

Phlogistontheorie

Naturwissenschaft für Querdenker

Vortrag am 23.05.2013

Claire Wulf und Toshiki Ishii

Vor der Phlogistontheorie

Elementetheorie im antiken Griechenland

Es gab verschiedene Vorstellungen, was das Hauptelement ist, aus dem die Erde besteht:

- THALES von Milet: Wasser ist der Urstoff, da überall Wasser ist. Auch der Himmel besteht aus Wasser, da er blau ist und sich in Regen verwandeln kann.
- ANAXIMENES aus Milet: Luft ist der Urstoff. Im Zentrum der Welt – der Erde – wird er so stark komprimiert, dass er flüssiges Wasser und feste Erde bildet.
- HERAKLIT: Feuer ist der Urstoff, da Feuer für Wandlung steht und die ganze Welt sich stets wandelt.

EMPEKOKLES (495–435 v. Chr.) postulierte: Die Erde besteht aus den vier Elementen Feuer, Wasser, Luft und Erde. Er hatte auch die Vorstellung von der Unveränderlichkeit der Elemente, die bis heute erhalten ist. Den Elementen wurden verschiedene Eigenschaften zugesprochen:

- Luft: flexibel, veränderlich
- Erde: starr, beständig
- Wasser: nachgiebig, sanft, weich
- Feuer: ehrgeizig, zielstrebig

Alle Gegenstände wurden zu dieser Zeit als Verbindung der vier Elemente angesehen. So bestand in den Augen der Philosophen eine Feder hauptsächlich aus Luft und Steine hauptsächlich aus Erde (Quarz mit einem Hauch Wasser, Pyrit mit einem Hauch Feuer).

PLATON führte außerdem das Konzept des allumfassenden Äthers ein, der die Quintessenz aller Elemente darstellen sollte, ARISTOTELES sprach den Elementen Eigenschaften zu. Die Theorie war so populär, dass sie noch im 15. Jh. von PARACELTUS erweitert wurde. Auch das Konzept des Äthers überlebte bis EINSTEIN es im 20. Jh. widerlegte.

Konzepte, die mit den Elementen assoziiert wurden

Element	4. Jh. v. Chr. PLATON Körper	3. Jh. v. Chr. ARISTOTELES Eigenschaft	15. Jh. PARACELTUS Elementarwesen	Himmelsrichtung	Erzengel	Temperament
Feuer	Tetraeder	heiß + trocken	Salamander	Süden	Michael	cholertisch
Luft	Oktaeder	heiß + feucht	Sylphen	Osten	Raphael	sanguinisch
Wasser	Ikosaeder	kalt + feucht	Undinen	Westen	Gabriel	melancholisch
Erde	Würfel	kalt + trocken	Gnome	Norden	Uriel	phlegmatisch

Stand im späten 17. Jahrhundert

Zu Beginn des 17. Jahrhunderts existierte die Chemie als Naturwissenschaft noch nicht. Das heutige Gebiet der Chemie wurde von der Alchimie, teilweise auch von der Physik, Pharmakologie und Medizin aufgespannt. Die Alchimie übernahm die von EMPEDOKLES (495–435 a.C.) postulierten Elemente sowie die ihnen von ARISTOTELES (384–428 a.C.) zugeordneten Eigenschaften und fasste sie zu den Antagonismen „Wasser – Feuer“, „Erde – Himmel“, „warm – kalt“ und „feucht – trocken“ zusammen. Eines der Ziele der Alchimie war die Transmutation eines unedlen Stoffes (in der Regel Blei) zu einem edlen Metall (Gold oder Silber), ein Vorgang mit dem gleichzeitig auch eine Läuterung des Alchimisten einhergehen sollte. Um die Transmutation durchzuführen musste der Alchimist nach gängiger Meinung die oben genannten Antagonismen sowie die Gegensätze „Körper – Geist“, „Mikrokosmos – Makrokosmos“ und „Schwefel – Quecksilber“ in Einklang bringen. Hierzu war neben der alchimistischen Theorie (die nach heutiger Sicht eher als Religion zu bezeichnen ist) auch eine praktische Komponente erforderlich. Der praktische Aspekt der alchimistischen Arbeit bildete später eine wichtige Grundlage für naturwissenschaftliche Untersuchungen.

