

## 11. ROBERT BOYLE – Vater der experimentellen Chemie

---

Auf dem Grabstein des englischen Wissenschaftlers ROBERT BOYLE (vgl. Abb. 11.1) soll neben dem Namen und den Lebensdaten 25.01.1627 und 30.12.1691 [1] gestanden haben: „Vater der Chemie und Onkel des Earl of Cork“ [2]. Einer der „Väter der Chemie“ ist er sicherlich, wenn man folgende drei Aspekte des vielfältigen Wirkens von BOYLE berücksichtigt:

1. Er hat die Probierkunst der Alchemie überwunden und das *theoriegeleitete Experimentieren* zur Verifizierung von Hypothesen für die Chemie und die Naturwissenschaften begründet.
2. Neben vielen anderen Untersuchungen erkannte er die *Luft als Substanz* und konnte das Gasgesetz zum Zusammenhang von Volumen und Druck experimentell ableiten. Außerdem verglich er *Verbrennungsvorgänge und Atmung* – leider ohne den Sauerstoff zu finden.
3. Er definierte einen ersten *Element- und Verbindungsbegriff* und begann damit, diese Begriffe mit einer spezifischen *Korpuskulartheorie* zu verknüpfen.

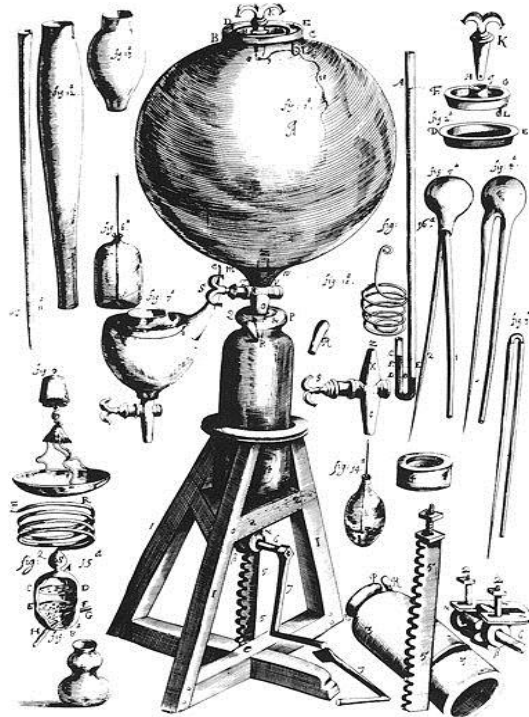
### 11.1 Das theoriegeleitete Experimentieren

Die Alchemisten waren davon überzeugt, dass sich Stoffe durch bestimmte Manipulationen ineinander umwandeln lassen, dass aus unedlen Metallen Gold herzustellen sei. Man probierte also durch Erhitzen oder durch Behandeln mit allen möglichen Substanzen, Gold für die Fürsten in Europa zu schaffen – beispielsweise hielt AUGUST DER STARKE als Kurfürst von Sachsen am Ende des 17. Jahrhunderts noch den Alchemisten BÖTTGER gefangen, um „Gold zu machen“, der mit seiner Probierkunst auch erfolgreich war – und das Porzellan erfand. Im Jahre 1710 konnte daraufhin die Meißener Porzellanmanufaktur begründet werden [3].

BOYLE kannte sowohl die Probierversuche der Alchemisten als auch das systematische Experimentieren des Physikers GALILEI, das er in Florenz bezüglich der empirischen Ableitung des Fallgesetzes studieren konnte. Seitdem ging es ihm darum, „das Probieren theoriegeleitet zu betreiben, es damit zum Experimentieren zu entwickeln und umgekehrt die theoretischen Behauptungen der Kontrolle einer systematischen Empirie zu unterwerfen“ [4]. Er folgte damit dem im Jahr 1620 von ROGER BACON begründeten Empirismus, der die induktive Methode beinhaltete, also den Schluss von Einzelbeobachtungen auf eine im Experiment zu prüfende Hypothese. Insbesondere hielt er „misslungene Experimente für besonders lehrreich und legte das Experimentieren als einen dynamischen Lernprozess an“ [4].



**Abb. 11.1:** Robert Boyle (1627 – 1691) [2]



**Abb. 11.2:** Boyles Luftpumpe [2]

Im letzten Zitat spiegelt sich die lernpsychologische Forderung wieder, das naturwissenschaftliche Denken nicht allein durch Beobachten von Naturphänomenen zu entwickeln und diese Beobachtungen theoretisch spekulativ zu deuten, wie es die griechischen Philosophen Jahrhunderte lang getan hatten. Durch eine Hypothese geleitet sind in einem Laboratorium geeignete Experimente zu entwickeln und mit ihnen Hypothesen zu prüfen. In seinem bekannten Werk „The Sceptical Chemist“ von 1661 beschrieb BOYLE diese Auffassungen.

Die Notwendigkeit, in den Naturwissenschaften experimentelle Vorlesungen und studentische Praktika in Laboratorien oder Schülerversuche an Schulen zu realisieren, lässt sich ebenfalls aus den Überlegungen von BOYLE ableiten. Es sei jedoch angemerkt, dass das grundlegende Experimentieren im makroskopischen Bereich der Substanzen, wie es BOYLE vertreten hat, nicht zum modernen „submikroskopischen Chemieverständnis“ führte. Dazu hat es später der Philosophie der Atome, Moleküle und Ionen als Bausteine aller Materie bedurft.

## 11.2 Das Druck-Volumen-Gesetz der Gase

BOYLE konnte seine Überzeugungen bereits im ersten großen Forschungsgebiet der Natur der Gase anwenden und systematische Messungen an Volumina, Drucken und Temperaturen von Gasportionen realisieren. Er kannte die Diskussionen des GALILEI und TORRICELLI um den „Horror vacui“, um die Existenz eines materiefreien Raumes, eines Vakuums (vgl. auch Kap. 2

und Abb. 2.1 in diesem Buch). TORRICELLI hatte ein 1 m langes, einseitig geschlossenes Glasrohr mit flüssigem Quecksilber gefüllt und in einer Wanne unter Quecksilber geöffnet. Er beobachtete an mehreren unterschiedlichen Ausführungen des Experiments immer dasselbe Absinken des Quecksilberspiegels auf etwa 76 cm und deutete es im Jahr 1644 mit dem Druck der circa 20 km hohen Luftsäule über der Erdoberfläche. Nach der Forderung seines Kollegen PASCAL, das Experiment auf einem Berg auszuführen, konnte er zeigen, dass der Luftdruck mit der Höhe des Berges abnimmt – das erste Barometer war erfunden worden! Im Gefolge dieser sensationellen Entdeckung baute GUERICKE kräftige Luftpumpen und führte sein spektakuläres Experiment der Magdeburger Halbkugeln durch: jeweils acht Pferde auf jeder Seite vermochten eine aus zwei Halbkugeln bestehende, evakuierte Kugel kaum auseinander zu reißen, der äußere Luftdruck hielt sie zusammen [5].

BOYLE hatte von dem Spektakel erfahren, ließ solche Luftpumpen bauen (vgl. Abb. 11.2) und realisierte die Idee für folgendes Experiment (vgl. V11.1 und Bild): Ein einseitig verschlossenes Glasrohr wird mit Wasser gefüllt, umgekehrt in eine zur Hälfte mit Wasser gefüllte Glaswanne gestellt und wenig Luft über die Sperrflüssigkeit in das Glasrohr hinein gelassen. „Bringt man dann das Ganze unter eine Glocke, aus der man Luft herausaugt, dann sinkt die Flüssigkeit im Rohr, weil die eingeschlossene Luft, ihrer Spannkraft folgend, sich ausdehnt“ [1].

