

Phlogiston vs. Sauerstoff

Dorothea Golze

08.05.2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Situation der Chemie zu Beginn des 18. Jahrhunderts	1
3	Phlogistontheorie	2
3.1	Grundzüge der Theorie	2
3.2	Vertreter der Phlogistontheorie und ihre Entdeckungen	3
3.3	Stärken, Mängel und Widersprüche	3
4	Lavoisiers Oxidationstheorie	4
5	Phlogiston- und Oxidationstheorie aus der Sicht der Wissenschaftsgeschichte	4

1 Einleitung

Die Phlogistontheorie ist ein naturwissenschaftliches Konzept, das den chemischen Prozess der Verbrennung zu erklären versucht. Phlogiston ist eine hypothetische Substanz, die allen brennbaren Körpern bei der Verbrennung entweicht. Die Phlogistontheorie wurde zu Beginn des 18. Jahrhunderts ausgearbeitet und Ende des 18. Jahrhunderts durch die Oxidationstheorie Lavoisiers abgelöst.

2 Situation der Chemie zu Beginn des 18. Jahrhunderts

Zum besseren Verständnis der Veränderungen im chemischen Theoriengebäude des 18. Jahrhunderts soll kurz auf die gegebenen Voraussetzungen hingewiesen werden. Zu Beginn des 18. Jahrhunderts existierte die Chemie als eigenständiges wissenschaftliches Gebiet noch nicht. Die praktische Chemie war noch eng mit der Medizin verbunden, die theoretische Bestandteil der Physik. Erst im 18. Jh. wuchs die Chemie zu einer eigenen Disziplin heran.

Die chemischen Lehren des 17. Jahrhunderts waren geprägt durch die naturphilosophischen Anschauungen des Empedokles (485-425 v. Chr.) und Aristoteles (384-322 v. Chr.). Verbrennungsvorgänge wurden im Rahmen der Vierelementen-Lehre erklärt. Die Auffassung des Empedokles vom Wesen der Verbrennung war korpuskularer Natur. Ihm zufolge setzt der brennende Körper bei der Verbrennung Feuerteilchen frei. Aristoteles verstand hingegen die Verbrennung auf abstrakterer Ebene als Prinzipienwechsel, der zu einer anderen elementaren Zusammensetzung

der Materie führe. Auch die Alchimisten des Mittelalters entwickelten ähnliche Konzepte, um die Verbrennung zu erklären. Nach Paracelsus (1493-1541) ist die Materie aus den Elementen Schwefel, Quecksilber und Salz zusammengesetzt. Brennt ein Körper, so werden Schwefelteilchen frei.

Seit der Antike bis zum 17. Jh. verstand man demnach die Verbrennung als einen Prozess, bei dem Stoffe zerlegt und Teilchen freigesetzt werden; zurück sollte ein fixer, unverbrennbarer Stoff bleiben. Da man die Verbrennung als einen Vorgang auffasste, dessen Wesen die Zerlegung zusammengesetzter Stoffen in Elemente war, wurde die Aufklärung von Verbrennungsvorgängen zum Kernproblem chemischer Fragestellungen. Man hoffte, die Verbrennung als analytischen Prozess nutzen zu können, um den Aufbau der Materie ergründen.

3 Phlogistontheorie

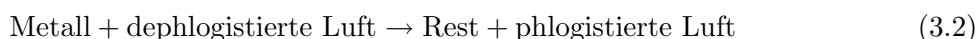
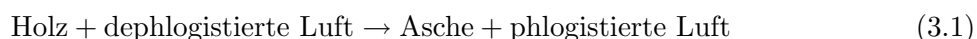
3.1 Grundzüge der Theorie

Die Phlogistontheorie wurde zu Beginn des 18. Jahrhunderts von Georg Ernst Stahl (1659-1734) ausgearbeitet. Stahl nutzte dazu die Vorarbeit von Johann Joachim Becher (1635-1682). Becher lehrte, dass anorganischen Stoffe aus drei Erden (verglasbare, brennbare, mercurialische Erde) bestünden. Metalle und andere entzündbare Stoffe enthielten brennbare Erde, die beim Verbrennen entweiche und auch Ursache der Verbrennung sei.

Anstelle der brennbaren Erde trat in Stahls Theorie das Phlogiston. Nach Stahls Auffassungen ist Phlogiston ein Stoff, den alle brennbaren Substanzen enthalten. Ein Körper kann nur verbrennen, wenn er Phlogiston enthält. Beim Verbrennen entweicht dieser Stoff und wird von der Luft aufgenommen. Entweichen Phlogistonkorpuskel, setzen sie andere Korpuskel beim Zusammenstoß in eine Drehbewegung, sodass sich die Stoffe erhitzen und schließlich eine Flamme hervorgerufen wird.