Entstehung und Stärken der Theorie

1667: Johann Joachim BECHER – Einteilung der erdigen Stoffe in:

- *terra fluida* (merkuralische Erde) verleiht Eigenschaften des Metalls und der Flüssigkeiten (Quecksilber)
- *terra pinguis* (fettige Erde) verleiht Brennbarkeit und Öligkeit (Schwefel)
- *terra lapidea* (glasartige Erde) verleiht Schmelzbarkeit (Salz)

Um 1700: Georg Ernst STAHL – Ersetzung von *terra pinguis* durch Phlogiston. Dieses

- ist in allen brennbaren Stoffen enthalten.
- wird bei Verbrennung frei.
- ist das zentrale Element.

Erklärung von Oxidation und Reduktion

Verneinung der gängigen Elementvorstellung – alle Stoffe enthalten mehr/weniger Phlogiston:

- phlogistonreich: Kohle, Schwefel, Phosphor (verbrennen nahezu vollständig)
- mäßig phlogistonhaltig: Zink, Magnesium (hinterlassen Rückstände)
- phlogistonarm: Kupfer, Silber (reagieren kaum, hinterlassen große Rückstände)
- ohne Phlogiston: Gold, „Metallkalke“ (etwa Fe_2O_3 , CaCO_3), Asche

Übertragung von Phlogiston (entspricht heutigem Redox-Begriff) möglich

- Eisen ist brennbar, gibt bei Verbrennung Phlogiston ab und wird zu Eisenkalk (=Eisenoxid, Rost).
- „Wiederbelebung“ mit Phlogiston möglich: heiße Kohle gibt Phlogiston an Eisenkalk ab.

Rolle der Luft

- Luft kann Phlogiston aufnehmen, jedoch nur im begrenztem Maße
→ in geschlossenem Gefäß kommt jede Verbrennung irgendwann zum Erliegen
- „phlogistierte Luft“ (mit Phlogiston gesättigte Luft) unterhält Verbrennung nicht
- „dephlogistierte Luft“ unterhält Verbrennung
- gewöhnliche Luft als Mischform betrachtet

Erklärung von Fotosynthese, Atmung, Gärung

- Pflanzen fixieren Phlogiston
- Tieren geben Phlogiston bei Atmung ab (sterben in phlogistongesättigter Umgebung)
- Gärung erfolgt mit Abgabe von Phlogiston

Erklärung von Säuren und Basen

- phlogistonreiche Stoffe sind sauer (Verbrennungsgase von Kohle, Schwefel. . .)
- phlogistonarme Stoffe sind basisch („Metallkalke“ wie CaCO_3 , MgO)
- Vereinigung ergibt neutrale Stoffe

Verschiedene Auffassungen zu Naturerscheinungen

	Feuer	Phlogiston	Wasser	Heiße Luft	Phlogistisierte Luft	Inflammable Luft	Luftsäure	Metall	Metallkalk
Achard	Freye Feuermaterie	Ein besonderer Stoff	÷	Mit Feuermaterie verbundenes Wasser	÷	Elementarluft, Brennbares und Säure	Elementarluft und eine besondere Säure	Metallische Erde und Phlogiston	Metallische Erde
Cavendish	Freye Feuermaterie	Ein besonderer Stoff	Reine und inflammable Luft	entbranntes Wasser	Salpetersäure mit Phlogiston	÷	÷	Metallische Erde und Phlogiston	Metallische Erde mit Wasser
Gren	Freye Wärme und Lichtmaterie	Gebundene Wärme und Lichtmaterie	÷	Wärmematerie und Wasser	Reine Luft mit Phlogiston	Wärmestoff, Wasser, Brennstoff, Säure (Vitriol-, Salz- oder Pflanzensäure)	Eine eigene phlogistisierte Säure	Metallische Erde und Phlogiston	Metallische Erde
Priestley	Freye Feuermaterie	Elementarstoff	Elementarstoff	÷	Reine Luft und Brennbares	Phlogiston an eine feine Erde gebunden	Modifizierte Vitriol- und Salpetersäure	Metall-Erde und inflammable Luft	Metallische Erde
Scheele	Phlogiston und Feuerluft	Elementarstoff	Elementarstoff	Reine Luft und Brennbares	Abänderung der Salpetersäure	÷	÷	Metall-Erde und Phlogiston	Metallische Erde und Wasser
Volta	Freye Wärmematerie	Gebundene Wärme mit Luftsäure	Elementarstoff	Mit Brennbarem übersättigte Luftsäure	÷	Brennbare und Lebensluft	÷	Metallische Erde	÷
Lavoisier	Freye Feuermaterie	÷	Dephlogistierte und inflammable Luft	Feuermaterie und Sauerstoff	Durch Feuermaterie veränderte Salpetersäure	÷	Sauerstoff und Kohlenstoff	einfacher Stoff	Metall und Sauerstoff
heute	÷	÷	H_2O	O_2	N_2	H_2	CO_2	Elemente	M_xO_y

