste verhoudingen koppelde aan de oude atomistische opvatting van Democritus over de materie. Dalton's idee had als uitgangspunt dat elke materie uit een aantal atomen bestaat die elk een zeker gewicht hebben. Deze eenvoudige combinaties van atomen in de verbindingen, elk met hun specifiek gewicht, resulteert in de experimentele vaste gewichtsverhoudingen.

### **Het midden van de 19de eeuw: een stormachtige groei.**

Dalton's visie is terecht een mijlpaal in de geschiedenis van de chemie te noemen, want van nu af kreeg elke stof een vaste formule. Dit leek ook voor vele tijdgenoten een geniaal idee maar toch was de puzzel niet helemaal opgelost. De vraag of waterstofgas als een- of twee-atomig molecuul voorkomt heeft nog gedurende enkele decaden voor discussie gezorgd. Zo had de molecule water voor de ene één zuurstofatoom en één waterstofatoom terwijl anderen er twee waterstofatomen in plaatsten. Op het eerste internationaal congres gehouden in Karlsruhe in 1860 werd dit probleem ter discussie gesteld. Uit de botsing der ideeën is daar voorgoed een oplossing gevonden. Meer nog, dit congres inspireerde een geniale puzzelaar als Mendeleev om enkele jaren later een fundamentele samenhang der elementen te beschrijven in het beroemde 'periodiek systeem van de elementen'.

Te noteren ook is de vervanging van het kabbalistisch tekenschrift der alchemisten door nieuwe symbolen voor de elementen opgesteld door Dalton. Deze oorspronkelijke tekens werden later in de jaren dertig door Berzelius gewijzigd in een lettersymbool, afgeleid van de Latijnse benaming van het element.

### **Moderne chemie.**

Na 1860 (zie EChO-3 p21-32) kreeg elk element een bepaalde atoommassa met waterstof als eenheid. Maar heel wat elementen, kijk maar naar chloor, hebben geen massa die een veelvoud is van de massa van waterstof. De Belg Jean Servais Stas (1813-1891) heeft dit zeer nauwkeurig gemeten en is daarvoor internationaal heel bekend geworden.

Rond 1920 is gebleken dat de meeste elementen uit meerdere isotopen bestaan waardoor de experimentele cijfers voor de massa een gewogen gemiddelde zijn van de exacte waarden van elk isotoop (zie EChO-9, p 89-94). Elk chemisch element bleek dan, zoals reeds in 1807 door William Prout was vooropgesteld, toch een massa te hebben die een veelvoud is van deze van waterstof, op een kleine afwijking na. Daaruit is de hypothese gegroeid dat de elementen ontstaan zijn door fusiereacties in sterren.

Waterstof kan men aldus de 'primaire substantie' noemen, u weet wel, die oude droomopvatting van de alchemisten.

## **Enkele kleurvolle ontdekkingen.**

Bij de ontdekkingen van de elementen die gebeurden voor 1860 was een kleuraspect van het element of van zijn erts dikwijls de belangrijkste en soms wel de enige parameter. We zullen dit toelichten in een aantal voorbeelden. De benaming van de elementen blijkt vaak te zijn verbonden met hun ontdekkingsgeschiedenis.

### **Elementen uit de Oudheid:**

**Goud, zilver en zwavel** worden in de natuur als element aangetroffen en waren door hun opvallende verschijningsvorm reeds in de Oudheid bekend. De Latijnse naam voor goud is aurum wat glanzen betekend en de naam goud zou afgeleid zijn van het Germaanse woord ghel, ons woord voor geel. Zilver in het Latijn is arguros wat helder wit betekend. Vaak kwamen goud en zilver samen voor als mengsel met 15 à 25% zilver, wat men 'elektron' noemde (zie Chemie Magazine, augustus 1999 , p49-50). Zwavel werd aangetroffen in Sicilië en is samen met **koolstof** het enige niet-metaal dat reeds lang voor onze tijdrekening bekend was. Andere elementen zoals ijzer en koper werden misschien ook als element gevonden o. a. in resten van meteorieten, maar kunnen als dusdanig zeker niet economisch belangrijk zijn geweest. Actueel worden in de natuur heel wat meer elementen aangetroffen, zoals bijvoorbeeld mangaanknollen en wel in enorme hoeveelheden, jammer genoeg op de bodem van de oceanen.

