

Discrete Mathematics for Chemistry, I: A. von Humboldt states that isomerism exists

Adalbert Kerber

Lehrstuhl II für Mathematik

Universität Bayreuth

D-95440 Bayreuth, Germany

email: kerber@uni-bayreuth.de

Abstract

The influence of discrete mathematics upon chemistry is mainly based on the *graph theoretic model of molecules*. It describes a molecule as an *interaction model*. The interacting entities are the atoms, represented by the vertices of the graph, which are colored by the atom names, and the interactions are indicated by covalent bonds, represented by the edges of the molecular graph. The origin and the success of this model are due to the fact that it solves the problem of isomerism, by way of showing the combinatorial reason for the existence of this phenomenon. Hence a few remarks concerning the history of isomerism should be in order. The intention is to proceed in the following parts of an intended series of review papers with the description of the corresponding mathematical methods that allow to deal with isomerism, and the results obtained.

1 Introduction

There are various review articles on the origin of the graph theoretic model of molecules, for example [2] and [5], and it is well known that Gay-Lussac, von Liebig and Wöhler were the first who noticed that molecules do exist which contain the same sets of atoms but have different properties. But, to begin with, it seems also to be of interest to note *who had the idea that this phenomenon should exist*.

Due to a hint of my colleague W. Gerlach, Department of Chemistry, Bayreuth, I found that O. E. von Lippmann ([4]) mentions that A. von Humboldt clearly stated the existence of such molecules, a quarter of a century before their existence was verified by Gay-Lussac, von Liebig and Wöhler, who had developed the necessary analytical methods.

It is interesting to note that Gay-Lussac was a close friend of von Humboldt, while von Liebig, a student of Gay-Lussac, was a protégé of Humboldt (other protégés of von Humboldt who became famous later on were W. Siemens (engineer), H. von Helmholtz (physicist), G. Eisenstein (mathematician), G. Meyerbeer (composer), A. von Kaulbach (painter), among many others).

Alexander von Humboldt apparently learned to know Gay-Lussac in Paris during his stay from 1804 to 1805. They wrote a joint paper on the chemical constituents of the atmosphere, published in 1805.

Later on, to be exact: on July 28 in 1823, Gay-Lussac lectured on joint results with J. von Liebig to the Academie des Sciences, the title of the lecture was "Sur l'argent et le mercure fulminant" ([3]). A. von Humboldt attended that lecture and apparently he was immediately very impressed by the young student von Liebig (1803-1873).

In 1824 von Humboldt recommended von Liebig to the Großherzog by a remarkable laudatio (see [3], p. 59) for a position as professor of chemistry at Gießen. The moment when von Liebig was accepted there, can be considered as a decisive moment in the history of German chemistry. J. von Liebig's famous book "Die Chemie in Ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie" is dedicated to von Humboldt, in a dedication of 5 pages he expresses his heartfelt thanks.

Curiously enough, apparently there was no hint found yet that Humboldt discussed the problem of isomerism (the name *isomerism* is due to Berzelius, 1830) with Gay-Lussac or Liebig explicitly.

2 Humboldt's Statement

Alexander von Humboldt (1769-1859) was a geologist, he studied in Frankfurt/Oder, Göttingen and Freiberg. Nowadays he is most famous for his geographic expeditions to South America and he is supposed to be the greatest universal genius of the 19-th century in Germany.

In 1792-1797 he organized the mining in the Fichtelgebirge, a hilly region near Bayreuth. During this period he wrote a less known book containing approximately 4000 experiments on the chemistry of life, the title of which is

Versuche über die gereizte Muskel- und Nervenfasern, nebst Vermutungen über den chemischen Prozeß in der Tier- und Pflanzenwelt.

The book was published in 1797, in Posen and Berlin, and it is one of the first books on

what is now called life sciences, or chemistry of life, for which von Liebig became very famous later on.

Humboldt *states*, in a footnote on page 128 of volume I, that substances can exist which consist of the same quantities of oxygen, hydrogen, carbon, nitrogen and metal, but which differ in infinitely many aspects:

Drei Körper *a, b* und *c* können aus *gleichen* Quantitäten Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Metall zusammengesetzt und in ihrer Natur doch unendlich *verschieden* seyn.

A few lines later he says that the analytical chemistry of his time is able to give the quantitative relations but is not able yet to check what he calls the “relative Umhüllung”, today we would say the covalent bonds:

Unsere analytische Chemie giebt über die specifiken Bestandtheile der Körper und ihre relativen Verhältnisse richtige Aufschlüsse; in den Begriffen aber, die relative Umhüllung der Elemente zu prüfen, sind wir noch weit zurück.

It is fascinating to see that a page before, i. e. on page 127 of the same volume, he even uses the word *Bindung* in order to explain what is intended by the word *Umhüllung* on page 128. The footnote on page 127 reads as follows:

Umhüllt nenne ich einen chemischen Bestandtheil eines Körpers, wenn er mit einem anderen so verbunden ist, daß jeder, (der umhüllte) durch diesen gehindert wird, die ihm isolirt zukommenden Eigenschaften zu äußern. Die Ursache dieser Hinderung liegt gewiß nur darin daß sich die Affinität der umhüllenden Substanz *α* gegen die umhüllte *β* wirksam zeigt, und daß daher, wenn *α + β* in Verhältniß zu einem dritten Körper tritt, das Spiel einer zusammengesetzten Verwandtschaft anfängt. Was ich *Umhüllung* nenne, mag sich also wohl auf den allgemeinen Begriff der *Bindung* reduciren; unsere chemischen Kenntnisse sind aber noch nicht vervollkommenet genug, um aus dem, was wir von den Affinitäten und dem Ineinanderwirken der Stoffe wissen, jene Erscheinungen erklären zu können.

