

## Joseph Black

\* 16.04.1728 V 06.12.1799



Joseph Black studierte Medizin an den Universitäten Glasgow und Edinburgh, wo er 1754 seine Dissertation einreichte. Sie umfaßte seine hervorragende Arbeit über Magnesia alba und war in lateinischer Sprache geschrieben. Eine englische Version wurde 1756 mit dem Titel „Versuche zu Magnesia alba, gelöschtem Kalk und anderen alkalischen Substanzen“ veröffentlicht. Sie hatte einen enormen Einfluß auf die Chemie der nächsten 50 Jahre.

Black wurde 1756 in Glasgow zum „Lecturer in Chemistry“ ernannt und verband zunächst diese Vorlesungsverpflichtungen mit einer Professur in Anatomie und Botanik und in der Folgezeit mit einer Professur in Medizin. 1766 wurde er innerhalb der medizinischen Fakultät Professor für Chemie und Physik und verblieb in dieser Position bis zu seinem Tod.

Seine Chemievorlesungen fanden sehr hohe Anerkennung und zogen einige hundert Studenten an. Er machte einige bedeutende Entdeckungen, die er nicht veröffentlichte, sondern nur in seinen Vorlesungen vortrug.

Zwischen 1752 und 1754 suchte der junge Black nach einem Lösungsmittel für Nierensteine, die so furchtbare Schmerzen hervorrufen konnten. Er wußte, daß eine Lösung von kaustifizierter Soda oder Pottasche (Natronlauge oder Kalilauge) bzw. gelöschtem Kalk (Calciumhydroxid) Nierensteine lösen konnten, aber sie lösten auch das Blasen-Gewebe und töteten den Menschen.

Black begann seine Untersuchungen der Eigenschaften von gebranntem Kalk wahrscheinlich mit dem Gedanken, seine „Ätzkraft“ zu verändern, aber er lief augenblicklich in ein anderes Problem. Zwei seiner Professoren waren nämlich Experten für Kalk, sie hatten aber einander widersprechende Auffassungen. Robert Whyatt bevorzugte die Herstellung von gebranntem Kalk aus Austernschalen, während Charles Aston ihn aus Kalkstein herstellte. Welche Abart von Kalk Black auch wählte, er nahm dabei das Risiko auf sich, den einen oder anderen zu verletzen. Schließlich wechselte er zu einem anderen, aber in gewisser Weise ähnlichen Stoff über: Magnesia alba, dem Magnesiumcarbonat.

Bevor Blacks Werk über Magnesiumcarbonat im Detail dargestellt wird, ist es nötig, daß der Leser an die Phlogistontheorie erinnert wird. Verbrennung wurde als Zersetzung betrachtet, als Verlust von

etwas. Georg Ernst Stahl (1169-1734) führte eine neue Theorie, eben die Phlogistontheorie ein. Er glaubte, daß Phlogiston eine wirkliche Substanz war, die von einer Substanz auf eine andere übertragen werden könnte. Beim Erhitzen eines Erzes mit Holzkohle unter Bildung eines Metalls würde Phlogiston von der Kohle zum Erz übertragen.

Im Gegensatz dazu bei der Kalzination, wenn das Metall an der Luft erhitzt wurde, würde es eine Asche oder Kalk, weil es Phlogiston verlor. Phlogiston war auch das Element, das Alkalien ätzend und kräftig machte. Wenn Kalk hoch erhitzt wurde, so wandelte er sich in gebranntem Kalk um. Wenn diese Substanz, aber auch Ätzkali (Kaliumhydroxid) und Ätznatron (Natriumhydroxid) in offenen Gefäßen bei Raumtemperatur gehalten wurden, wurden sie mild und verloren ihre Kraft, weil – so wurde argumentiert – ihr Phlogiston in die Luft entweiche.

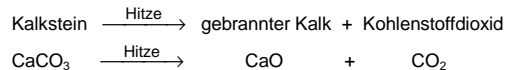
Die von Stahl entwickelte Phlogistontheorie war ein Erfolg. Sie erklärte Schmelzen, Kalzination, Verbrennung, Kalkbrennen, Säureeinwirkung auf Metalle und Alkalität und verband viele Erscheinungen. Obwohl sich die Theorie als unrichtig erwies, stellte sie einen einzigartigen Rahmen dar, in dem Experimente, die zu bedeutenden Entdeckungen führten, geplant wurden.

Nichtsdestoweniger, Joseph Black führte den ersten Streich gegen diese Theorie.