**Platina** werd reeds in het Oude Egypte in sieraden gebruikt maar werd in Europa pas bekend na de ontdekking van de Nieuwe Wereld. De vondst van dit metaal als element is een aparte geschiedenis. Tijdens een Franse expeditie in 1753 zag een der matrozen op een Columbiaans strand zware grijze bollen voor kanonballen aan. Een Spaanse wiskundige aan boord van het schip stelde vast dat dit een ongewoon zwaar zilverachtig metaal was. Na kaping van dit schip door Engelsen, toen in oorlog met Frankrijk, kon de Spanjaard toch vrij met zijn bollen doorreizen naar Spanje. Hij noemde het nieuwe metaal 'platina del Pinto'. Dit betekent 'klein zilver van de rivier Pinto'. Het metaal bleek slechts onder hoge druk pletbaar en dus niet zo meteen aantrekkelijk voor toepassingen. Maar door de eigenschap van chemisch nog meer inert te zijn dan goud werd het later gebruikt voor het maken van speciale apparatuur.

### **De oudste bereidingsmethode: mineralen verhitten met koolstof.**

**Koper, ijzer en tin** werden lang voor onze tijdrekening in de eerste hete vuurtjes aangetroffen onder de gloeiende resten van houtskool. De smeden en brongieters van toen zijn de allereerste chemisten avant la lettre te noemen. Dat koolstof of houtskool hierbij nodig bleek, was een experimenteel gegeven, maar inzicht in het chemisch gebeuren is pas op het einde van de 18de eeuw gekomen met Lavoisier. Het feit dat tin met koper het veel hardere brons oplevert is terug te vinden in teksten die wellicht dateren van 3000 v.C. Het historisch belang van deze ontdekking moge blijken uit het feit dat men spreekt van het bronzen tijdperk. Deze datering is evenwel alleen geldig voor het Middellandse-Zeegebied want vele volkeren leerden deze techniek pas veel later kennen of hebben er helemaal geen weet van gehad. Het tindioxide werd aan-

vankelijk gevonden in Perzië. Later ontdekten de Assyriërs een tinerts aan de Turkse kust maar konden dit om economische redenen lange tijd verborgen houden voor de Turken. De donkere blinkende kristallen moesten voor kenners wel opvallen. De lage smeltemperatuur en de betrekkelijk goede weerstand tegen corrosie aan de lucht maken dit metaal uitermate geschikt voor allerlei toepassingen.

Het element koper heeft zijn naam te danken aan het eiland Cyprus, waar in de Oudheid het meeste koperoxide van Egypte vandaan kwam. Koperoxide werd ook gebruikt om blauw glas te maken.

Om ijzer te smelten heeft men een oventemperatuur van 1500°C nodig. De oventjes met simpele blaasbalg uit de faraotijd haalden zeker niet meer dan 1200°C. Maar gelukkig is dan het ijzer reeds vrij zacht en dus te bewerken. De ontdekking dat het toevoegen van voldoende koolstof een harde staalsoort oplevert, is via China en India eerst bij de Hittieten terecht gekomen. Deze hebben enige tijd kunnen profiteren van hun kennis om er betere wapens mee te maken. Het was zeker superieur aan de bronzen wapens die de Sumeriërs en de Egyptenaren reeds lang ervoor kenden.