Nach P. Köthner: „Aus der Chemie des Ungreifbaren.“ Verlag von A.W.Zickfeldt, Osterwieck Harz 1906.
gefunden unter <http://de.wikipedia.org/wiki/Phlogiston>, abgerufen am 20.05.2013
leicht modifiziert

Diskussion: Fortschritte der Phlogistontheorie

- Die Theorie traf erstmals Vorhersagen und wurde so falsifizierbar. Sie konnte im Experiment an der Realität scheitern. → erste wissenschaftliche Theorie der Verbrennungsvorgänge und Säure-Base-Reaktionen
- Bruch mit der antiken Vier-Elemente-Theorie, die keinerlei *a priori*-Aussagen ermöglichte.
- Eine einfache Klassifizierung von Stoffen war möglich.
- Phlogiston wurde der Theorie zufolge bei Verbrennungsvorgängen erhalten, es geschah kein „magisches“ Verschwinden und Entstehen mehr.
- Ansätze, die anorganische Materie erklären, wurden auch auf Vorgänge in Lebewesen anwendbar und angewandt.

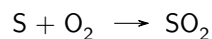
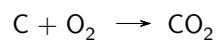
Schwächen und Widerlegung der Theorie

Diskussion: Schwächen und Merkwürdigkeiten

- Warum verbrennen sowohl Kohle als auch Schwefel vollständig, haben aber komplett unterschiedliche Eigenschaften, (Farbe, Konsistenz, Geruch der Verbrennungsgase)? Kann Phlogiston situationsabhängige Eigenschaften haben?
- Wie sind brennbare Gase erklärbar? Kann Phlogiston selbst verbrennen?
- Es gibt mehrere Stoffe (Gold, Silber, Asche, Wasser), die sich nicht verbrennen lassen. Bestehen alle aus Nicht-Phlogiston mit wiederum „erdigen Eigenschaften“?
- Hätte PRIESTLEY nicht merken müssen, dass das Volumen in seinem Gefäß mit dem verbrennenden Sauerstoff abnimmt? Und das obwohl Phlogiston in die Luft übergeht?

Phlogiston mit positiver Masse

Schwefel und Kohle verbrennen ohne Rückstände zu Gasen:



Hier entsteht der Eindruck, dass die Stoffe „verschwinden“.

Holz und Pflanzenreste hinterlassen beim Verbrennen Rückstände, die leichter als das ursprüngliche Material sind, sodass der Eindruck entsteht, dass die Stoffe nur teilweise verschwinden.

Erklärung beider Phänomene durch die Phlogistontheorie: Phlogiston entweicht – je weniger Rückstand übrig bleibt, desto mehr Phlogiston war im ursprünglichen Stoff enthalten.

Konzept der Verbrennung: Bei einer Verbrennung findet eine Spaltung der Stoffe in Phlogiston und Nicht-Phlogiston statt.

Phlogiston mit negativer Masse?

Bei Verbrennungen von Metallen stellt man fest, dass die Verbrennungs„rückstände“ schwerer sind als der ursprüngliche Stoff. Hier müsste Phlogiston eine negative Masse aufweisen, was im Widerspruch zur positiven Masse in anderen Fällen steht.

Die Massenzunahme konnte anfangs durch schlampiges Experimentieren (etwa Verspritzen des Stoffes bei hohen Temperaturen) überdeckt werden. Man konzentrierte sich auf die gefälligen Ergebnisse und ignorierte anderslautende (richtige) Ergebnisse. Als der Fehler offensichtlich wurde, wichen Befürworter der Theorie auf ein Postulat aus: „Entscheidend ist nicht die Masse, sondern die Dichte.“ Da diese bei Metalloxiden höher ist als bei den Metallen selbst, schien die Theorie gerettet. Dem Postulat fehlte jedoch eine Grundlage, was bei jüngeren Wissenschaftlern zu Unmut führte.

Lavoisiers Oxidationstheorie

Erklärung: Es muss etwas dazukommen, damit die Masse zunimmt.

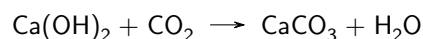
Konzept der Verbrennung: Bei der Verbrennung findet eine Verbindung von dem verbrennenden Stoff und Sauerstoff statt.