Des Weiteren gibt BOYLE in ein „als U-Rohr gebogenes Glasrohr mit ungleich langen parallelen Schenkeln“ [1] soviel Quecksilber, dass die U-Rohr-Biegung gefüllt ist und es auf beiden Seiten gleich hoch steht. Um die Dichte von Quecksilber im Vergleich von Wasser abzuschätzen, füllt er Wasser in den langen Schenkel ein und misst das Ansteigen der Quecksilbersäule auf der anderen Seite. Nach Abgießen des Wassers füllt er Quecksilber ein, bis die Quecksilberhöhe auf der anderen Seite derselben des Vorversuchs entspricht. Die Längen der Flüssigkeitssäulen stehen im Verhältnis der Dichten: da die Wassersäule eine etwa 13-fache Länge aufweist, muss auch die Dichte des Quecksilbers etwa 13 mal größer sein. BOYLE fand den Messwert  $\sigma = 13,76 \text{ g/ccm}$  [1], der heutige Literaturwert lautet  $\sigma = 13,54 \text{ g/ccm}$ .

Jetzt kommt im Jahr 1654 seine entscheidende Idee. Er spürt, dass je höher man das Quecksilber in den langen Schenkel des U-Rohrs einfüllt, desto stärker das Luftvolumen auf der anderen Seite zusammengepresst wird (vgl. V11.2 und Bild): Experimentelle Messreihen zur Hypothese „je größer der Druck, desto kleiner das Volumen“ führten ihn zur Überzeugung, dass Produkte von Volumina und entsprechenden Drücken konstante Werte ergeben. Dazu ist der Gleichstand beider Metallsäulen des U-Rohrs als gegenwärtiger Luftdruck zu berücksichtigen und bei Normaldruck mit 760 torr zu verrechnen (die Einheit torr ist zu Ehren von TORRICELLI vereinbart worden, der normale Luftdruck beträgt  $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$  oder  $760 \text{ mm Hg-Säule}$ ).

Alle höheren Drücke entsprechen größeren Werten: eine 10 cm oder 100 mm höhere Metallsäule im langen Schenkel des U-Rohrs entspricht dann dem Druck von 860 torr (vgl. auch V11.2). Trägt man einige Messwerte in ein Druck-Volumen-Diagramm ein, so ergibt sich der Kurvenverlauf einer Hyperbel (vgl. V11.2 und Diagramm), mathematisch wird dieses Gesetz als  $p \cdot V = \text{const.}$  oder als  $p_1 \cdot V_1 = p_0 \cdot V_0$  formuliert.

Der französische Physiker MARIOTTE hatte später „mit derselben Apparatur das Gesetz noch einmal abgeleitet und gab dabei die Konstanz der Temperatur als Gültigkeitsbedingung an“ [4]. Somit lautet das Boyle-Mariottesche Gesetz endgültig: „Bei konstanter Temperatur sind die Produkte aus Druck und Volumen einer bestimmten Gasportion konstante Werte“.

Erst 1807 formulierte GAY-LUSSAC das Temperatur-Volumen-Gesetz (vgl. V11.3 und Bild): „Bei konstantem Druck ist das Volumen  $V$  einer Gasportion proportional der Absoluten Temperatur  $T$  (gemessen in K)“. Mathematisch formuliert lautet es:  $V/T = \text{const}$  oder  $V_1 / T_1 = V_0 / T_0$ . Beide Gasgesetze wurden später zur Allgemeinen Gasgleichung  $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$  vereinigt.

### 11.3 Luft, Verbrennung und Atmung

„Zur Zeit Boyles begegnete die Oxidation den Chemikern in zwei verschiedenen Gestalten, die anscheinend nichts miteinander zu tun hatten: der unauffälligen ‚Verkalkung‘ der Metalle [heute: Bildung der Metalloxide] und der auffälligen Verbrennung von Substanzen mit offener Flamme. Die Einsicht in die wesentliche Identität dieser beiden sinnlich so verschiedenen Vorgänge war der Engpass, den die Chemie für den Fortschritt zu einer wohlfundierten Wissenschaft überwinden musste; es war die Leistung der Phlogistontheorie, diese Einsicht (wenn auch noch falsch begründet) ausgesprochen zu haben“ [4].

Seit seiner Experimente mit den Luftpumpen wurde BOYLE die Rolle der Luft bei vielen chemischen Vorgängen immer bewusster. Zusammen mit seinem Kollegen HOOKE beobachtete er das Ausgehen einer brennenden Kerze unter Luftabschluss und ebenfalls das Verenden von Mäusen unter Luftmangel. Beide folgerten aus solchen Beobachtungen, dass die Luft in irgendeiner Weise entscheidend für Verbrennung und Atmung ist. Obwohl sie sogar beobachten konnten, dass nur ein Fünftel des Luftvolumens für Verbrennung und Atmung verantwortlich sind, sahen sie weder die Luft als Reaktionspartner noch die Luft als Gasgemisch, in dem nur ein Fünftel eines spezifischen Gases reagierte. „Boyle folgte, die Luft könne nur auf instrumentelle Art mitwirken, etwa durch den Abtransport entweichender Stoffteilchen oder Unterhaltung der Flamme. Obwohl Boyle zwischen 1660 und 1674 immer wieder zu dieser Problematik experimentierte, gelangte er nicht zu einer zufriedenstellenden Lösung“ [4].

Auch zur Frage der „Verkalkung“ von Metallen und der diesbezüglichen Massenzunahme experimentierte BOYLE immer wieder und „verkalkte im Feuer alle erreichbaren Metalle. Dabei wog er zwar jeweils das unverkalkte Metall und den daraus entstandenen Kalk, aber offenbar nicht das gesamte geschlossene Reaktionssystem vor und nach der Verkalkung“ [4]. JANSEN zitiert dazu folgende übersetzte Labornotiz von BOYLE: „Das Metall wurde eineinviertel Stunden im geschmolzenen Zustand gehalten. Da ich das Glas nicht länger gefährden wollte, wurde es vom Feuer genommen, und als es kalt war, das verschlossene Ende abgebrochen; aber ehe ich den Boden herausschneiden ließ wurden der Metallklumpen und der gebildete Kalk [das Metalloxid] zusammen auf derselben Waage gewogen, und wir fanden, dass sich das Gewicht um dreiundzwanzig Gran [ca. 1,48 g] erhöht hatte“ [6].

Anstatt die im Reaktionsgefäß befindliche – durch ihn ja bekannte – Luft zu berücksichtigen und etwa den Druckunterschied im Gefäß „vor und nach dem Verkalken“ zu beachten, argumentierte BOYLE mit den „Feuerteilchen, die von außen durch die Gefäßwände eindringen, sich an das Metall anlagern und so die beobachtete Gewichtszunahme hervorrufen. Mit diesem Gedanken wurde die Einsicht in die Rolle der Luft als chemischer Reaktionspartner für längere Zeit blockiert“ [4]. Es blieb LAVOISIER mehr als einhundert Jahre später vorbehalten, die Rolle des Sauerstoffs bei Verbrennungsreaktionen zu klären und die Oxidationstheorie zu entwerfen.