**Antimoon** was bij de Babyloniërs en de Chinezen gekend. De verbinding van antimoon met zwavel, stibiet genoemd, werd als zwarte verf in mascara gebruikt. De Arabieren noemden het metaal zelf 'al-uthmud' vanwaar de naam antimoon is afgeleid. Stibiet smelt bij 550° en kan daardoor gemakkelijk uit ertsen worden geïsoleerd. Als het in amorfe vorm wordt verkregen heeft het eerst een gele kleur, wordt dan oranje en tenslotte na uitkristalliseren zwart. Misschien wekte dit kleurenfenomeen de aandacht en leidde het tot de ontdekking van het sterk glanzend metaal bij het verhitten van stibiet met steenkool .

Door verhitten van **arseensulfide** met steenkool (of actueel met ijzer) verkrijgt men het metaal arsenikon (Gr.) of arsenicum (Lt.). De naam is afgeleid van deze goudkleurige verfstof die de Perzen az-zernik noemden wat kleurstof betekent. Middeleeuwse recepten beschrijven de bereiding van het metaal door deze verbinding te verhitten met zeep waarbij dan het metaal arseen sublimiert . Zeep was hier de 'toevallige' bron van koolstof, gevormd door de verkoling van de zeep.

**Kwik** noemden de Romeinen hydrargyrum wat vloeibaar zilver betekent. Het cinnaber (kwiksulfide) wordt gevonden in vulkanische streken. Dit bloedrode erts werd aangetroffen in de haren van een voorhistorische mens. Misschien was rood de mode maar men weet dat het ook als ontluizingsmiddel werd gebruikt. De oude bereidingsmethode voor kwik bestaat uit het verhitten van dieproodgekleurde cinnaber in een vuurtje waarboven verse takkenbossen fungeren als condensatiemiddel voor de hete kwikdampen (zie figuur 2).

In het bijbelboek Exodus wordt **lood** genoemd als schrijfmateriaal. We vinden deze toepassing nog terug in het woord potlood. Het loodsulfide, een zwart glanzend mineraal, geeft met koolstof het laagsmeltende lood. De Latijnse naam plumbum kan wel buis betekenen, vermits de Romeinen hun waterleidingen met loden buizen maakten.

**Bismut** is sinds de oudheid gewonnen uit een sulfideverbinding, bismutglans genoemd, dat o.a. in het ertsgebergte tussen de grens van Duitsland en Tjechië gewonnen werd. De naam zou afkomstig zijn van de Duitse woorden 'Wiesen' en 'gemutet' omdat de eerste vindplaats langs een rivier in de weiden zou geweest zijn.