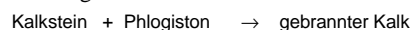
### Interpretation einiger von Black durchgeführter Reaktionen mittels der Phlogistontheorie

Wie seine Kollegen Whyatt und Aston untersuchte Black die Reaktionen von Kalkstein ausgehend und interpretierte sie selbstverständlich in der Phlogistontheorie. Diese von Black studierten Reaktionen sind auch heute noch im Unterricht der Sekundarstufe I wohl bekannt.

Wenn Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) auf hohe Temperaturen erhitzt wird, gibt er ein unsichtbares Gas ( $\text{CO}_2$ ) ab und wird eine kräftig ätzende Substanz (CaO)

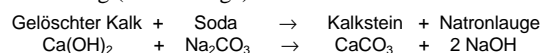


Nach der Phlogistontheorie jedoch ist gebrannter Kalk Kalkstein plus Phlogiston und die Reaktion ist

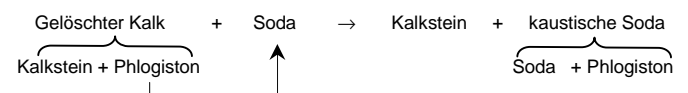


Zweitens wenn gebrannter Kalk der Luft ausgesetzt wird, absorbiert er Kohlenstoffdioxid und wird wieder Kalkstein in Umkehrung der ersten Reaktion. Die Phlogistiker erklärten die Rückbildung von Kalkstein dadurch, daß Phlogiston vom gebrannten Kalk zurück in die Luft entweicht.

Schließlich, wenn Wasser mit gebranntem Kalk gemischt wird, so entwickelt sich Wärme und eine milchige Suspension von gelöschtem Kalk (Calciumhydroxid) wird gebildet. Gelöschter Kalk ist stark alkalisch. Wenn er mit einem milden Alkali, z.B. Soda (Natriumcarbonat), versetzt wird, bildet sich einmal mehr Kalkstein und eine stark alkalische Lösung (Natronlauge).



In dieser Reaktion ist Kohlendioxid von der Soda zum Kalk übertragen worden. Die Phlogistiker jedoch glaubten, daß vom Kalk Phlogiston auf die Soda übertragen wurde.



### Blacks Untersuchungen von Magnesia alba (Magnesiumcarbonat)

Um seinen Kollegen nicht „ins Gehege“ zu kommen, wählte Black für seine Untersuchungen Magnesia alba (Magnesiumcarbonat). Er wußte, daß Magnesia wie Kalkstein heftig mit Säure unter Aufbrausen reagierte. Vielleicht war es eine Form von Kalkstein. Wenn es so war, so würde es mit Säuren unter Bildung von Salzen reagieren. Er behandelte es mit verschiedenen Säuren und fand, daß in jedem Fall die Magnesia alba mit Säuren in derselben Weise reagierte wie der Kalk. Aber das Magnesiumsalz war nicht mit dem Kalksalz identisch. Magnesia alba war keine Form des Kalksteins.

Er wußte schon, daß milde Alkalien (Soda, Pottasche) mit Säuren in derselben Weise wie die Magnesia alba aufbrausten, vielleicht war Magnesia alba ein mildes Alkali. Dann würde es mit gelöschtem Kalk unter Bildung einer stark ätzenden Lösung reagieren. Als er Magnesia alba mit gelöschtem Kalk mischte, erhielt er jedoch eine fast neutrale Lösung. Magnesia alba war deshalb kein Alkali; es war eine Substanz eigener Art, aber war für eine?

Kalkstein verlor beim Erhitzen an Gewicht und bildete gebrannten Kalk. Vielleicht würde die Magnesia dasselbe tun. Black kalzinierter nun eine Probe der Magnesia auf Temperaturen „genügend um Kupfer zu schmelzen“. Die Magnesia alba (Magnesiumcarbonat) verlor mehr als die Hälfte ihrer Masse, genau 7/12 und wandelte sich in einen neuen Stoff um. Aber der neue Stoff war kein gebrannter Kalk. Black fand sich nun mit einem neuen Problem konfrontiert, zusätzlich zu dem, mit dem er begonnen hatte. Was war das für ein Stoff, der beim Erhitzen von Magnesia alba entstand?

Sein nächster Schritt war, die kalzinierte Magnesia (Magnesiumoxid) mit der Original Magnesia alba zu vergleichen. Er behandelte sie mit denselben Säuren, die er für die Magnesia alba (Magnesiumcarbonat) benutzt hatte und fand, daß er genau dieselben Salze erhalten hatte wie zuvor, aber diesmal ohne Aufbrausen. Black war verwirrt. Die erhitzte Magnesia (Magnesiumoxid) hatte also Phlogiston aufgenommen, aber warum war sie nicht ätzend geworden? Sie war verschieden von der Magnesia alba, bildete aber dieselben Salze? Schließlich, warum hatte die Magnesia (Magnesiumoxid) mehr als die Hälfte ihrer Masse verloren, als sie mit Feuer kalziniert wurde?