Heute können wir Lernenden mit unseren Mitteln die entscheidenden Experimente viel deutlicher demonstrieren. So ist mit dem Erhitzen eines Bauschs grau-glänzender Eisenwolle an der Balkenwaage leicht die Massenzunahme durch den Anteil an Sauerstoff zu zeigen, der bei der Reaktion zu festem, schwarzen Eisenoxid gebunden wird (vgl. V11.4 und Bild). Das Erhitzen des Eisenwollebausches im geschlossenen Reagenzglas ist unmittelbar danach zu demonstrieren (vgl. V11.5), um den Blick auf das Gesetz der Erhaltung der Masse bei chemischen Reaktionen zu lenken. Es muss klar gestellt werden, dass nur mit geschlossenen Apparaturen dieses Gesetz im Experiment gezeigt werden kann – bei der offenen Versuchsanordnung (V11.4) gilt es auch, nur experimentell ist es nicht erkennbar. Schließt man zusätzlich in einem weiteren Experiment die Eisenwolle in eine Kolbenproberapparatur ein, dann ist sogar der Volumenanteil des Sauerstoffs von etwa 20 Vol % in der Luft nachzuweisen. Solch eine Apparatur stand BOYLE und LAVOISIER leider nicht zur Verfügung – sie wären früher auf die heutige Interpretation der Verbrennungsreaktion gestoßen.

Um die Rolle des Sauerstoffs bei der Verbrennung von Kohlenstoff und des „Verschwindens“ der Kohle bei Verbrennungen zu verstehen, wurde von FRIEDRICH und OETKEN der „Boyle-Versuch“ in geschlossener Glasapparatur auf diesem Weg vorgeschlagen [7]:

Einige Körner Aktivkohle werden in einen mit Sauerstoff gespülten Rundkolben gegeben, der verschlossene Kolben wird gewogen. Durch Erhitzen mit dem Brenner sind die Kohlekörner zu entzünden, beim Schwenken im Glaskolben verglühen sie und reagieren dann ohne jeden Rückstand. Das nachfolgende Wiegen des abgekühlten geschlossenen Kolbens zeigt Massenkonzanz, ein Kalkwasser-Test des farblosen Gasgemischs im Kolben zeigt die Anwesenheit von Kohlenstoffdioxid an (vgl. V11.6). Der Laie erwartet nach dem „Verschwinden der Kohlekörner“ natürlich eine geringere Masse als zuvor – durch die erstaunliche Beobachtung der Massenkonzanz ist die mitgewogene Luft in die Betrachtung einzubeziehen, die Kohle-Sauerstoff-Reaktion und das Entstehen von Kohlenstoffdioxid gleicher Masse in den Blick zu nehmen. Steht das Daltonsche Atommodell zur Verfügung, kann die Reaktion durch die Umgruppierung der C-Atome und O<sub>2</sub>-Moleküle zu CO<sub>2</sub>-Molekülen interpretiert werden (vgl. Bild zur Modellvorstellung bei V11.6).

#### 11.4 Elementbegriff und Korpuskulartheorie

Zu Lebzeiten von BOYLE galt immer noch die aristotelische Theorie der „vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde“ – ergänzt durch die Theorie der „drei Prinzipien Salz, Schwefel und Quecksilber“ von PARACELSUS [3]. In seinem Werk „Der Skeptische Chemiker“ stellt BOYLE beide Elementtheorien in Frage und entwirft Gedanken zur später zutreffenden Theorie, die von der prinzipiellen Zerlegung der Verbindungen in ihre Elemente ausgeht.

Er wendet sich zunächst gegen die „große Kraft des Feuers als Analysator“ [1] und damit gegen die Probierversuche der Alchemisten, die eine neue Substanz immer erst einmal dem Kohlefeuer aussetzten, um ihre Eigenschaften zu beschreiben. Er erkannte vielmehr, dass das Feuer „die Teilchen der Materie in lebhaftige Bewegung bringt und sie zu neuen Mischungen zusammentreten lässt“ [1]. Dieser Mischungsgedanke bringt BOYLE zu der Erkenntnis, dass Elemente etwas „Ungemischtes“ sein sollten, dass Elemente „gewisse ursprüngliche und einfache oder vollkommen ungemischte Körper sind – sie sind die Bestandteile, aus welchen alle sogenannten vollkommen gemischten Körper direkt zusammengesetzt sind und in welche sie letztthin zerlegt werden. Als unmittelbares Ziel der Chemie stellt BOYLE die Aufgabe heraus, die Stoffe unter dem leitenden Gesichtspunkt zu untersuchen, welche von ihnen Elemente und welche Verbindungen sind. Als einziges Kriterium der Elementarität galt ihm die chemische Einfachheit – die Unmöglichkeit, ein Element mit chemischen Verfahren weiter zu zerlegen“ [1].

In diesem Zusammenhang prägte BOYLE auch den Terminus „Analytische Chemie“: Er sah keinen Grund, die Anzahl der Elemente auf drei oder vier zu beschränken [4] – auch keinen Grund, von allen Substanzen den Aufbau aus den „vier Elementen Wasser, Luft, Erde und Feuer“

anzunehmen. Für ihn sind Gold und Silber Elemente: „Aus einigen Körpern können nicht vier Elemente extrahiert werden, zum Beispiel wurde bislang aus Gold nicht ein einziges derselben extrahiert. Dasselbe gilt für Silber, calcinierten Kalk und verschiedene andere Festkörper, deren Reduktion in vier Substanzen nicht gelungen ist“ [8]. Weil Gold und Silber nicht in weitere andere Stoffe zerlegt werden konnten, waren sie für BOYLE offenbar Elemente – allerdings auch „calciniertes Kalk“: Calciumoxid! LAVOISIER zerlegte später das rote Pulver Quecksilberoxid experimentell in die Stoffe Quecksilber und Sauerstoff und versuchte, auch diese zu zerlegen – da es nicht gelang, waren sie deshalb für ihn elementare Stoffe.

**Korpuskulartheorie.** Schließlich dachte BOYLE auch über die Frage nach, in welcher Weise Materie aus kleinsten Bausteinen zusammengesetzt sein könne. Bereits die Messungen zum Zusammenhang von Druck und Volumen bei eingeschlossenen Luftportionen führten ihn zu kleinsten Teilchen der Materie: „Die experimentell nachgewiesenen Phänomene der Elastizität und Kompressibilität der Luft sprachen jedenfalls für den korpuskularen Aufbau der Materie, wie diese Korpuskeln auch immer beschaffen sein mochten“ [4].

In Bezug auf die Umwandlung von Ausgangsstoffen zu neuen Stoffen dachte BOYLE an „kleinste unveränderliche Teilchen, die miteinander rein mechanisch zu ‚primären Konkretionen‘ verkettet sein sollten. Die chemischen Stoffumwandlungen erfolgen nach Ansicht Boyles durch Aggregation oder Trennung der beteiligten primären Konkretionen. Diese treten nicht beliebig zusammen, sondern in bestimmten Texturen, die sich auf der nächsthöheren Ebene des Stoffaufbaus wiederum zu Strukturen verknüpfen können. Es wäre sicher überzeichnet, wollte man Boyles Korpuskularlehre eine naturwissenschaftliche Theorie nennen – es wurde aber die qualitative Gestuftheit des Materieaufbaus denkmöglich, und die chemische Begriffsbildung wurde von der unbegrenzten Teilbarkeit der stofflichen Materie abgekoppelt. Die primären Konkretionen bildeten die Grenze, bis zu der das Sezierschmelzglas der chemischen Analyse reichte“ [4]. Bezieht man die „primären Konkretionen“ auf Atome und deren „Aggregation“ auf den Aufbau von Molekülen, dann ist man nicht weit entfernt vom einfachen Atommodell, das erst mehr als einhundert Jahre nach BOYLE von seinem englischen Kollegen DALTON entworfen wurde und die submikroskopische Betrachtungsweise für das Chemieverständnis in den Vordergrund rückte.