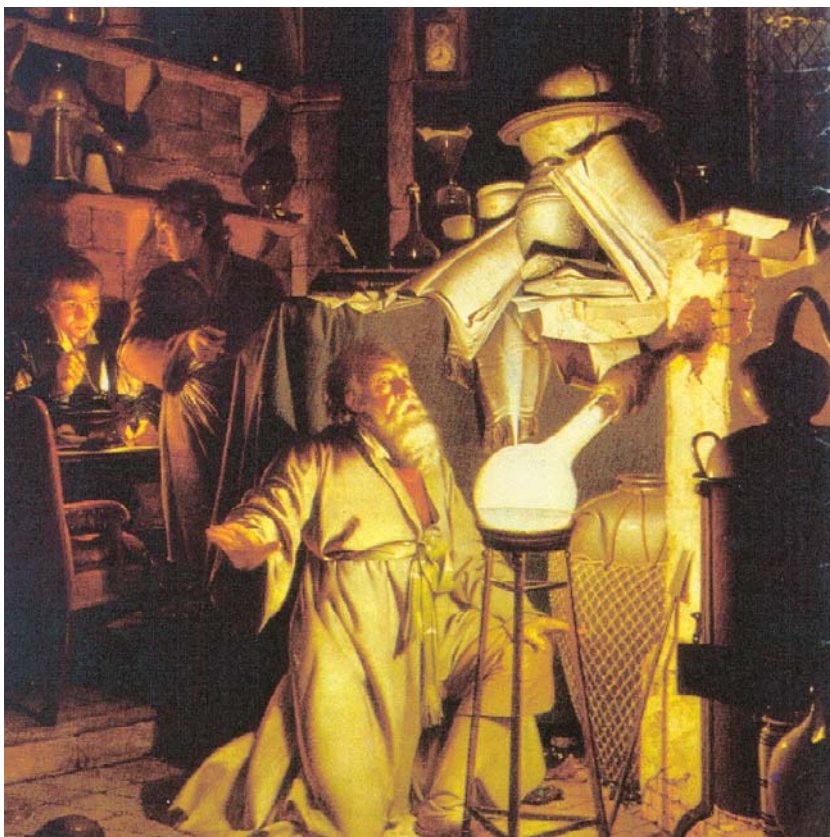


Figuur 2: Afbeelding van een destillatieoven uit het boek 'De Re Metallica' van Georgius Agricola – 1561.

**Zink** werd reeds in de 13de eeuw in India geproduceerd uit een rood zinkerts (zinkoxide) en koolstof. Wegens het betrekkelijk lage kookpunt van zink ( $907^{\circ}$ ) moest het zink als damp gecondenseerd worden en zo weinig mogelijk met lucht of met koolzuurgas in contact komen om de re-oxidatie te vermijden; een technisch hoogstandje dat later ook in China zijn intrede deed. Bij afzetting verkreeg men onzuiver zink dat als scherpe randjes in de koelbuis condenseerde en daaraan zijn naam ontleend heeft, namelijk van het Oud Duitse woord Zinke, wat scherpe punt of rand betekent.

**Fosfor** werd in 1669 door een alchemist Henning Brand in Hamburg ontdekt en wel op heel ongewone wijze. Hij destilleerde grote hoeveelheden urine en herdestilleerde de resterende fracties telkens opnieuw. Hij hoopte dat, omwille van de goudkleur van urine, dit wel eens tot de vorming van goud zou leiden. Naar het schijnt gebruikte hij hiervoor wel 50 emmers menselijke urine die hij eerst grotendeels liet verdampen, wat een onwelriekende bedoening moet geweest zijn. Finaal na langdurig verhitten van de resten zag hij witte nevels condenseren op de rand van de retort. En het miraculeuze was dat deze stof in het donker van zijn werkkamer ging oplichten (zie figuur 3). Nu weten we dat in de urine fosfaten voorkomen die wellicht door verkolingsresten en het heel sterk verhitten gereduceerd werden. Tevens kennen we nu de oxidatie van witte fosfor en het begeleidend lichteffect. Brand hield deze mysterieuze ontdekking enige tijd geheim tot hij ze wellicht voor veel geld heeft verkocht aan een andere alchemist. Het leek toen nog echt op zwarte kunst en alchemie vond geen genade bij de inquisitie. De koper, een zekere Kraft uit Bremen, heeft er evenwel een fortuin aan verdiend door het geven van spectaculaire demonstraties aan hoven in heel Europa.





Figuur 3: Schilderij van J.Wright : de alchimist op zoek naar de steen der wijzen ontdekt fosfor en bidt voor de succesvolle afloop van zijn proef. – eind 17<sup>de</sup> eeuw.