Wie man beobachtete, erloschen brennende Körper in geschlossenen Gefäßen nach einiger Zeit (z.B. Kerze unter Glasglocke). Daraus folgerte man, dass die Luft nur im begrenzten Maße Phlogiston aufnehmen kann. Ist die Luft mit Phlogiston gesättigt, so kann kein weiteres Phlogiston entweichen und die Flamme erlischt. Die phlogistongesättigte Luft wurde als phlogistierte Luft bezeichnet. Beim Erhitzen von Quecksilberpräzipitat (Quecksilberoxid) stellte man fest, dass neben dem reinen Metall ein Gas entstand, das Verbrennungsvorgänge förderte. Die Chemiker des 18. Jahrhunderts kamen zu dem Schluss, dass dieses Gas besonders viel Phlogiston aufnehmen könne und nannten es folglich dephlogistierte Luft. Die normale Luft besteht nach dieser Annahme aus einem Anteil dephlogistierter Luft und einem nicht weiter charakterisierbaren, „verschmutzten“ Anteil.

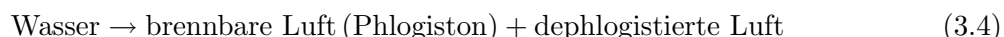
Stahl begrenzte seine Theorie nicht nur auf Verbrennungsvorgänge (Gl. 3.1 und Gl. 3.2), sondern beschrieb auch den umgekehrten Prozess (Reduktion) mithilfe der Phlogistontheorie. Reduziert man ein Erz mit Holzkohle (Gl. 3.3), so verbindet sich das Erz, das ein reiner Grundstoff ist, mit dem Phlogiston, das der Hauptbestandteil der Holzkohle ist. Das entstandene Metall ist ein Grundstoff-Phlogiston-Gemisch. Außerdem entsteht ein Gas, das als gebundene Luft bezeichnet wurde.



Stahl erkannte nicht nur, dass Verbrennung und Reduktion wechselseitige Prozesse sind, er begriff auch das Atmen und Rosten als analoge Vorgänge der Verbrennung. Wenn ein Lebewesen atmet oder ein Gegenstand rostet, wird ebenfalls Phlogiston frei.

Im Rahmen der experimentellen Bestätigung der Phlogistontheorie wurde aus Wasser ein Gas dargestellt, das man aufgrund seiner leichten Entzündbarkeit als brennbare Luft bezeichnete

(Gl. 3.4). Um dieses konzeptionell widersprüchliche Faktum in die Phlogistontheorie integrieren zu können, modifizierte man die Theorie. Brennbare Luft wurde mit Phlogiston gleichgesetzt.



Diese gewissermaßen letzte Version der Phlogistontheorie wurde bis Ende des 18. Jahrhunderts von einer Mehrzahl der Chemiker vertreten.

3.2 Vertreter der Phlogistontheorie und ihre Entdeckungen

Viele Chemiker waren auf dem Gebiet der Phlogistontheorie tätig. Ihre Bemühungen galten dem Sammeln experimenteller Fakten, die die Phlogistontheorie stützen sollten. Im Folgenden sollen die wichtigsten Persönlichkeiten genannt werden.

Joseph Black (1728-1799) gelang die Darstellung gebundener Luft (Kohlenstoffdioxid), indem er Magnesiumcarbonat mit Säure behandelte. Er stellte fest, dass dieses Gas bei der Atmung, Gärung und bei der Verbrennung von Holzkohle entsteht und die Flamme erstickt.

Joseph Priestley (1733-1804) stellte als Erster dephlogistierte Luft (Sauerstoff) durch Erhitzen von Quecksilberpräzipitat dar. Ebenso gehen auf ihn die Priestley-Versuche zurück. Er beobachtete, dass Mäuse in einem geschlossenen Gefäß nach gewisser Zeit sterben, sich diese Zeitspanne jedoch verlängert, wenn das Gefäß mit dephlogistierter statt normaler Luft gefüllt ist.

Henry Cavendish (1731-1810) untersuchte ebenfalls die Eigenschaften von gebundener Luft. Weiterhin gelang ihm die Darstellung von brennbarer Luft (Wasserstoff) durch Umsetzung von Eisen mit Säure. Cavendish zeigte außerdem, dass Wasser entsteht, wenn man ein Gemisch aus brennbarer Luft und dephlogistierter Luft entzündet. Ebenso wie Priestley war er bis an sein Lebensende überzeugter Phlogistiker, während viele andere Chemiker bereits zur Theorie Lavoisiers übergetreten waren.

