

Flogiston

Čikulin, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:217588>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Kristina Čikulin

Studentica 3. godine Preddiplomskog sveučilišnog studija KEMIJA

Flogiston

Završni rad

Rad je izrađen u Zavodu za opću i anorgansku kemiju

Mentor rada: doc.dr.sc. Jana Pisk

Zagreb, 2020.

Datum predaje prve verzije Završnog rada: 24. lipnja 2020.
Datum ocjenjivanja Završnog rada i polaganja Završnog ispita: 25. rujna 2020.

Mentor rada: doc.dr.sc. Jana Pisk

Potpis:

Sadržaj

§ SAŽETAK.....	VII
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Aristotelova počela.....	1
1.2. Odbacivanje zraka i vatre kao počela	4
§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME	6
2.1. Flogiston.....	6
2.2. Kemičari flogistonskog razdoblja	9
2.2.1. <i>Flogiston u Njemačkoj</i>	9
2.2.2. <i>Flogiston u Francuskoj</i>	10
2.2.3. <i>Flogiston u Rusiji</i>	10
2.3. Pad flogistonske teorije.....	14
§ 3. ZAKLJUČAK	20
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	21

§ Sažetak

Filozofske osnove razumijevanja i razvoja kemije imaju svoje korijene još u antičkom vremenu. Od ranih grčkih filozofa do aleksandrijske protokemije procesi su se pokušavali objasniti različitim početima. Na rani razvoj kemije najviše je utjecala Aristotelovska pretpostavka o četiri počela i četiri svojstva.^{1,3}

Oksidacija i redukcija se primjenjivala u kemiji i metalurgiji daleko prije nego što su stvorena prva filozofska tumačenja. Prva upotreba oksidacije bila je gorenja drveta. Međutim, iako je ona općenito značajna, nije dovela do nikakvog daljnjeg otkrića.

Teorija flogistona rođena je oko 1700. godine i trajala je oko sto godina. S flogistonskom teorijom prvi put u povijesti stvorena je kemijska teorija koja je objedinila razne kemijske i fizikalne pojave, a kao takvu usvojili su je najpoznatiji europski znanstvenici. Opisivala je zašto dolazi do oksidacije, a zašto do redukcije. Gorenjem-oksidacijom metal predaje flogiston u zrak i prelazi u vapno, dok miješanjem s ugljenom, koji je bogat flogistonom, ugljen predaje flogiston metalu, čime se metalno vapno (metalni oksid) vraća nazad u metal, a ugljen prelazi u deflogistonirani zrak.^{1,12}

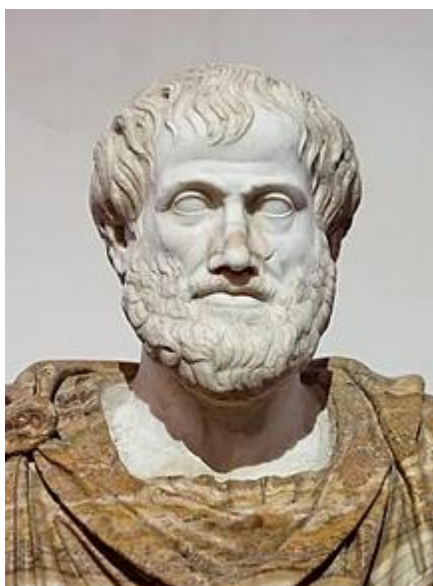
Teoriju flogistona srušio je na kraju Lavoisier. Kroz zakon o očuvanju mase (kojeg je formulirao na temelju vlastitih eksperimenata) pokazao je apsurdnost povećanja mase kao posljedicu nastanka metalnog vapna predajom flogistona. Definirao je oksidaciju kao proces spajanja s kisikom, kiseline i baze smatrao je oksidima, te prvi dokazao da je kisik gradivni element vode. Analizom vode također je definitivno srušio Aristotelova počela.

Između flogistonske kemije i alkemije smjestila se pneumatska kemija. Ona je otkrila osnovne plinske zakone, efektivno srušila Aristotelovska počela i time položila temelje modernoj kemiji.¹

§ 1. UVOD

1.1. Aristotelova počela

Aristotel (a.C.n. 384 – a.C.n.322) je postavio filozofske temelje, uvodeći četiri svojstva (voda, vatra, zrak i zemlja) i počela (suho, vlažno, hladno i toplo) na koju su se onda nastavljali u protokemiji i alkemiji.¹

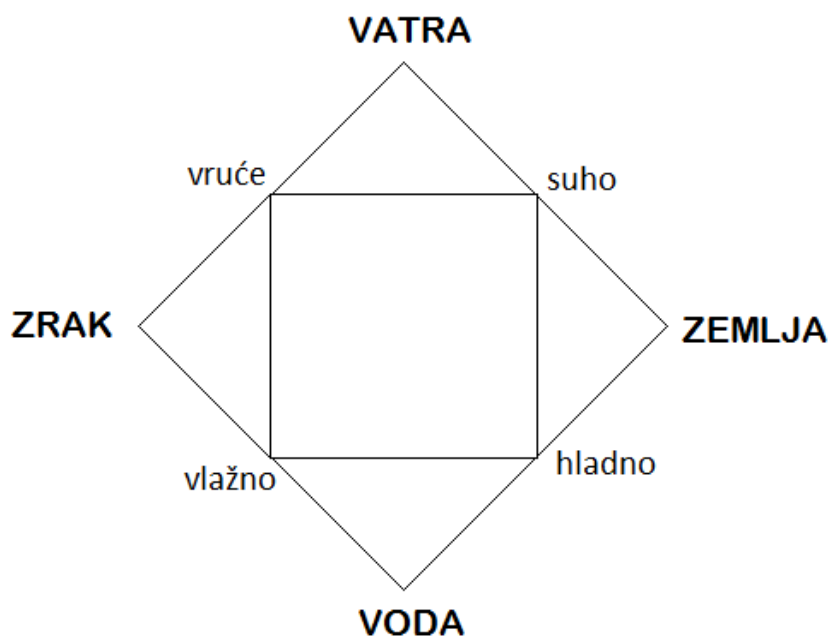


Slika 1. Aristotel⁴

Aristotelov intelektualni opseg obuhvaća većinu znanosti i mnogih umjetnosti, uključujući biologiju, botaniku, kemiju, etiku, logiku, filozofiju znanosti, psihologiju i mnoge druge. Bio je utemeljitelj formalne logike te je pokrenuo studij zoologije, i promatrački i teorijski. Muzej i škola koja se razvila oko njega u Aleksandriji od utemeljenja služila je kao arhiva znanja, „velika knjižnica“ te „rasadnik filozofskih ideja“. Neki od filozofa su se bavili kemijskim procesima i pri tome stvorili prvu ciljanu kemijsku aparaturu. Njih nazivamo aleksandrijskim protokemičarima. Aleksandrijska protokemija važna je također i zbog imena „kemije“. Pretpostavlja se da ime potječe od Zosima (4. stoljeće) – „*chemeia*“. Postoji nekoliko aktualnih tumačenja unutar povijesti kemije, izvora i izvornog oblika te riječi. Od njega također potječe i skretanje kemije prema ezoteriji koje je onda u daljnjim stoljećima povezala alkemiju sa okultizmom i mnogim heretičnim strujanjima vremena.¹⁻³