Um dieses Konzept zu verifizieren, musste die Existenz von Sauerstoff bewiesen werden. Außerdem musste gezeigt werden, dass die Verbrennungsgase von Kohle und Schwefel schwerer sind als die verbrannten Stoffe ursprünglich waren.

Diamantversuch

Vorbetrachtungen

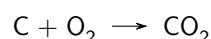
Um entstehendes CO₂ nachweisen zu können, ist es ganz nützlich zu wissen, dass es von Kalkwasser absorbiert wird:



Um herauszufinden, wie viel CO₂ hinzugekommen ist, muss das Kalkwasser vorher und nachher gewogen werden.

Versuchsaufbau

Unter einer Glasglocke, die mit einem Gefäß mit Kalkwasser verbunden ist, befindet sich auf einer Erhöhung ein Diamant. Mit einer Linsenkonstruktion wird der Diamant (reiner Kohlenstoff) verbrannt.



Dadurch, dass CO₂ entsteht und im Kalkwasser gebunden wird, entsteht unter der Glasglocke ein Unterdruck. Nach dem Strohhalmprinzip wird Kalkwasser aus dem Gefäß unter die Glasglocke gesaugt. Nachdem etwa 20% des Volumens der Glasglocke mit Kalkwasser gefüllt ist, hört der Diamant auf zu brennen. Der Sauerstoff in der Luft ist aufgebraucht.

Vergleicht man die Massen der eingesetzten Stoffe, so erhält man folgende Ungleichung:

$$m_{vorher}(\text{Kalkwasser}) + m_{vorher}(\text{Diamant}) < m_{nachher}(\text{Kalkwasser mit CO}_2) + m_{nachher}(\text{Diamant})$$

Dieser Versuch wurde einmal im Vakuum und einmal in durch Gärung gewonnenem CO₂ durchgeführt. Beide Male gelang es nicht, den Diamanten zu entzünden.

Interpretation

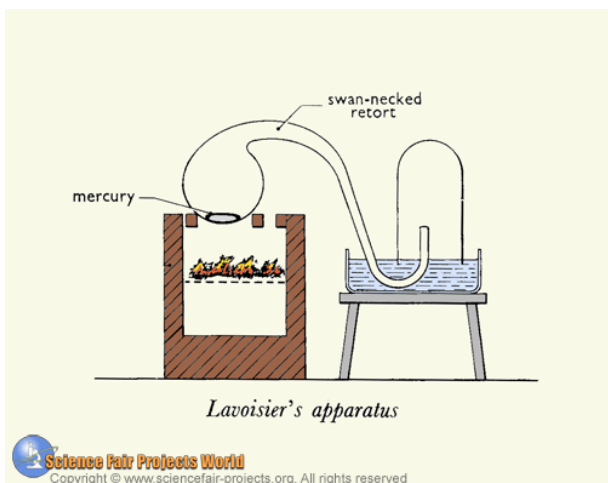
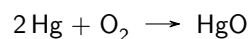
Bei der Verbrennung von Kohlenstoff entsteht durch Verbindung mit Sauerstoff das Gas Kohlendioxid. Nur etwa 20 % der Luft bestehen aus Sauerstoff. Der andere Teil besteht aus einem Stoff, der bei der Verbrennung nicht reagiert, dem Stickstoff. Außerdem ist in der Luft zu einem geringen Teil auch CO₂ enthalten. Luft hat also mehrere Komponenten.

Auch in der Atemluft von Lebewesen konnte LAVOISIER CO₂ nachweisen. Daraus schloss er, dass wir in unserem Körper kohlenstoffhaltige Stoffe verbrennen, die wir über unsere Nahrung aufnehmen. Dazu nehmen wir kontinuierlich über unsere Atmung Sauerstoff auf. Auch dies erklärt, warum eine Maus nur einen bestimmten Zeitraum in einem geschlossenen Gefäß überleben kann – nach einer Weile ist der Sauerstoff aufgebraucht und die Maus kann nicht mehr atmen.

Darstellung und Zersetzung von Quecksilberoxid

Ein weiterer Schritt zur Bestätigung der Oxidationstheorie war die Darstellung von dem vermuteten Gas Sauerstoff. (Eine eindeutige Darstellung von Phlogiston war bisher nie gelungen.)