3.3 Stärken, Mängel und Widersprüche

Das Neue an der Phlogistontheorie Stahls war, dass das „Brennen“ als chemischer Prozess zwischen zwei materiell verschiedenen Substanzen begriffen wurde, bei dem sowohl die eine als auch die andere Substanz chemisch verändert wird. Die Substanz A gibt das Phlogiston ab, Substanz B nimmt es auf (Verbrennung). Andererseits kann Substanz B das aufgenommene Phlogiston wieder an Substanz A abgeben (Reduktion). Stahl entdeckte die wechselseitige Bedingtheit der Verbrennungs- und Reduktionsprozesse. Zum ersten Male in der Geschichte der Chemie waren damit Verbrennung und Reduktion als zusammenhängende, umkehrbare Prozesse erkannt worden, wobei mithilfe des Phlogistons der notwendige innere Zusammenhang aufgezeigt wurde. Damit waren die Phlogistiker gegenüber früheren Erklärungen, die das Brennen als Eigenschaft der Stoffe beschrieben, einen gewaltigen Schritt vorangekommen; denn ihre Erklärungen drangen in das Wesen des Verbrennungsvorganges ein.

Gleichzeitig wurde es durch die Phlogistontheorie möglich, eine Gliederung innerhalb der Vielzahl der chemischen Stoffe und deren Veränderungen zu erreichen, eine Systematisierung, die sich nicht auf äußere Merkmale und Eigenschaften stützte, sondern sich aufgrund allgemeingültiger innerer Zusammenhänge ergab. So ließen sich das Atmen und Rosten ebenfalls mithilfe der Phlogistontheorie erklären.

Die rein qualitative Arbeitsweise und die Vernachlässigung der gasförmigen Reaktionsprodukte musste im Laufe der Entwicklung zu immer offensichtlicheren Widersprüchen führen. So konnte man nicht erklären, warum die Masse eines verbrannten Metalls größer ist als seine ursprüngliche Masse, obgleich es Phlogiston abgegeben haben sollte. Die Phlogistiker versuchten diesen Widerspruch zu beheben, indem sie dem Phlogiston eine negative Masse zuwiesen. Verbrannte man jedoch Holz, so war das Verbrennungsprodukt leichter als das Edukt, sodass das Konzept der negativen Masse des Phlogistons an dieser Stelle nicht aufging. Eine weitere Unzulänglichkeit der Theorie war, dass der Reduktionsvorgang nicht in seiner Gesamtheit erfasst wurde; Holzkohle war quasi das einzig mögliche Reduktionsmittel.

Diese Mängel und Widersprüche in Stahls Theorie, zu denen auch das Unvermögen gehörte, das Phlogiston isoliert darzustellen, wurden von den Chemikern des 18. Jahrhunderts immer deutlicher bemerkt. Durch das Bemühen des Phlogistons habhaft zu werden, durch quantitative Untersuchungen, durch Berücksichtigung der gasförmigen Reaktionsprodukte und die Entdeckung des Sauerstoffs wurden von den in 3.2 genannten Naturforscher viele neue Tatsachen entdeckt, die man nur mit komplizierten Zusatzhypothesen der Stahlschen Phlogistontheorie unterordnen konnte. Sie lieferten das Material, mit dessen Hilfe Lavoisier die Phlogistontheorie zu Fall bringen sollte.

4 Lavoisiers Oxidationstheorie

Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) wird zu Recht als Vater der modernen Chemie bezeichnet. Er entwickelte im Zeitraum von 1772-1785 die Oxidationstheorie, die (erweitert) bis heute Bestand hat.

Auf Lavoisier geht die Einführung quantitativer Untersuchungen zurück. Er führte Reaktionen in abgeschlossenen Gefäßen durch, bestimmte die Gesamtmasse vor und nach der Reaktion und stellte fest, dass diese konstant blieb. Daraufhin formulierte er das „Prinzip von der Erhaltung der Masse“. Ausgehend von diesem Prinzip benannte er die dephlogistierte Luft in Sauerstoff um und erklärte die Massezunahme bei der Verbrennung eines Metalls durch die Aufnahme von Sauerstoff. Den Masseverlust bei der Verbrennung von Holz begründete er mit der Entstehung von sauerstoffhaltigen, gasförmigen Reaktionsprodukten mit entsprechendem Gewicht. Den Reaktionsgleichungen aus 3.1 sind in der folgenden Tabelle die lavoisierschen Annahmen antithetisch gegenübergestellt.