### De 18de eeuwse chemie

**Kobalt** werd in 1735 ontdekt door Georg Brandt, een Zweedse scheikundige van de universiteit van Uppsala. De naam kobalt zou afkomstig zijn van het Oud Germaanse woord voor berggeesten, de "kobolden". De reden hiervoor is het feit dat sommige kobaltertsen goed gelijken op koper- of zilverertsen maar er meestal geen koper of zilver in te vinden viel. Deze onwil werd aan de kwelgeesten toegeschreven. Door reductie met koolstof kon Brandt een onzuiver kobalt isoleren maar omdat het erg bros leek klasseerde hij deze stof als een half-metaal. De vele kleurvolle verbindingen van kobalt waren reeds in de Oudheid gebruikt voor o.a. het blauw kleuren van glas of porselein. Nu kennen we cobaltverbindingen als kleurindicator. Zo is kobaltdichloride vaak in kleine zakjes te vinden bij verpakkingen van goed droog te houden materiaal. Kobalt(II)-zouten zijn blauw in droge toestand maar bij opname van water in de vochtige lucht worden ze roodgekleurd. De kleur wordt sterk beïnvloed door de aard van de solvatatie van het ion. Zo kan een rode waterige oplossing bij toevoegen van ethanol blauw verkleuren (zie demoproeven in deze uitgave).

**Nikkel**, ontdekt in 1751 door Axel Frederik Cronstedt, heeft net zoals vorig element zijn naam te danken aan een berggeest of bergduivel, in het Germaans Nickel genoemd, dit ook weer omwille van de verwarring met andere koperertsen en de hardnekkige tegenwerking om het vermeende koper los te laten bij de klassieke verhitting met koolstof. Zuiver nikkel werd pas in 1775 door Tobern Olaf Bergman verkregen.

**Magnesium** kreeg zijn naam van de vindplaats Magnesia, een plekje in Griekenland. De aarde had er een bittere smaak, te wijten aan het magnesiumoxide. Het magnesiumsulfaat, actueel veel gebruikt als meststof, staat bekend als bitterzout. U moet maar eens een korreltje zout proeven, niet op het puntje van de tong want dan smaakt u niets, maar wel met enig speeksel achteraan in de mond waar de papillen voor de bittermaak zitten (pilsbier moet u ook echt drinken om te proeven en dus niet zoals wijnproevers doen). Zou Joseph Black in 1755 ook de smaak als herkenningmiddel hebben benut bij de zuiveringsprocedure?

Wellicht de meest succesvolle experimentator van zijn tijd was de Zweed Karl Wilhelm Scheele (1742-1786). Tijdens zijn betrekkelijk kort leven heeft hij meer elementen ontdekt dan wie ook voor of na zijn tijd. Scheele kwam uit een arm gezin als zevende van elf kinderen. Hij begon als leerjongen bij een apotheker in Stockholm en kon door zijn opvallende leergierigheid snel assistent en tenslotte zelf apotheker worden. In 1774 vestigde hij zich in een apotheek in een klein provinciestadje en richtte er een laboratorium in. Daar werkte hij elke dag tot laat in de nacht en werd op korte tijd een beroemd figuur. Hij bleef evenwel een zeer bescheiden man die zelfs een aanbod van hoogleraar aan de universiteit van Berlijn afsloeg. De laatste jaren van zijn leven had hij erg veel last van reuma. Wellicht was zijn werkwijze om aan elke verbinding te ruiken hier niet vreemd aan. Denk maar aan zijn ontdekkingen van chloor, diwaterstofsulfide en cyaanwaterstof of aan zijn vele proeven met kwikverbindingen. Merkwaardig is wel dat juist hij de ontdekker van **zuurstof** is, hij die steeds een zuivere aanhanger van de flogistontheorie is gebleven. Het nieuwe gas ontstond door ontleden van nitraten of van kwikoxide bij verhitten. In zijn opvatting ontstond een kalk (het oxide van een metaal) door het vrijstellen van flogiston uit het metaal. Wat anders kon dit kalk dan nog loslaten? De vorming van dit nieuwe gas klopte helemaal niet met de flogistonopvatting. Hij ging met deze ontdekking te rade bij Lavoisier, een historisch belangrijk bezoek want voor Lavoisier was het de aanzet tot zijn nieuwe inzichten over de verbranding.