Aristotelove teorije su bile usredotočene na prirodu tvari i njihove transformacije. Prepoznao je da se većina običnih, materijalnih stvari sastoji od više supstanci, iako je mislio da neke od njih mogu biti sastavljene od jedne čiste tvari. Stoga je trebao dodijeliti kriterij čistoće koji će individualizirati jednu tvar. Njegov kriterij je bio da su čiste tvari homoeomeralne: sastavljene su od sličnih dijelova na svakoj razini. Dakle, kad naiđemo na dijamant u stijeni, ulje u vodi ili dim u zraku, Aristotelova kemija govori nam da je prisutno više tvari.²

Kao i neki od njegovih prethodnika, Aristotel je smatrao da su elementi vatra, voda, zrak i zemlja građevni blokovi svih tvari. Ali za razliku od svojih prethodnika, Aristotel je ovaj popis utemeljio iz temeljnih načela. Ustvrdio je da je nemoguće da ista stvar bude vruća i hladna, vlažna i suha. Vatra je vruća i suha, dok je zrak vruć i vlažan, a voda je hladna i vlažna, dok je zemlja hladna i suha. Aristotelu je vruće i vlažno bio maksimalni stupanj topline i vlage, a hladno i suho minimalni. Neelementarne tvari karakteriziraju srednje stupnjeve primarnih kvaliteta topline i vlažnosti.



Slika 2. Aristotelova počela i svojstva

Aristotel je koristio ovu elementarnu teoriju da bi objasnio mnoga svojstva tvari. Na primjer, razlikovao je tekućine i krute tvari primjećujući različita svojstva dvaju karakterističnih svojstava elemenata, vlažnih i suhih. Čvrsta tijela imaju vlastiti oblik i volumen, a tekućine imaju samo volumen. Razlikovao je tekućinu od plinova, koji nemaju niti svoj volumen. Zaključio je da su voda i zrak tekući jer su vlažni. Hladnoća čini vodu tekućom, a toplina čini zrak plinovitim. S druge strane, suho, zajedno s hladnoćom, čini zemlju čvrstom, ali zajedno s toplinom dobivamo vatru.¹⁻³

Kemija je usredotočena na više od gradivne tvari, ona pokušava objasniti transformacije koje mijenjaju tvari u druge vrste tvari. Aristotel je također pridonio prvim važnim analizama ovog postupka, razlikujući transmutaciju, gdje jedna tvar nadvlada i eliminira drugu i pravilno miješanje. Mislio je da se pravilno miješanje može dogoditi kada se tvari slične količine spoje kako bi se dobile druge tvari koje se nazivaju "spojevi". Prema tome, tvari koje obično susrećemo su spojevi, a svi spojevi imaju svojstvo da postoje neki sastojci iz kojih oni bi se mogli napraviti.²

Poput suvremenih kemičara, Aristotel je tvrdio da se originalni sastojci, barem u načelu, mogu dobiti daljnjim transformacijama. Vjerojatno je znao da se iz morske vode može dobiti sol i voda, a metali se mogu dobiti iz legura. Navedeno objašnjava konceptualnim argumentom, a ne detaljnim popisom opažanja.

Dva su razloga zašto u Aristotelovoj teoriji elementi zapravo nisu prisutni u spojevima. Prvi se odnosi na način na koji se događa miješanje. Miješanje se događa samo zbog primarne moći i osjetljivosti tvari da utječu i na njih utječu druge tvari. To znači da se sva izvorna tvar mijenja kada se formira novi spoj. Aristotel nam govori da se spojevi stvaraju kada se suprotne strane neutraliziraju i nastane intermedijarno stanje.²

Drugi razlog odnosi se na zahtjev homogenosti čistih tvari. Budući da su elementi definirani u smislu krajnosti topline i vlažnosti, ono što ima srednje stupnjeve tih kvaliteta nije element. Budući da je homogen, svaki dio spoja ima iste srednje stupnjeve tih svojstava. Dakle, ne postoje dijelovi koji imaju ekstremne kvalitete i, prema tome, zapravo ne postoje elementi. Njegova teorija o pojavi novih tvari stoga podrazumijeva da elementi zapravo nisu prisutni u spojevima.²

Tako dolazimo do zanimljivog teorijskog zastoja. Aristotel je elemente definirao uvjetima u izolaciji i tvrdio je da su svi spojevi sastavljeni od elemenata. Međutim, izolacijski elementi svojstva nisu ništa što bi mogao imati bilo koji dio zapravo postojećeg spoja. Nije lako

shvatiti što bi moglo navesti spoj na disocijaciju u njegove elemente u Aristotelovoj teoriji, koja izgleda u potpunosti usmjerena da pokaže kako stabilna ravnoteža proizlazi iz miješanja. Čini se da je postupak miješanja prevelik problem.

Ukratko, Aristotel je postavio filozofsku osnovu za sve daljnje rasprave o elementima, čistim tvarima i kemijskim kombinacijama. Ustvrdio je da su sve čiste tvari homoeomeralne i sastavljene od elemenata zrak, zemlja, vatra i voda. Ti elementi zapravo nisu bili prisutni u tim tvarima, prije su četiri elementa bila potencijalno prisutna. Njihova se potencijalna prisutnost mogla otkriti daljnjom analizom i transformacijom.

1.2. Odbacivanje zraka i vatre kao počela

Prirodne pojave od najranijih dana fasciniraju ljudsku vrstu. Njihova očiglednost je često vodila do pogrešna tumačenja. Takva tumačenja su bila prihvaćena, jer su bila utemeljena na svakidašnjem iskustvu.

Gorenje je primjer takve pojave. Očigledno je da iz nečeg što gori izlazi vatra, dim, čađa, para i plinovi. Odnosno tvar gorenjem nestaje. Vatra uzeta kao počelo je filozofska tvrdnja bez eksperimentalne potvrde. Očito je da tvari gore u zraku, no ne i to da gore sa zrakom. Da bi to utvrdili bio je potreban eksperiment sa zrakom, odnosno sa plinovima. To je bilo moguće tek u 17. stoljeću kada su R. Boyle i R. Mayow uveli pneumatsku kemiju, kemiju plinova.¹

Tvari kao što su drvo, ulje, sumpor i ugljen izgore, također „izgore“ i nezapaljive tvari poput metala. Bakar pocrni, željezo rastali, a kositar se prekrije bijelim „vapnom“. Ta pojava ovapnjenja metala nazvana je kalcinacijom. Metal je tim izgaranjem izgubio svoja svojstva (sjaj, boju, kovkost, taljivost) no pretvaranjem u „vapno“ je otežao, nešto je primio, a ne izgubio. Kemičari su porast težine smatrali pratećom pojavom te su ju zbog toga posebno tumačili. I dalje su vjerovali da je iz metala nešto izašlo, a zrak im je bio samo sredstvo u gorenju, ali u gorenju ne sudjeluje.