## 11.5 Chemiedidaktische Relevanz

Die Gase spielen in der naturwissenschaftlichen Bildung unserer Schülerinnen und Schüler eine erhebliche Rolle, da sie im Alltag nicht als Substanz wahrgenommen werden. Auch in den Anfangsklassen im Fach Chemie bleibt die Rolle der Luft lange Zeit ein Geheimnis – die

Jugendlichen äußern viele Präkonzepte [9] und sind durch guten Chemieunterricht über mehrere Wochen behutsam zu wissenschaftlichen Vorstellungen zu führen. Es soll vor allem gezeigt werden, dass Luft ein Gasgemisch ist und die Bestandteile der Luft Reinstoffe sind, die messbare Eigenschaften wie Dichte, Schmelz- oder Siedetemperatur besitzen. Falls Flüssigstickstoff zur Verfügung steht, ist Stickstoff besonders anschaulich als Substanz zu zeigen, falls Trockeneis erhältlich ist, kann Kohlenstoffdioxid sogar als Feststoff demonstriert werden.

**Gasgesetze.** Da die Jugendlichen aus ihrem Alltag das Zusammendrücken von Luft durch das Aufpumpen von Fahrradreifen und oftmals auch durch Druckmessungen an Autoreifen kennen, sollte davon ausgehend im Unterricht das Druck-Volumen-Gesetz von BOYLE-MARIOTTE vermittelt werden. Insbesondere sind dazu der normale Luftdruck und die entsprechenden Maßeinheiten „atm“ oder „torr“ zu veranschaulichen:  $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$ . Dazu erscheint es günstig, den Luftdruck durch das Bild des TORRICELLI-Versuchs zu erläutern (siehe Kap. 2).

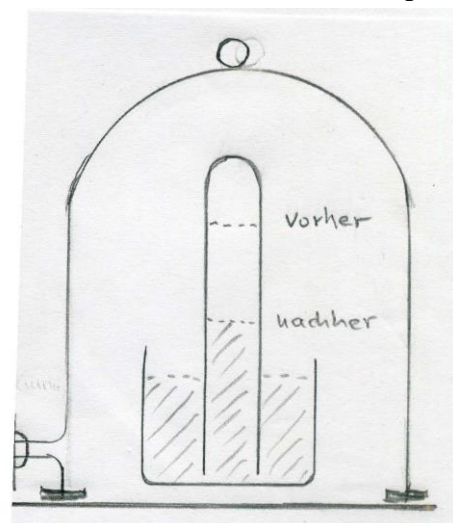
Die Druckmessung an Autoreifen zeigt eine Besonderheit: Man misst beispielsweise den Druck  $p = 2,5 \text{ atü}$  – und berücksichtigt damit nicht den normalen Luftdruck, die Einheit „atü“ zeigt mit dem Wert 2,5 atü den Überdruck über dem Luftdruck an und es gilt:  $2,5 \text{ atü} = 3,5 \text{ atm}$ .

Da das Temperatur-Volumen-Gesetz von GUY-LUSSAC ebenfalls wichtige Aussagen zum Volumen einer Gasportion macht, sollte auch dieser Zusammenhang erschlossen werden.

### V11.1: Luftvolumina bei verschiedenen Drücken

Eine spezielle Gasportion kann durch die Masse oder das Volumen gekennzeichnet werden – allerdings ist das Volumen nicht wie die Masse ein konstanter Messwert, sondern vom äußeren Luftdruck abhängig. Bereits mit einem Kolbenprober ist leicht zu zeigen, dass beim Zusammendrücken einer Luftportion von 100 mL auf 50 mL ein erheblicher Druck zu verspüren ist. Wird der Druck weggenommen, nimmt die Portion – bei einem dicht geschliffenen Kolbenprober oder bei einer guten Gasspritze – wieder das Volumen von 100 mL an. Der folgende Versuch zeigt diesen Zusammenhang auf spektakuläre Weise qualitativ, wie ihn bereits BOYLE im 17. Jahrhundert entworfen hat.

**Durchführung.** a) Eine Vakuumkammer ist vorzubereiten (Bild). Ein mit Wasser gefülltes Reagenzglas wird verschlossen und in einem halb mit Wasser gefüllten Becherglas unter der Wasseroberfläche geöffnet.





Es wird so angehoben, dass einige mL Luft eindringen können. Diese Anordnung wird unter die Glaskuppel der Vakuumkammer gestellt, mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe ein Unterdruck erzeugt. Der normale Luftdruck ist danach durch Öffnen des Ventils wieder herzustellen. b) Ein schwach aufgeblasener Luftballon wird ebenfalls in die Vakuumkammer gegeben und bei Unterdruck und Normaldruck beobachtet.

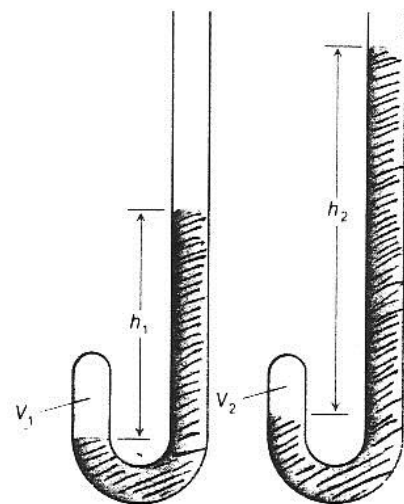
**Beobachtung.** Der Wasserspiegel sinkt im Reagenzglas, bei Normaldruck steigt er wieder auf die ursprüngliche Höhe. Der Luftballon bläht sich zu doppelter Größe auf, verkleinert sich bei Normaldruck wieder auf die ursprüngliche Größe.

**Auswertung.** Beim Absaugen von Luft verkleinert sich der Druck, weil die kleinere Zahl von Luft-Teilchen eine kleinere Anzahl von Zusammenstößen mit allen Oberflächen verursacht. Dadurch vergrößert sich das Volumen der Luftportion im Reagenzglas wie auch im Luftballon – bei Normdruck nehmen die Luftportionen wieder Ursprungsvolumina an.

### V11.2: Das Druck-Volumen-Gesetz (BOYLE-MARIOTTE 1654)

Luftvolumina verändern sich durch verschiedene Drücke nicht beliebig, sondern einer Gesetzmäßigkeit folgend. Um sie zu finden, werden die historischen Experimente unter Verwendung von Quecksilber im U-Rohr reflektiert.

**Durchführung.** Man schloss ein bestimmtes Luftvolumen mit Quecksilber so in ein U-Rohr mit unterschiedlich langen Schenkeln ein (Bild), dass die Metallsäule auf beiden Seiten gleich hoch steht und bestimmte das Volumen bei normalem Luftdruck. Jetzt wurde die Höhe der Metallsäule im langen Schenkel durch Hinzugießen von weiterem Quecksilber schrittweise vergrößert, die neuen Volumina jeweils abgelesen.