Ook **stikstof**, ontdekt door Daniel Rutherford in 1772 en even later door Scheele en meerdere anderen, bleek duidelijk een onderdeel van lucht maar werd pas als een element betiteld in 1840. De analyse van gassen is duidelijk een groot probleem geweest voor de jonge chemische wetenschap en beperkte zich tot het meten van de gasdichtheid of het al of niet onderhouden van de verbranding.

We bespreken nog twee kleurvolle ontdekkingen van de vier andere elementen (mangaan, barium, molybdeen en chloor) die eveneens door Scheele gevonden werden.

**Mangaan** werd niet alleen door Scheele maar ook door twee tijdgenoten iets voor hem ontdekt. Door langdurige verhitting van bruinsteen met koolstof in olie verloopt een moeizame reductie. Dit mangaandioxide komt veel voor als erts, het pyrolusiet, dat o.a. gebruikt wordt in steenbakkerijen om bij toevoegen aan de klei een donkerbruine baksteen te verkrijgen. Bruinsteen kan met chloor worden geoxideerd tot permanga-

naat, het bekende paars oxidans, maar dat is pas veel later gevonden. Het bruinsteen zelf is ook oxiderend. Men gebruikte het om glas te ontkleuren en heeft nu nog de naam van 'zeep van de glazeniers'.

Het belangrijkste resultaat van Scheeles studie op bruinsteen is de ontdekking van **chloor**. Dat dit wel een toevalstreffer is geweest mag blijken uit het experiment. Scheele kende goed de reactie van vitriool op zeezout waarbij dan een sterk prikkelend gas ontsnapt. Dit had de naam muriatinezuur (muria betekent pekkel, van waar de oude naam 'zoutzuur' voor waterstofchloride). Nu probeerde hij die reactie met toevoegen van het bruinsteen (om welke reden dan ook) en zag dat het ontsnappende gas licht geelgroen verkleurde. Hij ving dit gas op in een fles en stelde vast dat de kurk van de fles aangetast werd en dat tevens ook alle metalen, zelfs goud, door dit gas aangetast werden. Maar een analyse van dit nieuwe gas was toen nog onmogelijk. Het bleef bij gissen. Scheele veronderstelde dat dit een geoxideerde vorm van muriatinezuur was en noemde het daarom volgens zijn terminologie gedeflogisticeerd muriatinezuur. Humphry Davy gaf in 1810 aan dit gas de naam chloor omwille van de groene kleur (zie verder).

Louis Nicolas Vauquelin ontdekte in 1797 het element **chrom**. Deze Normandische boerenzoon begon als leerjongen in een apotheek te Rouen en kon na moeilijke jaren in het revolutionaire woelige Parijs doorbreken om later erkend te worden als een van de meest verdienstelijke chemisten van zijn tijd. Hij bestudeerde een groot aantal mineralen. Een geel pigment, nu bekend als loodchromaat, zette hij om in een groene verbinding, een chromoxide waaruit hij door reductie met houtskool het metallisch chrom ontdekte.

### **Vanaf 1807: chemische elektrolyse.**

Na de ontdekking van de elektrische batterij en de mogelijkheid om op gecontroleerde wijze stroom te produceren, was het Davy die hiervan als eerste gebruik kon maken om reducties door te voeren. Door kwik als kathode te gebruiken kon bij vorming van een chemisch zeer reactief metaal dit als amalgaam verkregen worden. Het metaal werd dan bekomen na afdestilleren van het kwik. Zo leverde de elektrolyse van gesmolten kaliumhydroxide het **kalium** op dat normaal blootgesteld aan de lucht snel zou oxideren. Kaliumoxide verkrijgt men door verhitten van het carbonaat, een zout uit de omkristallisatie van as van verbrande planten, ook potas genoemd. Van het Arabische woord 'kaly' voor as is de Latijnse benaming voor dit element afgeleid.

Op analoge wijze isoleerde Davy het **natrium**, een naam eveneens afgeleid van het Arabisch woord 'natron', een grondstof die voornamelijk uit natriumcarbonaat bestaat. Nadien is zeezout een veel belangrijker bron geworden.