Mayow je dokazao da zrak sudjeluje u gorenju i disanju no njegov „salitreno-zračni duh“ je ostao nezamijećen. Kemičari su njegov „salitreno-zračni duh“ doživjeli kao pretpostavku bez dokaza, jer ga Mayow nije ustanovio kao kemijsku vrstu kao što je to učinio Lavoisier i svoju pretpostavku dokazao Priestleyevim i Scheeleovim kisikom.

Boyle nije prihvatio Mayowovo tumačenje jer je imao svoje tumačenje kalcinacije metala vezanjem čestica vatre. Također je smatrao da je zrak sastavljen od istih elastičnih čestica. Da je za disanje potrebno nešto sadržano u zraku, a ne sam zrak dokazao je eksperimentom koji

je uključivao malu životinju te upaljenu svijeću. Nalazile su se u zatvorenoj posudi punoj zraka. Prvo se svijeća ugasila, a ubrzo nakon toga i životinja uginu. Međutim, ako svijeće nije bilo, životinja je živjela dvostruko duže. Prema tome je ustanovio da je sastojak zraka potreban za život.¹

Kemičari su i dalje smatrali zrak inertnim, bio im je poput otapala koje preuzima proizvode gorenja a sam u gorenju ne sudjeluje te je time on prestao biti počelom. Ni vatra više nije bila počelo. Zrak i vatra su postali sredstvo koje pomaže u kemijskoj promjeni.

Dakle Boyle je ostavio kemičare bez počela, zaključio je da ona kojih se drže to nisu. Zbog prethodnog negativnog iskustva tvrdio je da se počelo može ustanoviti jedino analizom tako da se dođe do tvari koja se više ne da rastaviti. Otvorio je i mogućnost da počela uopće nema, nego da postoje grudice, klasteri, koje su različito sastavljene od istih osnovnih čestica.¹

Johann J. Becher je prvi dao sustavnu kemijsku teoriju. Zaključio je da su voda i zemlja tvari koje se dalje ne mogu dijeliti te ih je uzeo za počela. Razlikovao je tri elementarne zemlje: kamena, masna i živina. Stoga je predložio vodu i tri zemlje kao prava počela do kojih se došlo analizom koju je zvao *anatomia*. „Masna zemlja“ prema Becheru je bila sadržana u svim gorivim tvarima poput sumpora i tvarima biljnog i životinjskog porijekla.¹

§ 2. PRIKAZ ODABRANE TEME

2.1. Flogiston

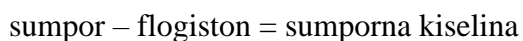
Georg Ernst Stahl (A.D. 1659 – A.D. 1734.) je završio studij medicine na Sveučilištu u Jeni. Nakon što je bio dvorski liječnik sasko-weimarskog vojvode, postao je profesor medicine na tek osnovanom Sveučilištu u Halleu. Stahl je u povijest medicine ušao kao osnivač animizma u medicini. Smatrao je da je čovjek tijelo i duša i da životni procesi u tijelu nisu samo kemijski i mehanički, nego i duševni. Stoga se liječenjem treba potaknuti i duševne snage da se spoje sa tjelesnim i da se zajedno suprostave bolestima, bio je to početak psihosomatskog liječenja.^{1,5}

Inspiriran Becherovim radom Stahl je pokušao teorijski objasniti kemijske procese. Odlično je poznao metalurgiju te mu je istaljivanje metala iz rude pomoću ugljena bilo nadahnuće za flogistonsku teoriju. Dakle praktično iskustvo, a ne kemijska teorija bez eksperimentalne potvrde, je bila podloga teoriji flogistona. Becherovu „masnu zemlju“ nazvao je flogistonom, prema grčkoj riječi *phlox*- plamen, *phlogistos*- spaljen. Dakle prema Becheru gorive tvari sadrže „masnu zemlju“, a prema Stahlu sadrže flogiston, a gorenje je izlaženje flogistona. Točnije, zapaljive tvari su takve jer sadrže flogiston, a ispuštaju ga kad gore, a produkt gorenja je tvar oslobođena flogistona.^{1,5}

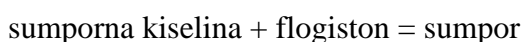


Slika 3. Georg Ernst Stahl⁶

Stahl je zaključio da je sumporna kiselina sumpor bez flogistona, a ako se flogiston vrati sumpornoj kiselini nastat će sumpor te je odlučio pripremiti takav sumpor. Kalijev sulfat, *tartarum vitriolatum*, je grijao s ugljenim prahom i potašom (kalijevim karbonatom) te dobio kalijev polisulfid, *hepar sulphuris*, a sumpor je istaložio dodavanjem octene kiseline u vodenu otopinu kalijeva polisulfida. Zaključio je da je sumpor nastao iz sumporne kiseline i flogistona koji se nalazi u ugljenu. Prema Stahlu jednadžba gorenja sumpora glasi:



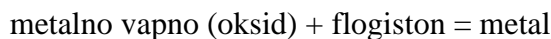
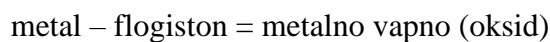
a vraćanje sumporne kiseline flogistonom iz ugljena u sumpor:



Ovim pokusom je Stahl prvi primjenio dvije kemijske promjene: oksidaciju – davanje flogistona, i redukciju – primanje flogistona. Sumpor je izgubio flogiston i oksidirao sumpornu kiselinu, a sumporna kiselina se reducirala u sumpor preuzevši flogiston.