Phlogistontheorie	Oxidationstheorie
Holz + dephlogistierte Luft → Asche + phlogistierte Luft	$C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O$
Metall + dephlogistierte Luft → Rest + phlogistierte Luft	$2 Mg + O_2 \rightarrow 2 MgO$
Erz + Holzkohle (Phlogiston) → Metall + gebundene Luft	$2 Fe_2O_3 + 3 C \rightarrow 4 Fe + 3 CO_2$
Wasser → brennbare Luft (Phlogiston) + dephlogistierte Luft	$2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$

Nach Lavoisiers Theorie wird ein Metall bei der Verbrennung oxidiert, d.h. es nimmt Sauerstoff auf. Im Gegensatz zur Phlogistontheorie ist das Metall nicht ein Gemisch, sondern ein Reinstoff. Bei der Reduktion eines Erzes/Metalloxides wird der Sauerstoff auf das Reduktionsmittel übertragen und das reine Metall erhalten.

Lavoisier entwickelte nicht nur die Oxidationstheorie, sondern er revidierte auch den aristotelischen Elementbegriff. Er definierte den Begriff „Element“ im heutigen Sinne und entdeckte 33 der heute bekannten Elemente. Zudem erkannte er aufgrund seiner quantitativen Untersuchungen, dass die Reaktionspartner in bestimmten Mengenverhältnissen (stöchiometrisch) miteinander reagieren. Basierend auf diesen Beobachtungen konnte er auch die prozentuale Zusammensetzung von Verbindungen angeben. Außerdem entwickelte er eine einheitliche Nomenklatur zur Benennung chemischer Verbindungen.

5 Phlogiston- und Oxidationstheorie aus der Sicht der Wissenschaftsgeschichte

Trotz offensichtlicher Widersprüche war die Phlogistontheorie rund 100 Jahre populär. Für diese Popularität lassen sich verschiedene Gründe finden. Die Phlogistontheorie lieferte eine ausreichende Erklärung für Verbrennungsvorgänge und band eine Vielzahl von chemischen Reaktionen in ein einheitliches Konzept ein. Zudem vereinte sie Vorstellungen antiker Denker, d.h. die Idee, dass bei der Verbrennung etwas frei wird. Die Integration der Ideen dieser Autoritäten förderten die Akzeptanz dieser Theorie. Die Phlogistontheorie erklärte auch anschaulich wie und warum

etwas verbrennt. Ein Überschuss ein Phlogiston stellte den Grund für das Einsetzen des Verbrennungsvoganges dar. Gründe für die Reaktion mancher Stoffe mit Sauerstoff konnten dagegen erst Theorien späterer Jahrhunderte liefern.

Stellt man vergleichende Betrachtungen zwischen Phlogiston- und Oxidationstheorie an, so kommt man rasch zu der Einsicht, dass sich diese invers verhalten. Nach der lavoisierschen Theorie wird bei der Verbrennung etwas aufgenommen statt abgegeben; das Metall ist nicht ein Gemisch, sondern ein Element; das Verbrennungsprodukt ist ein aus Elementen zusammengesetzter Stoff und kein Grundstoff.

Nun könnte man zu dem Schluss kommen, dass die Chemiker des 18. Jahrhunderts von zwei denkbaren Möglichkeiten gerade die falsche gewählt hätten und die Phlogistontheorie ein Hemmschuh für die Entwicklung der Chemie gewesen sei. An dieser Stelle ist es wichtig, naturwissenschaftliche Entwicklung nicht losgelöst vom Zeitgeschehen zu bewerten. Die Phlogistontheorie war die erste wissenschaftliche chemische Theorie. Sie erhob die Chemie zur Wissenschaft und grenzte die Chemie von der Alchimie ab. Weiterhin bot sie eine Arbeitsbasis für die Naturforscher des 18. Jahrhunderts und motivierte diese zu Experimenten. Hermann Kopp (1817-1893), einer der bedeutendsten Chemiehistoriker des 19. Jahrhunderts, bringt die Fruchtbarkeit der Phlogistontheorie in seinem 1843 erschienenen Werk „Geschichte der Chemie“ folgendermaßen zum Ausdruck:

„Jede Theorie fördert die Wissenschaft, wenn sie, dem Zustand der Erkenntnisse ihrer Zeit genügend, den Anlass zu verbesserter Erkenntniß in sich trägt. [...] Weit entfernt also, daß die Phlogistontheorie als eine Verirrung zu beklagen wäre, ist sie vielmehr als nothwendige Basis der richtigern Ansicht unsers Zeitalters anzuerkennen; ebenso wie auch unsere jetzigen Theorien in der Chemie nicht unabänderlich dastehen, sondern nur zu dem Ende aufgestellt und vertheidigt werden, um sich später durch noch richtigere, durch noch umfassendere Theorien ersetzen zu lassen.“

Basierend auf diesen Überlegungen kann man die Phlogistontheorie als Baustein im sich wandelnden Theoriengebäude der Chemie betrachten.