Ook het alkalimetaal **lithium** werd door Davy geïsoleerd door elektrolyse van gesmolten oxide. Het dankt zijn naam, die steen betekent, aan het feit dat het geïsoleerd is uit een mineraal, dit in tegenstelling tot de vorige alkalimetalen die uit as van planten afkomstig zijn.

De elementen **boor**, **barium** en **calcium** zijn eveneens resultaten van de eerste elektrolytische reducties.

Het woord **halogeen** werd ingevoerd door Schweigger in 1811 om de markante eigenschap van chloor te noemen namelijk zijn reactie om met metalen een zout te vormen. Het komt van het Grieks 'hals' (zeezout) en 'gennaoo'(ik maak). **Chloor** was reeds door Scheele ontdekt zoals we hoger reeds vernoemden, maar tot 1811 hebben meerdere grote scheikundigen, o.a. Lavoisier, Berthollet, Gay-Lussac en Thénard, vruchteloos getracht de ware natuur van het gas te achterhalen. Het was weer Davy die tegen de algemene opvattingen in de stap durfde zetten om dit gas als een nieuw element te betitelen. Elektrische ontladingen gedurende uren konden dit gas niet aantasten wat hem sterk deed twijfelen aan de zuurstofaanwezigheid in deze stof. Evenmin effect resulteerde uit een langdurige sterke elektrische stroombehandeling. Deze en andere experimenten waren nog tien jaar het onderwerp van discussie vooraleer chloor als nieuw element werd aangenomen.

Intussen was een tweede halogeen ontdekt door Bernard Courtois in 1811 welke analoge eigenschappen vertoonde met chloor, met name het **jood**. Bij het verhitten van zeealgen verkreeg hij normaal een as, waaruit door omkristallisatie natriumcarbonaat verkregen wordt. Door nu het residu van deze omkristallisaties met zwavelzuur te behandelen zag hij een diepvioletkleurig gas ontstaan dat bij koelen condenseerde als metallisch grijze plaatjes. De verdere analyse door Gay-Lussac en door Davy bevestigden de analogie met het chloor. De publicatie over 'une substance nouvelle' verscheen in de 'Annales de chimie et de physique' van 1813 door twee medewerkers van Courtois, 12 bladzijden voor het artikel van Davy over net hetzelfde. De naam jood is in elk geval afkomstig van Gay-Lussac naar het Griekse woord 'ioodeis' wat violet betekent. Nu weten we dat jodiden in de as van zeealgen rijkelijk aanwezig zijn en met zwavelzuur geoxideerd worden tot jood.

## **Spectroscopie**

In 1860 publiceerden Robert Wilhelm Bunsen en Gustav Robert Kirchhoff hun eerste resultaten van chemische analyse met behulp van hun nieuw apparaat, een spectroscop. Dit was het resultaat van volgende vaststellingen. Met wat we nu kennen als de bunsenbrander was een vrij kleurloze vlam van zeer hoge temperatuur te maken. Al eerder had Bunsen vastgesteld dat natrium- en kaliumzouten in deze vlam een typische kleur gaven. Het kleurenspectrum van wit licht na doorgang door een prisma was reeds lang bekend dankzij de onderzoeken van Newton. Vandaar dat Bunsen ook dit gekleurd licht wou analyseren op zijn eigenschap van lichtbreking door een prisma. Met behulp van een spiegel leidde hij een gekleurde lichtbundel door een spleet in de ovenwand tot op een prisma. De gebroken lichtstraal bleek slechts uit een heel smal deel van de regenboogkleuren te bestaan. Zouten van verschillende mineralen vertoonden in de bunsenbrander elk een verschillende smalle kleurenband. Dit systeem zou vrij snel een ideale gids worden om bepaalde metaalionen direct te kunnen herkennen en zelfs om nieuwe verbindingen op te sporen. De eerste vondsten waren **cesium** en **rubidium**. Rubidium betekent dieprood en cesium hemelsblauw. Door 40 ton mineraalwater uit Dürkheim droog te destilleren kon 150 kg zout worden verkregen nodig voor de verdere chemische analyse en het isoleren van zuiver rubidium.