Prema Stahlu sumpor je tvar koja se sastoji od sumporne kiseline i flogistona, a sumporna kiselina je jednostavna tvar koja se više ne može rastaviti jer je izgubila flogiston.¹

Svoju teoriju je primjenio na druge kemijske procese. Žarenjem metala on gubi svoj flogiston i postaje vapno, odnosno oksid, a flogiston (iz ugljena) ga vraća u metal:



Iz ovih jednadžba vidljivo je da je smatrao metalno vapno osnovnom tvari koje kad se spoji s flogistonom postaje metal, odnosno složena tvar, spoj. Zaključak se temeljio na cijeloj metalurgiji, istaljivanju željeza, olova, bakra, cinka i drugim metalima pomoću ugljena. Najviše flogistona ima ugljen, a imaju ga i ulje, mast, loj, drvo i druge gorive tvari. Stahl je smatrao da je flogiston neuništiv, pa kada ode u okoliš biljke od njega stvaraju gorive tvari kao što su smole, ulja, drvo i slično.¹

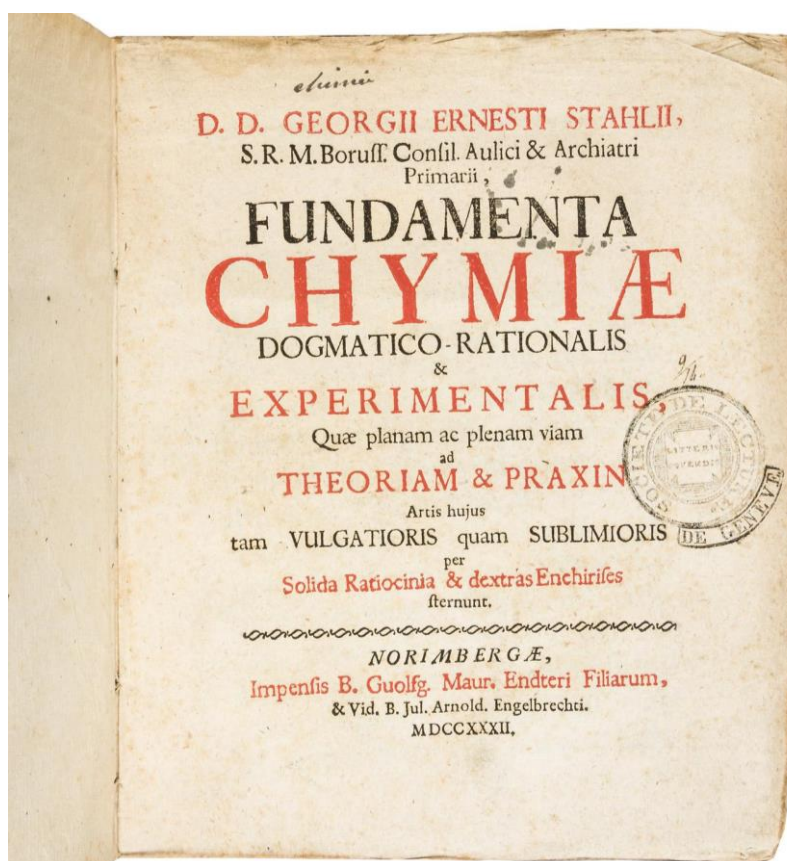
Prema Stahlu tvari ne gore ako nisu u zraku koji preuzima, otapa flogiston. Zbog toga se svijeća pod staklenim zvonom ugasi, jer tek ograničena količina zraka može preuzeti flogiston, odnosno zrak se brzo zasiti flogistonom i ne može ga više preuzimati.¹

Najjači dokaz protiv flogistonske teorije bio je porast težine žarenog metala, jer bi metal nakon gubljenja flogistona trebao olakšati. No prema Stahlu flogiston nije imao težinu, pa porast mase nije ovisilo o flogistonu. Time se flogistonska teorija suprotstavila Newtonu, koji je na temelju teorije gravitacije tvrdio da sve tvari imaju masu, pa posljedično spajanjem

dvaju tvari masa mora rasti. U vrijeme razvoja flogistonske teorije Stahl nije bio upoznat s Newtonovim radom.

Kemičari su smatrali flogistonsku teoriju dobrom te je nisu htjeli napustiti. Povezivala je bitne procese u metalurgiji: kalcinaciju i redukciju metala iz njihovih vapna. Također je podijelila tvari na one bogate flogistonom, redukcijske tvari, poput ugljena, metala, sumpora i na one siromašne flogistonom, oksidacijske tvari, kao što su sumporna i dušična kiselina, salitra i zlatotopka. Najčišći flogiston se nalazi u čađi nastaloj izgaranjem ulja, a upravo je i flogiston uzrok boji tvari a sjaju i kovkosti metala, jer metali kad izgube flogiston izgube i sve metalne karakteristike, pretvore se u metalna vapna.^{1,12}

I Stahlova definicija kemije u *Osnovama* (1723.) je bila u duhu njegova vremena: „Kemija, koju još zovu alkemijom i spagirikom, jest umijeće kojim se tijela, bilo spojena, bilosložena ili pomiješana, rastave na njihove principe ili se od njih opet sastave.“ Pod „principima“ je mislio na Becherova počela s flogistonom umjesto „masne zemlje“.¹



Slika 4. Naslovnica Stahlova najpoznatijeg djela Osnove kemije, teorijske i praktične, Nürnberg, 1723.⁷

Stahl nije flogiston točno odredio, tvrdio je da je nemoguće prepoznati i uhvatiti flogiston kada izađe iz tvari uz pomoć zraka. Time njegova definicija nije bila ništa točnija od Aristotelovih ili Becherovih počela. No kemičari nisu htjeli još jedan princip, nego su flogiston pokušavali shvatiti kao tvar.

Zanimljivo je da iako je teorija flogistona bila kriva upravo je ona napravila kemiju posebnom znanosti koja je postala poseban predmet na medicinskim fakultetima, jer je kemijsko znanje bilo potrebno liječniku.

2.2. Kemičari flogistonskog razdoblja

Flogistonsku teoriju prihvatila je većina tada aktivnog znanstvenog kadra kao i institucija. Neki su je preuzeli u potpunosti dok su je drugi pokušali modificirati ili preinačiti s obzirom na vlastite eksperimentalne, znanstvene ili svjetonazorske razloge.

Friedrich Hoffmann (A.D. 1660. – A.D. 1742.), profesor na sveučilištu u Halleu, prihvatio je flogiston, ali samo u pokusu redukcije vitriola (sumporne kiseline) u sumpor, dok je na primjeru metala kojima raste masa kalcinacijom smatrao da se radi o spajanju s kiselom soli, ali nije objasnio kako točno nastaje taj spoj, a da ugljen uklanja istu iz vapna u suprotnom procesu redukcije. Pretpostavku je temeljio na činjenici da neke soli poput nitrata žarenjem postaju vapna. Njegovi prigovori originalnoj teoriji nisu uvaženi u tadašnjoj znanstvenoj javnosti.

Herman Boerhaave (A.D. 1668 – A.D. 1738) bio je jedan od rijetkih koji se suprotstavio flogistonskoj teoriji, ali sam nije došao do bitno boljih zaključaka. Smatrao je zrak bitnim za kemijsku reakciju, kao što je i Mayow odavno bio utvrdio.

2.2.1. Flogiston u Njemačkoj

Johann Juncker (A.D. 1679 – A.D. 1759) kao nasljednik flogistonske teorije objašnjavao je porast mase vapna u odnosu na metal povećanjem gustoće.