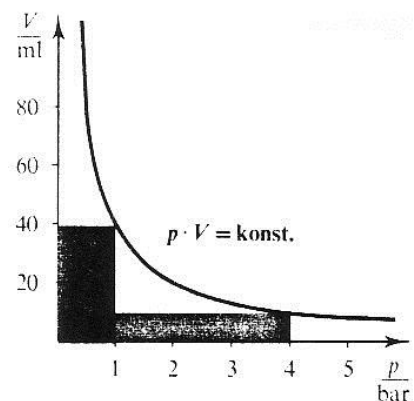


**Beobachtung und Messwerte.** Das Luftvolumen verkleinerte sich mit steigendem Druck des Quecksilbers:

<b>p (torr)</b>	760	860	960
<b>V (mL)</b>	20	17,8	15,8
<b>p · V</b>	15200	15200	15200

Bei konstanter Temperatur ergibt sich mit den Produkten aus Druck und Volumen eine Hyperbel (Graphik). Es gilt:

$$p \cdot V = \text{konst.} \quad \text{oder} \quad P_1 \cdot V_1 = p_0 \cdot V_0$$



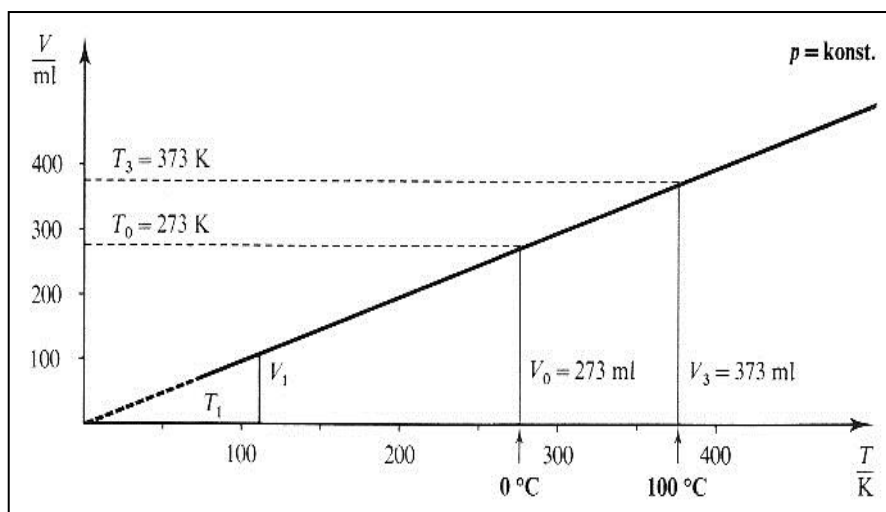
### V11.3: Das Temperatur-Volumen-Gesetz (GUY-LUSSAC 1802)

Es kann zunächst qualitativ gezeigt werden, dass bei einem mit 50 mL Luft gefüllten Kolbenprober der Kolben aus der Hülse heraus wandert, wenn er mit der nicht leuchtenden Brennerflamme kurz erwärmt wird: das Luftvolumen vergrößert sich, weil die Luft-Teilchen sich schneller bewegen und durch die Aufschlagsrate bei höherer Energie den Kolben verschieben. Zur quantitativen Auswertung sind Volumina bei bestimmten Temperaturen zu messen.

**Durchführung.** Es werden drei große mit Wasser gefüllte Bechergläser bereitgestellt, in die ein Kolbenprober mit dem Ventil so hinein passt, dass die Hälfte des Kolbenprober-Volumens von Wasser umgeben ist. Das Wasser des ersten Glases wird mit viel Eis versetzt bis es die Gefrier-temperatur anzeigt, das Wasser des zweiten Glases auf 50 °C erhitzt, das des dritten Glases auf Siedetemperatur. Ein Kolbenprober wird mit etwa 30 mL Luft gefüllt und mit dem Ventil in das eiskalte Wasser getaucht, das Volumen durch Hinausblasen von wenig Luft auf  $V = 27,3$  mL eingestellt (siehe Bild,  $V_0$  bei 0 °C). Dieser Kolbenprober wird in das warme Wasser getaucht, schließlich in das siedende Wasser. Die Volumina sind jeweils nach kurzer Zeit genau abzulesen.

**Beobachtung.** Der Kolben bewegt sich aus der Hülse heraus, das Ausgangsvolumen wird im zweiten Glas auf  $V = 32,3$  mL vergrößert, im dritten Glas auf  $V = 37,3$  mL.

**Auswertung.** Man trägt die Messwerte in ein Diagramm ein (siehe Bild) – und stellt fest, dass sie auf einer Geraden liegen: offenbar vergrößert sich das Volumen proportional zur Temperatur. Verlängert man die entstandene Gerade rückwärtig, so erhält man im Schnittpunkt mit der Abszisse den **absoluten Nullpunkt** der Temperatur  $t = -273,15$  °C. Lord KELVIN zu Ehren wurde die neue Temperaturskala mit  $T = 0$  K (**Kelvin**) beginnend definiert und neu festgelegt:  $1\text{ K} = 1\text{ °C}$ . Mit absoluten Temperaturen und auf der Grundlage des mathematischen Strahlensatzes leitet sich die folgende Temperatur-Volumen-Beziehung ab:



$$V_1 / T_1 = V_0 / T_0$$

Ein Volumen  $V$  bei der Temperatur  $T$  (angeben in K!) errechnet sich auch ausgehend vom Normvolumen  $V_0$  bei 273 K:

$$V = V_0 \cdot T / 273\text{ K}$$

Beide Gasgesetze lassen sich zusammenfassen:

$$p_1 \cdot V_1 / T_1 = p_2 \cdot V_2 / T_2$$

#### V11.4: Metall-Sauerstoff-Reaktionen – mit der Waage beobachtet

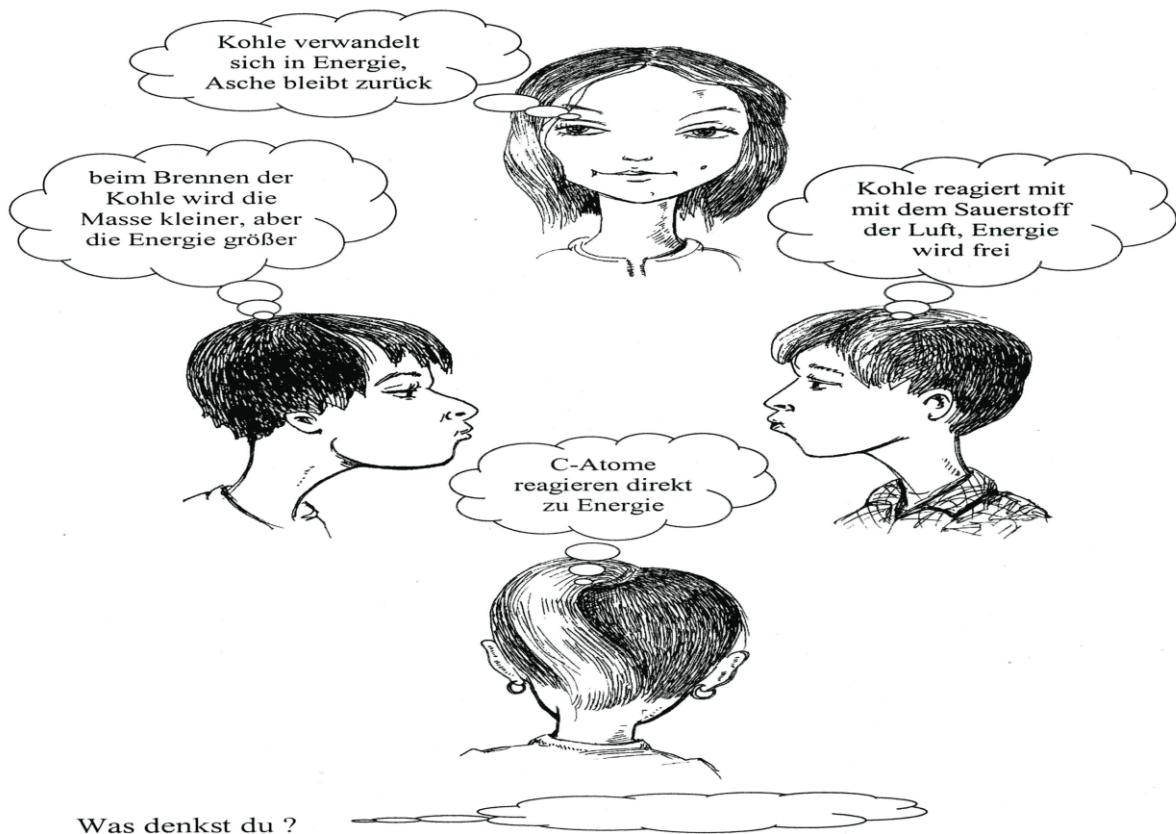
Um sowohl die Luft und andere Gase als Substanzen mit konkreten Eigenschaften zu verstehen als auch Luft bzw. Sauerstoff als Reaktionspartner bei Verbrennungen zu erarbeiten, sind überzeugende Experimente durchzuführen – ein abstraktes Berichten zur Beteiligung des Sauerstoffs bei Verbrennungen oder Reaktionssymbole allein wären nie ausreichend [9]!

Die Experimente sind im Unterrichtsgespräch so auszuwerten, dass die Lernenden einen „Conceptual Change“ [9] von der Vernichtungsvorstellung zur Oxidationstheorie leisten können – und nicht beim BOYLE'schen Modell von der „Anlagerung von Feuerteilchen“ oder bei Phlogistontheorie-ähnlichen Vorstellungen verbleiben. Insbesondere beim Grillen mit Holzkohle wird im Alltag nicht von der Kohle-Sauerstoff-Reaktion gesprochen, sondern davon, dass „die Kohle verbrannt ist, dass sie nachher weg ist“ [9].

Die konstruktivistische Lerntheorie zeigt, dass der Konzeptwechsel von Lernenden nicht in wenigen Unterrichtsstunden erreicht wird, sondern Monate oder Jahre beansprucht. Der Einsatz von „Concept Cartoons“ (vgl. Abb. 10.3) ist zur Diagnose von vorhandenen Vorstellungen zu Beginn einer Thematik geeignet, aber auch zusammenfassend am Schluss [10].

---

##### 8.1 Woher kommt die Energie beim Brennen von Kohle?



**Abb. 11.3:** Concept Cartoon zu Schülervorstellungen hinsichtlich der Kohle-Verbrennung [10]

Bevor die Kohle-Sauerstoff-Reaktion im überzeugenden Experiment gezeigt werden soll, sind Metall-Sauerstoff-Reaktionen von Vorteil, weil man die festen Ausgangsstoffe und festen Reaktionsprodukte sehen kann. Insbesondere besitzen die Lernenden meist die Überzeugung, dass ein glimmender Eisenwollebausch leichter wird – und sind überrascht, dass das Gegenteil der Fall ist: ein kognitiver Konflikt entsteht [10], der eine besonders motivierende Ausgangslage für den Unterricht schafft. Bei der Interpretation sprechen die Jugendlichen gern davon, dass „das grau-glänzende Eisen schwarz wird, dass es zu schwarzem Eisen wird“. Hier ist bei der Auswertung darauf zu achten, dass es kein schwarzes Eisen gibt, sondern die schwarze Substanz als eine Eisen-Sauerstoff-Verbindung mit dem Namen Eisenoxid verstanden wird.

**Durchführung.** a) An einer Balkenwaage wird ein faustgroßes Eisenwolleknäuel austariert. Es wird mit der entleuchteten Brennerflamme entzündet und beobachtet (vgl. Bild).

b) Ein Porzellantiegel wird mit einer Rolle von 20 cm Magnesiumband versehen, mit dem Tiegeldeckel bedeckt und gewogen. Im Tondreieck hängend wird der Tiegel mit der rauschenden Brennerflamme stark erhitzt, der Tiegeldeckel ist ab und zu anzuheben (der Deckel soll das Entweichen des weißen Rauchs bei der Verbrennung verhindern, das Anheben die Luftzufuhr ermöglichen). Der Tiegel samt Deckel wird nach dem Abkühlen wieder gewogen.

**Beobachtung.** a) Der Bausch von grau-glänzender Eisenwolle glimmt nach Entzünden selbstständig weiter, er senkt sich nach unten, das Reaktionsprodukt ist schwarz (Bild [12]).



b) Das Magnesium brennt nach Entzündung selbstständig weiter, der Porzellantiegel samt dem Reaktionsprodukt hat eine größere Masse als

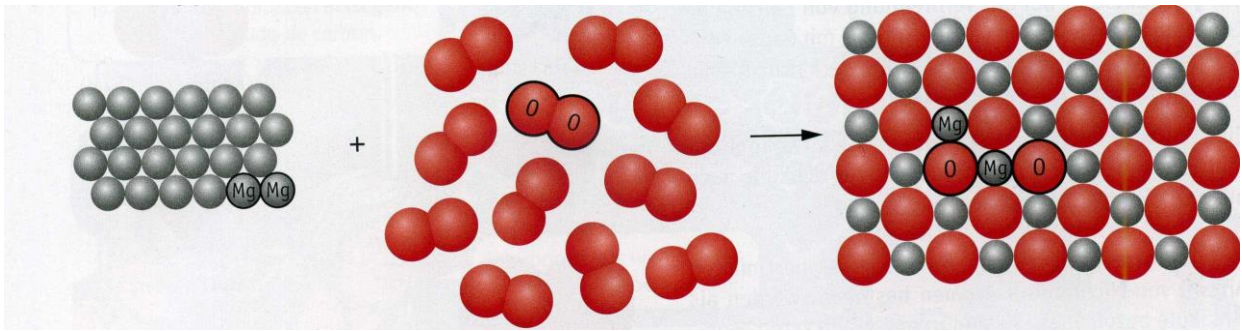
zuvor, das metallisch-glänzende Magnesium ist zu einem weißen Pulver geworden.