Kirchhoff kon deze spectroscopische methode verder uitwerken dankzij een briljant idee. Als wit licht door een gas wordt geleid, zag hij dat deze straal na breking met een prisma niet meer het ganse kleurengamma vertoonde. Er verschenen donkere zones

en meer nog, deze zones stemden overeen met de lijnen van het licht dat dit gas zelf bij verhitting uitstraalde. Het bleek dat het gas de spectraallijnen van zijn 'vingerafdruk' absorbeerde waardoor er een soort negatief spectrum werd gevormd dat uit donkere banen bestond. Toen Kirchhoff nu het licht van de zon met zijn spectroscopie onderzocht, vond hij een aantal donkere banden in het spectrum. Het zonlicht moest zijn eigen atmosfeer passeren, en hij realiseerde zich dat deze banden de vingerafdrukken waren van de elementen in de gasvormige atmosfeer van de zon. Naast natrium kon hij de aanwezigheid van nog een zestal nieuwe elementen vaststellen die op aarde nog niet ontdekt waren. De wetenschap begon met het zetten van reuzenstappen naar onvermoede kennis.

### **Samenvattend:**

Deze anekdoten omvatten een 30-tal kleurvolle ontdekkingen van elementen uit de prehistorie tot aan het begin van de moderne scheikunde.

Opvallend zijn volgende feiten:

- De meeste elementen werden verkregen dankzij de behandeling met koolstof, een technisch gebeuren waarvan de chemische betekenis werd ingezien met de komst van de moderne wetenschap.
- De ionen van alkali- en aardalkalimetalen zijn niet met koolstof te reduceren en konden pas door elektrolyse worden verkregen. Hun metaaloxiden zijn dan ook lange tijd voor elementen aanzien.
- De ontdekking van de gassen zuurstof, stikstof, waterstof en chloor op het einde van de 18de eeuw bracht heel wat controversen teweeg. Het bleek niet eenvoudig om deze stoffen als elementen en bovendien als tweeatomige gassen te kunnen bestempelen.
- Met de komst van nieuwe technieken, elektrolyse en spectroscopie, gingen telkens heel wat nieuwe ontdekkingen gepaard.

### **Literatuur.**

- De publicatie over het periodiek systeem van de elementen door J.W.van Spronsen en L.Donk (VNCI) 1992.
- [www.tabelvanmendeljev.be](http://www.tabelvanmendeljev.be) en websites van de Belgische Chemische Federatie.
- C. Cobb en H. Goldwhite: 'Creations of Fire'; Plenum press, ISBN 0-306-45087-9.
- 'Les étapes de la chimie' par L.J.Olmer (presses universitaires de France – 1942; uit de reeks "Que sais-je?")
- 'A history of chemistry' door J.R.Partington; volume 3 (Macmillan 1962).
- 'La découverte des halogènes' door B.Mahieu en Br.Van Tiggelen; Chimie Nouvelle- vol 18, n°69-03/2000.
- EChO-nummers vermeld in de tekst.
- E. de Barry Barnett en C.L.Wilson: Inorganic chemistry (Longmans 1960).
- B.J.T.Dobbs: The Foundations of Newton's Alchemy (Cambridge University Press 1984; ISBN 0 521 27381 1).
- Paul Strathern: Mendelejevs Dream; een heel leuk boek in het Nederlands vertaald door Natuur en Techniek en uitgegeven door Contact 2000; ISBN 90 254 9713 6.

A. Lepoivre  
Departement scheikunde – Universiteit Antwerpen