I Johann Friedrich Henckel (A.D. 1679 – A.D. 1744) je prihvatio Stahlov flogiston i Becherove zemlje, a povećanje težine metala kalcinacijom pripisao je vezanju čestica vatre. Ostali njemački kemičari 18. stoljeća nastavili su predavati flogistonsku teoriju sa manjim varijacijama.¹

2.2.2. Flogiston u Francuskoj

Guillaume François Rouelle (A.D. 1703 – A.D. 1770) je upoznao Francusku flogistonskom teorijom. Postao je popularan kao demonstrator u Kraljevom vrtu u Parizu. Smatrao je flogiston načelom gorenja te je time modificirao teoriju kako bi postala bliža francuskom načinu izražavanja. Ni Rouelle nije uočio ulogu zraka u kalcinaciji i gorenju, nego mu je zrak bio otapalo za flogiston. Općenito, vatra, zrak, voda i zemlja su mu bili ili počela kad ulaze u sastav tvari ili pomagala kad doprinose kemijskoj promjeni. Uveo je flogiston kao kemijski, a ne filozofski pojam, koji treba eksperimentalno dokazati. Definirao je kemiju kao: „Kemija je fizikalno umijeće koje nas uči kako sa stanovitim postupcima i pomagalima izdvojiti iz tijela sastavne tvari, te kako ih opet sastaviti međusobno ili s drugim tvarima da bi proizveli prvotno tijelo ili od njih načinili novo.“ Kemičari se bave analizom i sintezom, a svoju teoriju moraju potkrijepiti eksperimentalno.^{1,12}

Rouelleov glavni prilog kemiji je bilo znanje o solima. Uveo je pojam soli i podijelio ih na kisele, neutralne i bazične, a lužinu je prvi nazvao bazom. Nauk o solima kasnije je preuzeo i nadopunio Lavoisier.¹

Gabriel François Venel (A.D. 1723 – A.D. 1775), profesor kemije na Sveučilištu u Montpellieru, proučavao je mineralne vode, točnije „zrak“ otopljen u njima. Tim istraživanjima je htio pokazati da zrak ima kemijska svojstva. Flogistonu je pripisao „negativnu“ težinu, odnosno podržavao je pretpostavku o apsolutnoj lakoći flogistona.

Pierre Joseph Macquer (A.D. 1718 – A.D. 1784) je bio posljednji veliki kemičar koji se zalagao za četiri počela: vatru, zrak, vodu i zemlju. Prihvatio je Rouelleov flogiston kao tvar vatre, koja je u tvari vezana kao počelo, a oslobodi se kao vatra. Ustrajno je branio teoriju unatoč Lavoisierovim protudokazima.¹

2.2.3. Flogiston u Rusiji

Mihail Vasiljevič Lomonosov (A.D. 1711 – A.D. 1765), utemeljitelj ruske kemije, također je prihvatio flogistonsku teoriju, no za njega flogiston nije bio vatrena tvar, nego ga je smatrao tvarnim počelom. Povećanje mase metala kalcinacijom nije objašnjavao vezanjem čestica vatre, već vezanjem čestica nekih tvari koje lebde u zraku, no nije specificirao vrstu ili narav tih čestica.

Slika 5. Mihail Vasiljevič Lomonosov⁸

Formulirao je svoj zakon o očuvanju mase: „Sve promjene u prirodi događaju se tako da ono što se nečem dodalo, nečem drugom se oduzelo. Dakle, koliko tvari neko tijelo dobije, toliko drugo tijelo izgubi, koliko vremena potrošim na spavanje, toliko mi nedostaje u budnosti itd. Taj prirodni zakon, jer je sveopći, vrijedi i za pravila gibanja: tijelo koje udarcem pokrene drugo tijelo na gibanje, izgubi toliko od svog gibanja koliko je dalo drugom tijelu.“ (9, str130.). Povezao je zakon o očuvanju impulsa s kemijskom promjenom, pa se može reći da je zakon postavio prije Lavoisiera.

2.2.4. Flogiston u Engleskoj

Engleski kemičari 18. stoljeća primarno su se bavili plinovima te time započeli „pneumatsku revoluciju“. Zrak se smatrao jednim od četiri elemenata, mehaničkim sredstvom, a ne kemijskim reaktantom sve do Stephena Halesa (A.D. 1677. – A.D. 1761), britanskog biljnog fiziologa koji je izgradio pneumatsku kadu za prikupljanje plinova koji se ispuštaju fiziološkim procesima. Pomoću ovog instrumenta kemičari su bili u mogućnosti prikupiti plinove odabrane kemijskim reakcijama, izmjeriti njihov volumen i podvrgnuti ih različitim testovima.

Joseph Black (A.D. 1728 - A.D. 1799.) i Johann Friedrich Meyer (A.D. 1727 – A.D. 1817.) pisali su o prirodi ugljikov(IV) oksida. Black je svoja istraživanja provodio na magnezijevom i kalcijevom karbonatu. Zaključio je da reakcija magnezijeva i kalcijeva karbonata i kiseline daje sol i plin, dok reakcija kalciniranog magnezijevog karbonata i kiseline daje sol:

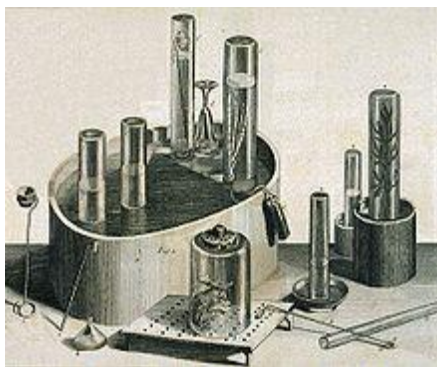
kiselina + magnezijev karbonat → sol + plin

kiselina + kalcinirani magnezijev karbonat → sol

Pokušao je objasniti svoje rezultate temeljeći ih na flogistonskoj teoriji. Prema flogistonskoj teoriji magnezijev karbonat je trebao otežati, jer je flogiston izlazio iz vatre i vezao se na magnezijev karbonat. Vagao je kiselinu i magnezijev karbonat prije i poslije reakcije, te izračunao razliku u težini kada se plin razvio. Nije mogao koristiti Halesovu pneumatsku kadu kako bi izmjerio volumen plina, jer se plin otapa u vodi. Uspoređujući promjenu težine sa gubitkom težine kada je magnezijev karbonat podvrgnut kalcinaciji zaključio je da nema porasta mase zbog flogistona.¹ Black je definirao nastali plin kao „fiksirani zrak“ kako bi naznačio da je plin fiksiran ili zarobljen u magnezijevom karbonatu. Također je prepoznao da je „fiksirani zrak“ nastaje kao produkt u izgaranju, disanju i fermentaciji. Iako nije formulirao zakon očuvanja mase, zbog preciznog vaganja reaktanata i produkata može se reći da je bio preteča Lavoisiera. Meyer je pokušao spasiti flogistonsku teoriju uvođenjem masne kiseline koju vatra predaje vapnu pa ono postane žitko.