**Auswertung.** Bei der Reaktion beider Metalle wird der Sauerstoff aus der Luft chemisch zu festen Produkten gebunden, seine Masse tritt zu der des Metalls hinzu. Die Reaktionen verlaufen exotherm, sie können durch Reaktionssymbole beschrieben werden:

Eisen (s, grau) + Sauerstoff (g, farblos)  $\rightarrow$  Eisenoxid (s, schwarz); exotherm

Magnesium (s, glänzend) + Sauerstoff (g, farblos)  $\rightarrow$  Magnesiumoxid (s, weiß); exotherm

Baut man Kugelpackungsmodelle bzw. Molekülmodelle für die chemischen Strukturen vor und nach den Reaktionen [11], so wird für die Lernenden noch besser verständlich, dass die Reaktionen mit Atomumgruppierungen beschrieben werden können, dass die O-Atome der O<sub>2</sub>-Moleküle aus der Luft zu den Fe- oder Mg-Atomen hinzu kommen (vgl. Abb. 11.4).



**Abb. 11.4:** Modellvorstellung von der Magnesium-Sauerstoff-Reaktion [12]

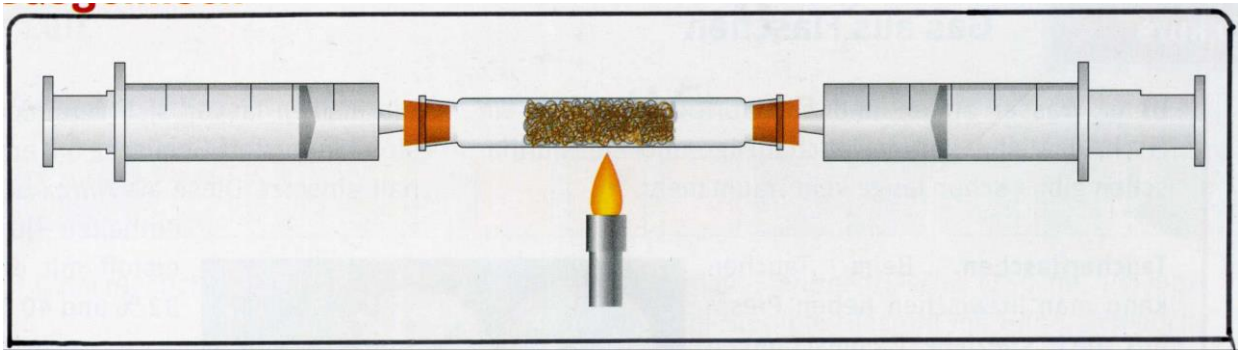
Auch eine zweidimensionale Darstellung ist bereits hilfreich (vgl. Abb. 10.4). Sind differenziertes Atommodell und Ionenbegriff bekannt, können beide Reaktionen auch als Redoxreaktionen mit Elektronentransfer interpretiert werden.

### V11.5: Verbrennungsreaktionen – die Masse bleibt erhalten

Damit das „Schwererwerden der Metalle“ nicht in den Köpfen der Schülerinnen und Schüler gefestigt wird, ist unmittelbar danach der Massenerhaltungssatz experimentell abzuleiten. Dazu ist im Gegensatz zur offenen Anordnung wie in V10.4 eine geschlossene Apparatur zu wählen, wie sie auch BOYLE verwendete – nur leider keine Wägungen der gesamten Apparatur durchführte. Es kann zum einen die Metallreaktion in geschlossener Apparatur wiederholt und durch Wägungen die Konstanz der Masse vorher und nachher demonstriert werden. Zum anderen kann mit Kolbenprobern, die uns heute zur Verfügung stehen, die Volumenänderung bei geschlossener Apparatur gezeigt werden: das Volumen verkleinert sich um den Anteil des Sauerstoffs in der Luft, da dieser im festen Metalloxid gebunden wird.

**Durchführung.** a) Ein großes Reagenzglas wird zur Hälfte mit Eisenwolle gefüllt, mit einem Luftballon verschlossen und genau gewogen. Das Reagenzglas wird mit der entleuchteten Brennerflamme erhitzt, nach Abkühlen erneut gewogen. Hinweis: Dieses Experiment kann mit jedem festen Brennstoff aus dem Alltag durchgeführt werden, es wird insbesondere gern mit Streichhölzern realisiert: die Streichholzköpfe entzünden sich beim Erhitzen des Reagenzglases.

b) In ein Quarzglasrohr wird ein faustgroßer Bausch Eisenwolle gefüllt, an beiden Seiten ein Kolbenprober gasdicht angeschlossen (siehe Bild [12]), ein Prober enthält 100 mL Luft. Man erhitzt das Glasrohr stark und leitet die Luft langsam mehrere Male durch die Eisenwolle bis das Gasvolumen konstant bleibt. Nach Abkühlen wird das Volumen des Restgases abgelesen, es wird pneumatisch in ein Reagenzglas geleitet und mit einem brennenden Holzspan geprüft.



**Beobachtung.** a) Es wird dieselbe Masse vor und nach der Reaktion festgestellt, es ist ein schwarzes Reaktionsprodukt entstanden.

b) Beim Erhitzen des Glasrohrs wird das Luftvolumen zunächst größer, nach Aufglühen der Eisenwolle verkleinert es sich auf etwa 80 mL (nach Abkühlen zu messen), ein schwarzes Reaktionsprodukt entsteht. Im Restgas erlischt die Flamme eines brennenden Holzspans.

**Auswertung.** a) Da der Sauerstoff aus der Luft vor der Reaktion mitgewogen worden ist, ist ein „Schwererwerden“ nicht zu erwarten: Eisen und Sauerstoff vor der Reaktion wiegen dasselbe wie das gebildete schwarze Eisenoxid nach der Reaktion. Mit Hilfe der Modellvorstellung aus V11.4 ist zu erkennen, dass bei der Eisen-Sauerstoff-Reaktion eine Umgruppierung der Atome stattfindet und damit weder ein Atom dazukommt, noch ein Atom verloren geht: bei chemischen Reaktionen bleibt die Anzahl der Atome erhalten – somit auch die Masse.

b) Beim Erhitzen eines eingeschlossenen Gases vergrößert sich zunächst das Volumen. Durch die Eisen-Sauerstoff-Reaktion wird aber der Sauerstoff der eingeschlossenen Luftportion an das feste, schwarze Eisenoxid chemisch gebunden: aus dem Gasgemisch wird der Sauerstoff entfernt. Da eine Volumenreduktion von 100 mL auf 80 mL stattfindet, muss Luft etwa 20 Vol% Sauerstoff enthalten. Das Restgas ist überwiegend der Stickstoff der Luft, der die Flamme des Holzspans „erstickt“: durch Mangel an Sauerstoff erlischt die Flamme.

#### V11.6: Kohle-Verbrennung – auch hier bleibt die Masse erhalten

Da aus dem Alltag insbesondere das Grillen mit Holzkohle bekannt ist und Laien oftmals glauben, dass die „Kohle hinterher unwiederbringlich weg ist“ [9], sollte dieses Experiment zusätzlich gezeigt werden, um Zweifel am Gesetz von der Erhaltung der Masse zu beseitigen. Solche Versuche werden auch BOYLE-Experimente genannt [7, 8], weil sie durch ihn erstmals in der Geschichte durchgeführt – aber leider nicht zutreffend interpretiert worden sind.