LAVOISIER wurde durch einen Versuch von Joseph PRIESTLEY inspiriert. Diesem war es gelungen, aus Quecksilberoxid Sauerstoff herzustellen, indem er es stark erhitze. PRIESTLEY erkannte, dass das entstehende Gas Verbrennungen förderte. Er folgerte daraus, dass es sich um dephlogistierte Luft handeln müsse, die besonders viel Phlogiston aufnehmen kann. LAVOISIER änderte den Versuch ab, um die Existenz des Sauerstoffs zu beweisen. Dazu oxidierte er in der nebenstehenden Apparatur Quecksilber nach



<http://www.sciencefair-projects.org/images-sciencefair/chemistry/chemistry14.gif>

Der Sauerstoffverbrauch führte zu einer Volumenabnahme im Reaktionsgefäß, was wiederum unter der verbundenen Glasglocke einen Unterdruck erzeugte. Wasser wurde unter die Glasglocke gesaugt. Beim Wiegen stellte Lavoisier fest, dass die Masse des entstandenen Salzes höher war als die des eingesetzten Quecksilbers.

An dieser Stelle hätte ein Unterstützer der Phlogistontheorie folgende Reaktion erwartet:



wobei P hier für die Phlogiston-Komponente des Quecksilbers und N für die Nicht-Phlogiston-Komponente des Quecksilbers stehe.

Durch das Entweichen von Phlogiston hätte der Druck steigen und das Volumenabnahme des Wassers unter der Glasglocke abnehmen müssen. Zudem hätte die Masse des entstandenen Nicht-Phlogistons geringer als die der Phlogistonverbindung sein müssen. Im Experiment wurde jedoch in beiden Fällen das Gegenteil beobachtet.

Diskussion: Verteidigung der Phlogistontheorie

- Es gibt mehrere Modifikationen von Phlogiston (Kohle, Schwefel, Öle, Gase, ...).
- Das Säure-Base-Konzept der Phlogistontheorie ist einfacher zu verstehen. LAVOISIERS Theorie vom säurebildenden Sauerstoff erklärt nicht, warum das Gas Chlorwasserstoff HCl eine Säure (Salzsäure) ist oder warum Metalloxide M_xO_y basisch reagieren. (Aber auch die Phlogistontheorie war nicht perfekt und hätte nicht erklären können, warum das feste Oxid des Phosphors P_4O_{10} sauer oder das Gas Ammoniak NH_3 basisch ist.)
- Die Theorie konnte sich trotz ihrer geringeren Anschaulichkeit gegen die romantischere und eingängigere Vier-Elemente-Theorie durchsetzen.

Chemie nach der Widerlegung der Phlogistontheorie

Die Phlogistontheorie hatte zuvor mit der aristotelischen Elementetheorie mehr oder weniger koexistiert. Die Experimente zum Beweis der Oxidationstheorie lieferten jedoch Ergebnisse, die dieser Elementetheorie endgültig widersprachen. Zum Beispiel wurde gezeigt, dass Luft nicht aus dem Element Luft besteht, sondern ein Gemisch aus mehreren Gasen ist (O_2 , N_2 , CO_2). Außerdem führte LAVOISIER Experimente durch, die bewiesen, dass Wasser ein Oxid des Wasserstoffes (und damit kein Element, sondern eine Verbindung) ist. Auch die Erde, so vermutete man, besteht aus einer Kombination von verschiedenen Stoffen. Die Natur des Feuers konnte dagegen noch nicht erklärt werden.

Elemente mussten anders definiert werden. Dazu griff man die Elementtheorie von Robert BOYLE auf: „Elemente sind Reinstoffe, die nicht weiter zerlegt werden können.“ Mit dieser Definition, die zwar nicht in ihrer Formulierung, wohl aber in ihrer Aussagekraft mit dem heutigen Stand übereinstimmt, konnte auch eine Liste der damals bekannten Elemente erstellt werden.

Auch das Konzept der chemischen Reaktion änderte sich infolge des neuen Elementebegriffs: Die chemische Reaktion wurde nun nicht mehr als eine Verwandlung der aristotelischen Elemente gesehen (Erde \rightarrow Luft, Luft \rightarrow Wasser, Wasser \rightarrow Erde), sondern als Neukombination der in den Verbindungen enthaltenen Elemente ($C + O_2 \rightarrow CO_2$).

Quellen

- <http://de.wikipedia.org/wiki/Phlogiston>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Phlogiston>
- <http://www.seilnacht.com/chemiker/chelav.html>
- http://de.wikipedia.org/wiki/Antoine_Laurent_de_Lavoisier
- <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/332700/Antoine-Laurent-Lavoisier#toc218477>