Najveći predstavnik flogistonske teorije u Ujedinjenom Kraljevstvu bio je Henry Cavendish (A.D. 1731. – A.D. 1810). Istraživao je plin koji nastaje kada metal reagira sa kiselinom. Prepostavio je da je flogiston upaljivi zrak (vodik) vezan na metalu. U njegovoj teoriji, kiselina s metalom oslobađa flogiston i daje sol, dok sa vapnom daje samo sol, što se smatralo prihvatljivim objašnjenjem. Time je vodik preuzeo ulogu tvarnog flogistona. Problem je bio što je vodik imao masu, a flogiston je nije trebao imati. Nakon otkrića da gorenjem vodika nastaje voda, teoriju je nadopunio tezom da je upaljivi zrak flogistonirana voda. Također je prvi razlikovao vodik od drugih upaljivih plinova, toplinu je smatrao kinetičkim fenomenom, a ustanovio je i da ugljikov(IV) oksid nastao truljenjem jest jednak onome nastalom žarenjem vapnenca.

Joseph Priestely (A.D. 1733. – A.D. 1804.) je izolirao mnoge plinove, neki od njih su amonijak, sumporov dioksid, ugljikov monoksid, dušikov dioksid. Najpoznatije istraživanje vezano je uz dobivanje kisika. Priestely je grijao živin oksid te dobio zrak kojeg je on smatrao deflogistoniranim jer je podržavao gorenje svijeće. Prepostavljao je da je kisik deflogistonirani zrak, odnosno običan zrak koji u sebi nema flogiston. Sličan pokus, samo s manganovim dioksidom napravio je i Scheele, koji je prepostavio da takav postoji kao dio atmosferskog zraka, potrebnog za disanje i gornje. Lavoisier je, također, otkrio kisik, ali je za razliku od ove dvojice ustanovio da je on bolji od običnog zraka za gorenje i disanje.¹

Slika 6. Pneumatska kada¹⁰

Carl Wilhem Sheele (A.D. 1742. – A.D. 1786.) je, kao i Cavendish, bio na granici flogistonske teorije. Dao je jednu od prvih defincija kemije naglašavajući pri tome ulogu iste u rastavljanju tvari i otkivanju svojstava tvari. Uz Tornbern Bergmanovu (A.D. 1735 - A.D. 1784.) pomoć eksperimentirao je sa crnim magnezitom. Mineral je tretirao klorovodičnom kiselinom i primjetio je nastanak nepoznatog plina kojeg je nazvao deflogistonirana solna kiselina, odnosno nastao je klor. Također je pretpostavljao da crni magnezit sadrži novi mineral (mangan), ali ga nije uspio izolirati.¹¹

Među njegovim mnogim važnim doprinosima bilo je i istraživanje mineralnih kiselina, poput arsenske kiseline i molibdinske kiseline. Prvi put je proučavao i izolirao mnoge organske kiseline, među njima vinsku, oksalnu, mliječnu, limunsku i jabučnu.

Ipak Scheele je najpoznatiji po otkrivanju kisika. Svoje otkriće napravio je neovisno, ali istodobno s Priestleyjem. Kao i većina kemičara, bili su uvjereni da se zrak sastoji od najmanje dvije različite vrste zraka: one koja podržava izgaranje i one koja to ne čini. Scheele je izmjerio količinu zraka pogodnog za sagorijevanje i ustanovio da je to oko jedne četvrtine običnog zraka. Da bi izolirao čisti uzorak ovog plina, pokušao je zagrijavati različite tvari, poput živinog oksida i crnog magnezita. Eksperimente je objašnjavao pomoću flogistonske teorije i plin nazvao "vatrenim zrakom". Gorenje je objasnio kao proces u kojem flogiston i „vatreni zrak“ daju toplinu. Činjenicu da je kisik („vatreni zrak“) važan za gorenje, Sheele je tumačio time da je kisik dobar primatelj flogistona. Svojim je radom učinkovito dokazao funkcionalnost teorije flogistona.¹¹

2.3. Pad flogistonske teorije

Teorija flogistona je bila općeprihvaćeni kemijski nauk u Francuskoj te su je s oduševljenjem podržavali njeni najpoznatiji znanstvenici. Teorija je pružila zadovoljavajuće objašnjenje potpuno različitih pojava kao što su izgaranje, fluidnost i hlapljivost, kao i fizička svojstva boje i mirisa. Situacija se drastično promijenila kada su Lavoisierovi pokusi doveli do novog uvida u pojave kemijskih reakcija općenito i posebno izgaranja, kao i na sastav zraka. Lavoisierovi rezultati doveli su do nove kemije koja je opovrgnula teoriju flogistona. No Lavoisieru nije bilo lako uvjeriti svoje suvremenike, jer su kemičari imali dobre razloge da ne napuste teoriju koja je organizirala sve svoje znanje za novu teoriju ograničene primjene.

Dakle, kada je Lavoisier započeo svoja istraživanja, teorija flogistona je bila i dalje glavna teorija izgaranja. Pretpostavljalo se da će flogiston izaći kada spoj izgori, odnosno da će izgubiti težinu. Izveo je eksperimente spaljivanja sumpora i fosfora u zraku omeđenim vodom i primijetio da se volumen zraka smanjuje, dok su sumpor i fosfor povećavali težinu. Pisao je o svojim rezultatima u tri navrata. U prvoj bilješci objasnio je da se težina povećava zbog fiksiranja velike količine zraka, dok je u drugoj napomeni dodao komentar da kada je fosfor izgario oslobađao je flogiston i upijao zrak. U svojoj trećoj napomeni otišao je korak dalje, odbacio je pojam flogistona i insinuirao da fiksiranje zraka objašnjava i izgaranje i povećanje težine. Iz treće bilješke saznajemo da je Lavoisier postulirao da je izgaranje kombinacija s kisikom, ali ni on ni drugi, podržavajući ili ne teoriju flogistona, nisu uspjeli izolirati i identificirati produkt izgaranja. Iako je Lavoisier ponudio radikalno drugačiji odgovor na mehanizam izgaranja još uvijek nije bio u stanju objasniti razliku između reakcije metala i kiseline koja oslobađa zapaljivi zrak i reakcije između iste kiseline i metalnog vapna, u kojem nije ispušten vodik. Prema teoriji flogistona, metal je rezultat kombinacije metalnog vapna i flogistona, dok je reakcija metala s kiselinom oslobađala zapaljivi zrak i flogiston. Tijekom reakcije metalnog vapna s kiselinom nije došlo do oslobađanja zapaljivog zraka. Lavoisier nije bio u stanju objasniti tu razliku. Tada je sastav kiselina bio je nepoznat i Lavoisier ih je smatrao oksidima. Također ni sastav vode nije bio poznat.^{1,12}

Slika 7. Lavoisier sa suprugom¹³

Nakon provođenja više eksperimenata Lavoisier je poboljšavao svoje objašnjenje mehanizma izgaranja, pokuse je izvodio kad je količina, odnosno volumen zraka bio ograničen. Sada je postulirao da se obični zrak sastoji od dvije vrlo različite tvari, čistog dijela, koji podržava izgaranje i drugog dijela (mefitički zrak, azot), koji ne podržava. Tako je redukcija metalnog vapna u čisti metal izbacila čisti zrak, onaj koji podržava gorenje.