Der große Massenverlust lieferte die Lösung. Als er die Kalzination wiederholte, fand er, daß die Magnesia alba (Magnesiumcarbonat) tatsächlich etwas abgab – ein Gas. Es schien ihm wahrscheinlich, daß bei Säurezugabe zu unkalziniertem Magnesia alba das Aufbrausen auf dasselbe Gas zurückzuführen war.

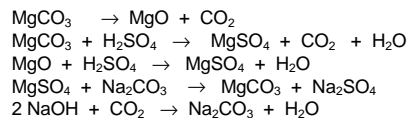
In einem Fall war das Gas durch Hitze ausgetrieben worden, im anderen Fall durch Säuren. Kalzinierte Magnesia brauste nicht auf, weil sie schon ihr Gas verloren hatte.

Black hatte eine Frage beantwortet, aber die Antwort beinhaltete eine neue Frage. Was war das für ein Gas und wieviel war davon in der Magnesia alba (Magnesiumcarbonat)? Wenn die Magnesia alba erhitzt wurde und soviel an Masse verlor, wieviel der Masse konnte auf den Verlust des Gases und wieviel auf den Gewinn an Phlogiston zurückgeführt werden? Um diese Frage zu beantworten, war es nötig, das Gas zu wiegen, aber er hatte keinen Weg, es aufzufangen und zu wiegen. Black verfiel auf eine brillante Lösung, eine indirekte Methode, die Masse des Gases zu bestimmen. Zunächst wog er Säure und Magnesia alba getrennt, dann mischte er sie und ließ sie reagieren. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wog er die Mischung erneut. Diese Mischung wog weniger als die Summe der Reaktionspartner, die Differenz mußte die Masse des Gases sein. Innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen betrug der Massenverlust genau 7/12 der Originalmasse der Magnesia alba. Das heißt, wenn Magnesia alba kalziniert wurde, war der Massenverlust allein durch den Verlust des

Gases bedingt. Nichts war durch den Gewinn von Phlogiston hinzugekommen. Die Phlogistontheorie hatte einen ernsthaften Schlag erlitten.

Schließlich wog Black eine Probe von Magnesia alba, erhitzte sie, trieb das Gas aus und löste kalzinierte Magnesia (Magnesiumoxid) in Schwefelsäure. Dann neutralisierte er die Lösung mit überschüssiger Soda und erhielt die Magnesia alba zurück mit der er begonnen hatte. Beides, Masse und Eigenschaften, waren dieselben. Das heißt, das Gas war auch in der Soda enthalten. Er konnte es an ätzend gemachte Soda (Natriumhydroxid, Natronlauge) binden und erhielt Soda. Aufgrund dieser Eigenschaft von Alkalien gebunden zu werden, nannte er das Gas „fixed air“, „fixe Luft“. Es war dasselbe Gas, das von Helmont als „Gas“, als einen „wilden Geist“ bezeichnet hatte, das er aber nicht auffangen konnte. Magnesia alba enthielt also fixe Luft, aber die kalzinierte nicht.

Betrachtet man die Black'schen Versuche mit unserer heutigen Theorie und Schreibweise, so lassen sie sich durch folgende Reaktionsgleichungen beschreiben:



Blacks Arbeit war aus mehreren Gründen von großer Bedeutung: Er zog erstmals die Aufmerksamkeit auf die Rolle, die besondere Gase in einer Reihe von chemischen Umwandlungen spielten und förderte so die Entwicklung der pneumatischen Chemie.

Sein sorgfältiger Gebrauch der Waage, seine Schlüsse, die er aus den beobachteten Massenverlusten zog, förderten die Bedeutung solcher Messungen bei chemischen Experimenten. Obwohl er nicht besonders auf das Gesetz der Erhaltung der Masse hinwies, hat er stillschweigend seine Gültigkeit vorausgesetzt. Vielleicht das bedeutendste von allem war, daß Black eine Erklärung für eine ganze Reihe chemischer Veränderungen machen konnte, ohne einen Rückgriff auf die Phlogistontheorie. Er hat so die Arbeiten und Ideen Lavoisiers gefördert. Seine Arbeiten halfen, eine Beziehung zwischen Säuren, Alkalien und Salzen zu begründen.

Joseph Black starb am 06. Dezember 1799 in Edinburgh.

### Literatur

J. Hudson, The history of Chemistry, Macmillan 1992  
H. W. Salzberg, From Caveman to Chemist, American Chemical Society, Washington DC 1991

Malcolm Hadfield