In the years 1828-1830 Wöhler realized that his so-called Cyanursäure as well as von Liebig's Cyansäure (discovered in 1825) had the same atomic constituents, one carbon, one nitrogen, one oxygen and one hydrogen atom, but different properties. Then in 1830 Berzelius found that also Traubensäure and Weinsäure had different properties but the same atomic constituents, and so it was realized, that a new and important phenomenon had been discovered. An early review article on isomerism, as it was called, is [7]. It shows that even before the turn of the nineteenth century, isomerism was described even at schools in Germany.

Here is the essential part of the footnote on page 128 in its original form:

Eintheilungsgründe der Geschlechter angeben, beziehet sich auf die Idee eines umhüllenden Stoffes. Aber bei den unterirdischen Gasarten sind die Wirkungen der Umhüllung auf spezifisches Gewicht, Respiration, Brennen der Lichter u. f. f. noch weit problematischer. S. meinen Brief an Herrn Lampadius in Crell's Annalen 1795. B. 2. St. 8. S. 104. und 100. — Drei Körper *a*, *b* und *c* können aus gleichen Quantitäten Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Metall zusammengesetzt und in ihrer Natur doch unendlich verschieden seyn. In *a* kann ein Theil des Wasserstoffs frei, ein anderer den Kohlenstoff umhüllend, sich dem öhlichten Zustande nähernd, vorhanden seyn. In *b* kann ein Theil Stickstoff an den Sauerstoff als ein schwaches Salpetersaures, und dieses an das Metall gebunden seyn. In *c* bildet etwas Wasserstoff mit dem Azote vielleicht Ammoniak und das Metall ist leise oxydirt. Unsere analytische Chemie giebt über die specifiken Bestandtheile der Körper und ihre quantitativen Verhältnisse richtige Aufschlüsse; in den Kunstgriffen aber, die relative Umhüllung der Elemente zu prüfen, sind wir noch weit zurück.

And here are the footnotes of page 127:

- *) Reiner Kohlenstoff als fester Körper dargestellt, ist wahrscheinlich nicht schwarz. Crell's Annalen 1795. S. 118. Ueberhaupt glaube ich, daß keine Farbe irgend einem Elemente eigenthümlich ist. Der einfache Schwefel ist gelb, wie die Verbindung von Blei mit Wasserbleisäure. Der Sauerstoff modificirt die Farben, nur weil er das Oberflächenansehen der Körper ändert. Vielleicht könnte jeder einfache Körper jede Farbe zeigen, wenn man ihn nach allen Graden der Dichtigkeit, Dünnflüssigkeit u. s. f. erstarren lassen könnte.
- **) Umhüllt nenne ich einen chemischen Bestandtheil eines Körpers, wenn er mit einem andern so verbunden ist, daß jener, (der umhüllte) durch diesen gehindert wird, die ihm isolirt zukommenden Eigenschaften zu äussern. Die Ursache dieser Hinderung liegt gewiß nur darin, daß sich die Affinität der umhüllenden Substanz α gegen die umhüllte β wirksam zeigt, und daß daher, wenn $\alpha + \beta$ in Verhältniß zu einem dritten Körper tritt, das Spiel einer zusammengesetzten Verwandtschaft anfängt. Was ich Umhüllung nenne, mag sich also wohl auf den allgemeinen Begriff der Bindung reduciren; unsere chemischen Kenntnisse sind aber noch nicht vervollkommenet genug, um aus dem, was wir von den Affinitäten und dem Ineinanderwirken der Stoffe wissen, jene Erscheinungen erklären zu können. Auffallend z. B. ist es, daß im Spinelle 15 Theile Kiesel-erde gegen 76 Theile Thonerde dem Fossile alle Kennzeichen einer Gattung aus dem Kieselgeschlechte geben, während daß sich im Thonschiefer nur 26 Theile Thonerde gegen 46 Theile Kiesel-erde finden. So enthält der Amianth nur 0,18 Talkerde gegen 0,64 Kiesel-erde und eine Thongattung, der Chlorit 0,06 Thonerde gegen 0,59 Talkerde. Alles was die Oryktognosten der Werner'schen Schule von charakterisirenden Bestandtheilen und von dem

References

- [1] K.-R. BIERMANN. Alexander von Humboldt, aus meinem Leben (autobiographische Bekenntnisse, zusammengestellt und erläutert von K.-R. Biermann). Verlag C. H. Beck, München 1987.
- [2] N.L. BIGGS, K.E. LLOYD, AND R.J. WILSON. *Graph theory 1736-1936*. Clarendon Press, 1977.
- [3] R. BLUNCK. Justus von Liebig (die Lebensgeschichte eines Chemikers). Wilhelm Limpert-Verlag, Berlin, 1938.
- [4] E. O. VON LIPPMANN. Alexander von Humboldt als Vorläufer der Lehre von der Isomerie. *Chemiker-Zeitung*, **1**, 1-2 (1909).
- [5] D. H. ROUVRAY. The Origins of Chemical Graph Theory. In: *D. Bonchev/D. h. Rouvray (eds.): Chemical Graph Theory, 1-39*. Mathematical Chemistry Series, vol. 1, Abacus Press, 1991.
- [6] R. SCHENK. Justus von Liebig. *Deutsches Museum, Abhandlungen und Berichte*, *13. Jahrgang, Heft 2, 1941*. VDI-Verlag, 1941.
- [7] F. FINGER. Die Erklärung der Isomerie chemischer Verbindungen. Programm zu der öffentlichen Schlussfeier am Freitag den 31. Juli 1891, der Realschule zu Rappoltsweiler. Teubner, Leipzig, 1891.