Sljedeći veliki korak je bilo otkriće sastava vode. Nekoliko kemičara, uključujući Priestleya, primijetili su da izgaranje zapaljivog zraka taloži rosu na zidovima posude. Svi su to ignorirali kao nebitnu nuspojavu, osim Cavendisha koji je mislio da je možda rosa ono što je ostavljeno nakon što se flogiston oslobodio od zapaljivog zraka. Daljnji pokusi pokazali su da je to čista voda i da kad je zapaljivi zrak bio spaljen u deflogistoniranom zraku, zrak je nestao u omjeru dva prema jedan.

Lavoisier je odmah shvatio izvanredan značaj ovog otkrića i objasnio ga rekavši da je voda spoj obaju plinova. S tim je objašnjenjem imao ključ za razliku između reakcije metala ili njegovog vapna s kiselinom, priznajući da voda je sudjelovala u reakciji. U prvoj reakciji voda se raspadala i oslobađala svoj zapaljivi plin i deflogistonirani zrak (kisik). Potonji se kombinirao s metalom da bi se dobilo metalno vapno. Druga reakcija bila je jednostavno kombinacija kiseline s metalnim vapnom da bi se dobila odgovarajuća sol.

Sada su postojale dvije vrste zapaljivog zraka, Lavoisier je razlikovao lako zapaljivi zrak (vodik) i teško zapaljivi zrak (ugljkov(II) oksid). To se nije moglo objasniti novom Lavoisierovom teorijom, ali se vrlo lako objašnjavalo flogistonskom teorijom. Na primjer, Priestley je dobio zapaljivi zrak zagrijavanjem finog pepela (željeznog oksida) s ugljikom. Prema Lavoisieru zapaljivi zrak je sastojak vode i mogao se proizvoditi samo u prisutnosti vode, a to je značilo da nova teorija negira prisutnost vode u tijelima. Vidjeli su samo sastavljen oksid željeza i kisika i nisu priznavali prisutnost vode u ugljiku koji se formirao na višim temperaturama. Suprotno ovome, teorija flogistona tvrdila je da je sitni žubor impregniran vodom koja je zamijenila flogiston, a voda je sastavni dio zraka, toliko da je zapaljivi zrak rezultirao sjedinjenjem vode s ugljikom u flogistonu. Ta je reakcija ostala potpuno nerazumljiva sve dok nije William Cumberland Cruikshank (1745.-1800.) pokazao da Lavoisierov teški zapaljivi zrak nije vodik, već ugljikov oksid, koji je nazvao plinovitim ugljikovim oksidom. Ovo je tumačenje prihvaćeno postepeno, ali bilo je nemoguće uvjeriti Priestleyja, koji je ostao vjeran teoriji flogistona sve do svoje smrti.



Slika 8. Reakcijska posuda za kontrolirano izgaranje vodika¹⁴

Na temelju radova i pokusa nekolicine kemičara, kao i vlastitih pokusima sa zrakom, dušikom i dušikastom kiselinom i metalima, Lavoisier je utvrdio da su sve kiseline sastavljene dijelom od kisika (i nemetala), koji je odgovoran za njihovu kiselost. Na temelju gorenja fosfora pod staklenim zvonom odredio je udio kisika i dušika u zraku (koje je nešto kasnije takvima imenovao prema svojstvima koje je za njih odredio u francuskom izvorniku: *oxigene* i *azote* a prema prijedlogu latinske nomenklature *oxigenium* i *nitrogenium*). Logiku nazivanja elemenata prema nekom izraženom svojstvu upotrijebio je i na ostalim elementima koje je poznao.¹

Lavoisier je promijenio Priestleyevo flogistonsko tumačenje disanja, kod kojeg hrana preko krvi predaje flogiston tijelu te zaključio da se radi o dijelu zraka koje tijelo prima. Zaključak se temeljio na pokusu mijenjanja boje krvi kada se kroz nju propušta zrak različitog sastava.¹

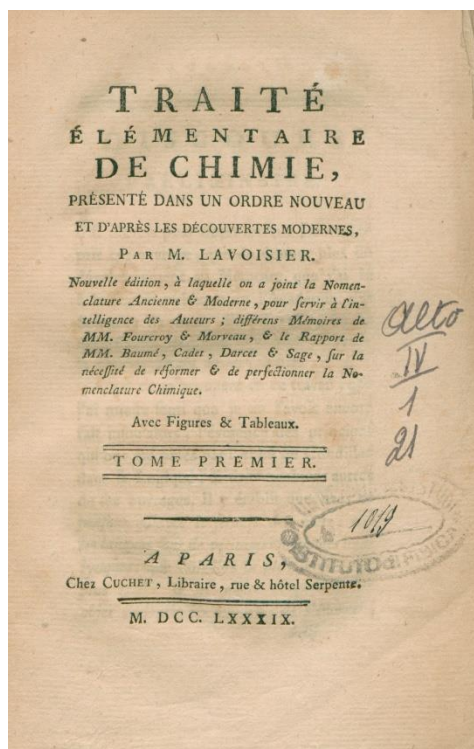
Izveo je teoriju po kojoj sposobnost tvari da gore proizlazi iz čistog zraka (kisika), a ne metala ili gorive tvari, te da porast mase slijedi iz njegovog vezanja na metal, a svjetlost i toplina se oslobađaju uslijed tog procesa. Pri tome je smatrao da je riječ o tvarnoj supstanciji koju je nazvao kalorikum. Konstruirao je i prve kalorimetre pokušavajući je izolirati. Prvi je ustanovio da sve tvari mogu biti u tri agregacijska stanja te da promjena istih ovisi o količini topline kojoj ih izloži.

Mjerio je promjene topline te zaključio da u svim reakcijama vrijedi zakon očuvanja mase i topline. Time je na još jedan način opovrgnuo flogistonsku teoriju s obzirom da je masa oksida iste brojnosti veća od mase metala što nije moguće čak ni ako se pretpostavi da je flogiston beskonačno lagan.¹ Zatim ga je pokus gorenja vodika potaknuo da napravi pokus analize vode, koji se sastojao od željeza kao redukcijskog sredstva, te vode ili vodene pare uz povišenu temperaturu u uvjetima u kojima je mogao sakupljati nastali plin. Tako je uspio sakupiti vodik iznad taloga mješovitog željezovog oksida Fe_3O_4 . Time je dokazano da voda nije element nego spoj.