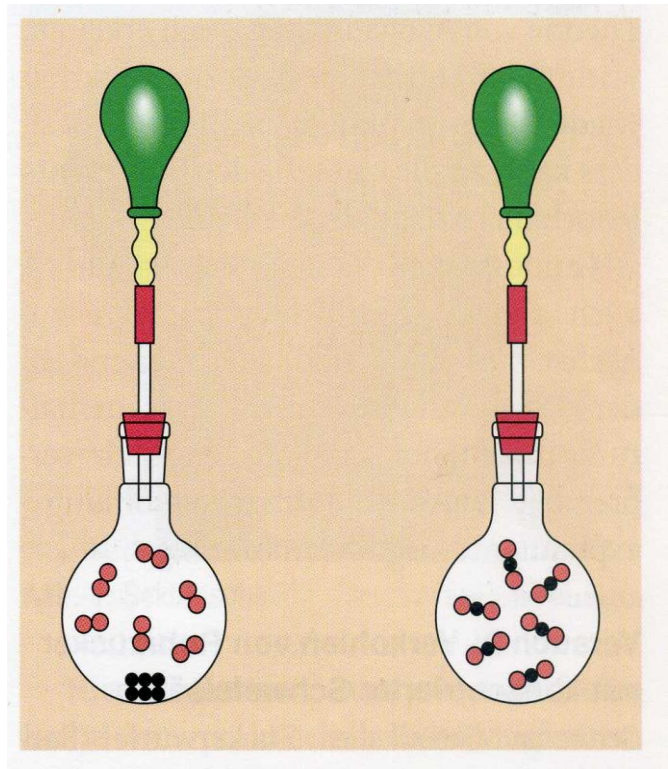
**Durchführung.** Ein 1L-Rundkolben wird mit Sauerstoff gespült und mit 5-6 Körnern Aktivkohle versehen, mit einem Stopfen verschlossen und gewogen. Die Stelle des Rundkolbens, wo sich die Körner befinden, wird stark erhitzt, bis die Körner sich entzünden, der Stopfen ist mit dem Daumen kräftig festzudrücken.



Der Brenner wird entfernt, der Kolben geschwenkt, bis alle Körner verglüht sind. Nach Abkühlen wird der Kolben erneut gewogen. Eine Gasprobe ist mit dem Kolbenprober zu entnehmen und durch wenig Kalkwasser zu leiten.

**Beobachtung.** Die Aktivkohle-Körner leuchten auf und verglühen im reinen Sauerstoff, ohne einen Ascherest zu hinterlassen. Die Masse ist nachher dieselbe wie vor der Reaktion. Die entnommene Gasprobe fällt aus dem Kalkwasser einen weißen Niederschlag aus – sie enthält Kohlenstoffdioxid in größerer Konzentration als übliche Luft.

**Auswertung.** Der Kohlenstoff hat unter hellem Aufglühen exotherm mit Sauerstoff reagiert: Kohlenstoff (s, schwarz) + Sauerstoff (g, farblos)  $\rightarrow$  Kohlenstoffdioxid (g, farblos); exotherm Die Atome der Ausgangsstoffe werden umgruppiert zu neuen Strukturen im Reaktionsprodukt (siehe Modelldarstellung [7]): die Massen bleiben dementsprechend erhalten.



## 11.6 Schluss

Da die Vermittlung des Gasbegriffs und insbesondere des Sauerstoffs als Reaktions-partner bei üblichen Verbrennungen ein großes Anliegen der Chemiedidaktik ist, erscheint auch die historische Forscherpersönlichkeit ROBERT BOYLE in diesem Kontext wichtig zu sein: es gibt an dieser Stelle des Chemieunterrichts die Gelegenheit, die Geschichte dieser wichtigen Erkenntnisse lebendig werden zu lassen. Gerade seitdem die neuen Lehrpläne bestimmte Kompetenzen von den Lernenden erwarten, kann es für die Kompetenz „Erkenntnisgewinnung“ sehr vorteilhaft sein, Ausflüge in die Geschichte der Naturwissenschaften zu unternehmen, wie sie hier vorgeschlagen werden und mit einfachen Experimenten anschaulich zu machen sind.

Im Kapitel 11 wird in Folge dieses Kapitels die historisch überfällige Entdeckung des Sauerstoffs im 18. Jahrhundert beschrieben – also ein Jahrhundert nach BOYLE. In dieser Zeit sind Verbrennungsreaktionen durch STAHL mit Hilfe der damals attraktiven Phlogistontheorie interpretiert worden [1] – deshalb wurden die ersten Sauerstoff-Nachweise von SCHEELE und

PRIESTLEY noch im Lichte dieser Theorie beschrieben. Erst LAVOISIER leistete die wissenschaftlich gültige Interpretation von Verbrennungen durch Brennstoff-Sauerstoff-Reaktionen zu Oxiden und überwand durch seine neue Oxidationstheorie die hartnäckig vertretene Phlogistontheorie. Im 20. Jahrhundert erweiterte man nach allen neuen Entdeckungen der Protonen, Neutronen und Elektronen zum Aufbau der Atome, Ionen und Moleküle die Oxidationstheorie durch Elektronenübertragungen von einem Atom, Ion oder Molekül auf ein anderes und nannte diese Prozesse Redoxreaktionen.

Inwieweit auch die Phlogistontheorie von STAHL im Chemieunterricht diskutiert wird, muss der Unterrichtssituation überlassen bleiben. Die Theorie ist jedenfalls ein Beispiel dafür, dass nicht nur Jugendliche und Laien in heutiger Zeit bestimmte Fehlvorstellungen durch ihre Beobachtungen der Verbrennungsreaktionen entwickeln [9], sondern Professoren in der Geschichte der Chemie ebensolche Modellvorstellungen ernsthaft diskutierten, ehe sie auf langen Wegen und verschlungenen Pfaden zu wissenschaftlich angemessenen Erklärungen kamen!

## Literatur

- [1] Färber, E.: Boyle. In: Bugge, G.: Das Buch der Grossen Chemiker. Weinheim 1954 (Chemie)
- [2] Wikipedia: Robert Boyle. Stand vom Mai 2013
- [3] Strube, W.: Der historische Weg der Chemie. Bände I und II. Leipzig 1976 (VEB Deutscher Verlag)
- [4] Laitko, H.: Robert Boyle. In: Hoffmann, D., u.a.: Lexikon der bedeutenden Naturwissenschaftler. Band 1. München 2003 (Elsevier)
- [5] Barke, H.-D.: Teilchen und der „Horror vacui“. In: Barke, H.-D.: Chemiedidaktik – Diagnose und Korrektur von Schülervorstellungen. Berlin Heidelberg 2006 (Springer)
- [6] Jansen, W., u.a.: Der Weg zum Dalton'schen Atommodell. PdN-Chemie 35 (1986), Heft 2, 34
- [7] Friedrich, J., Oetken, M.: 60 Jahre PdN Chemie im Lichte des Boyle-Versuchs. PdN-Chemie 60 (2011), Heft 8, 6
- [8] Brock, W.H.: Viewegs Geschichte der Chemie. Braunschweig 1997 (Vieweg)
- [9] Barke, H.-D.: Chemiedidaktik – Diagnose und Korrektur von Schülervorstellungen. Berlin Heidelberg 2006 (Springer)
- [10] Barke, H.-D., Yitbarek, S.: Concept Cartoons – Hilfen zur Diagnose und Korrektur von Schülervorstellungen. MNU 62 (2009), 364
- [11] Barke, H.-D., Harsch, G.: Chemiedidaktik Kompakt. Berlin, Heidelberg 2012 (Springer)
- [12] Asselborn, W., u.a.: Chemie heute. Gesamtband. Braunschweig 2013 (Schroedel)