Njegovi kritičari pokušali su spasiti flogistonsku teorije te su flogiston preinačili u svjetleću tvar, to jest, poistovjetili kalorikum s flogistonom. Lavoisier nikad nije dokazao tvarnu narav topline. Pokazao je eksperimentalno da kada bi flogiston bio dio svjetlosne tvari onda bi ona bez ugljena mogla reducirati vapno u metale, što se ne događa.

Najveći nedostaci Lavoisierove teorije bili su u tezi da gorenjem izlazi iz tvari svjetlosna i toplinska tvar, čiju su hipotetsku egzistenciju pokušali iskoristiti za spas flogistonske teorije, teorijama pomirenja, ali bez velikog uspjeha. Drugi način spasa teorije flogistona vidjeli su u kloru, kojeg su tadašnji kemičari poznavali kao deflogistoniranu klorovodičnu kiselinu. Kao takav imao je kisela svojstva, ali nije sadržavao kisik.¹

Njegovo djelo „Osnova kemije“ izdano A.D. 1789. postalo je važno ne samo zbog popularizacije moderne nomenklature, nego i konačnog pada flogistonske teorije. U sljedeća dva desetljeća je kemija konačno dobila vlastite teorijske temelje dostatne da je se smatra samostalnom znanosti. Unatoč značajnom znanstvenom napretku i radu, Prva Francuska Republika osudila ga je na smrt giljotinom, pogubljen je 8. svibnja A.D. 1794.



Slika 9. Osnove kemije po novom sustavu i prema suvremenim otkrićima, 1789. ¹⁵

Rješavanje problema klora nije bilo lako za kemičare 19. stoljeća. Zbog izrazite reaktivnosti i elektronegativnosti halogenih elemenata bilo je nemoguće da ih se lagano istisne iz njihovih soli. Tek je elektroliza omogućila jednostavno dobivanje, pa time i proučavanje halogena i halogenida koji se ne pojavljuju u prirodi, a mogu se prirediti iz elementarnog halogena.¹

Jospeh Gay-Lussac (A.D. 1778. – A.D. 1850.) bio je jedan od osnivača analitičke kemije, gdje je unaprijedio aparaturu i metode, te je pokušao riješiti problem klora. Otkrio je svih pet oksida klora i odredio im sastav, a pred sam kraj života napokon je dobio i klor. Najpoznatiji je po svom zakonu o plinovima. Utvrdio je da se vodik i kisik kombiniraju u volumenu u omjeru 2:1 da bi tvorili vodu. Eksperimenti s trifluoridom bora i amonijakom naveli su ga na daljnje istraživanje sličnih reakcija, kao što je reakcija klorovodične kiseline i amonijaka gdje je dobio amonijev klorid.¹⁶

Humphry Davy (A.D. 1778. – A.D. 1829.) objasnio je odnos klora prema klorovodičnoj kiselini i neodrživost nekadašnjeg naziva (oksimurijanska kiselina) za klor. Problem klora je bio jedan od najvećih nedostataka Lavoisierovoj teoriji. Davy je utvrdio da oksimurijatična kiselina (klor ili deflogistonirana solna kiselina) jest zapravo elementarne naravi. (referenca brit) Prvo je pokazao kako solna kiselina daje s metalima vodik, a s oksidima vodu. Također

je pokazao da ne sadrži kisik, s obzirom da se ne može reducirati ugljikom, a s fosforom nastaje bezbojna tekućina (PCl_3). S kositrom je dobio tetraklorid, takozvanu Libaviovu tekućinu. Također, pokazao je da podvrgavanjem klorida elektrolizi ne nastaje kisik. Iz toga je zaključio da oksimurijatična kiselina zapravo jest element – klor.^{1,17}

Otkrio je fluor kao analog klora, ali nije ga uspio izolirati, također mu pripisujući kiselina svojstva. Pokazao je da su dijamant i grafit istog sastava, spaljivanjem u čistom kisiku uz pomoć velike leće – to jest, da su građeni od ugljika koji se na visokoj temperaturi zapali u čistom kisiku.

§ 3. ZAKLJUČAK

Iako je flogistonska teorija na kraju bila opovrgnuta, upravo je teorija flogistona bila prva prava znanstvena teorija u kemiji, a bila je zasnovana na oksidaciji i redukciji, odnosno na otpuštanju i primanju flogistona. Kemija je dobila vlastite teorijske temelje dovoljne da je se smatra samostalnom znanosti. Oksidacijsko-redukcijske reakcije omogućile su nam razumijevanje ponašanja elemenata i nastanak spojeva.

U ukupnoj slici povijesti teorije flogistona vjerojatno najzaslužniji ljudi bili su Mayow, Sthal i Lavoisier. Unatoč mnogim zaslugama drugih kemičara oni su u mnogim poljima bili daleko ispred i njihova životna djela položila su temelje sljedećih desetljeća razvoja kemije.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. D. Grdenić, *Povijest kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 2001.
2. <https://plato.stanford.edu/entries/chemistry/#AriChe> (datum pristupa 11.kolovoza 2019.)
3. <https://www.britannica.com/biography/Aristotle> (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
4. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/a/ae/Aristotle_Altemps_Inv8575.jpg/220px-Aristotle_Altemps_Inv8575.jpg (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
5. <https://www.britannica.com/biography/Georg-Ernst-Stahl> (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
6. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/73/Georg_Ernst_Stahl_crop.jpg/240px-Georg_Ernst_Stahl_crop.jpg (datum pristupa 1. lipnja 2019.)
7. https://www.pbagalleries.com/images/lot/2078/207803_0.jpg (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
8. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/0/06/Lomonosov.jpg/220px-Lomonosov.jpg> (datum pristupa 1. lipnja 2019.)
9. M.V. Lomonosov: *Izbrannye trudy po himii i fizike*, AN SSSR, Moskva 1961.
10. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/b4/Priestley_Joseph_pneumatic_trough.jpg/220px-Priestley_Joseph_pneumatic_trough.jpg (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
11. <https://www.britannica.com/biography/Carl-Wilhelm-Scheele>(datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
12. J. Wisniak, *Indian J. Chem. Technol.* 2004. **732-743** (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
13. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/4/4e/David__Portrait_of_Monsieur_Lvoisier_and_His_Wife.jpg/220pxDavid__Portrait_of_Monsieur_Lavoisier_and_His_Wife.jpg (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
14. <https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/18/Hidrogenexp2.gif> (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
15. https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/27/Lavoisier_-_Trait%20de%20chimie%201789_-_3895821_F.tif/lossy-page1-220px-Lavoisier_-

Trait%C3%A9%C3%A9l%C3%A9mentaire_de_chimie%2C_1789_-_3895821_F.tif.jpg (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)

16. <https://www.britannica.com/biography/Joseph-Louis-Gay-Lussac> (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)
17. <https://www.britannica.com/biography/Sir-Humphry-Davy-Baronet> (datum pristupa 11. kolovoza 2019.)