

1 Einführung

1.1 Von der chemischen Affinität zum Massenwirkungsgesetz

Zwei skandinavische Wissenschaftler, der schwedische Mathematiker Cato Maximilian *Guldberg* (1836–1902) und der gebürtige Norweger Peter *Waage* (1833–1900), entwickelten in Oslo (damals Kristiania) 1864 ein grundlegendes physikalisch-chemisches Gesetz.

Guldberg wurde nach seinem Studium in Oslo 1860 Lehrer zunächst für Mathematik an der Königlichen Militärademie, dann für angewandte Mathematik am Königlichen Militär-College. Zugleich lehrte er auch an der Universität, wo er 1869 zum Professor für angewandte Mathematik ernannt wurde.

Waage wurde als Sohn eines Reeders auf der Insel Hitter (Hidra) in Südnorwegen geboren, studierte ab 1854 zunächst Medizin, dann Chemie und Mineralogie an der Universität Oslo. Auf einer Studienreise 1859 hielt er sich auch für einige Zeit bei Robert Bunsen in Heidelberg auf. 1862 kehrte er nach Schweden zurück und erhielt 1866 den einzigen Lehrstuhl für Chemie an der Universität Oslo.

Ab 1862 arbeiteten die befreundeten (und verschwägerten) Wissenschaftler gemeinsam über das Problem der *chemischen Affinität*.

Der Begriff »Affinität« als Bezeichnung für eine Verwandtschaft (Beziehung) zwischen zwei miteinander reagierenden Stoffen wurde bereits im 13. Jahrhundert von *Albertus Magnus* (gest. 1280 in Köln) verwendet. Das Konzept einer »auswählenden Affinität«, die nur von der Natur der reagierenden Substanzen abhängt, entwickelte 1775 der Schwede Torbern *Bergman* (1735–1784). Robert *Bunsen* (1811–1899) führte 1853 »Affinitätskoeffizienten« ein, die er als Proportionalitätsfaktoren zu einer »chemischen Kraft« bezeichnete. Aus ihnen wurden später die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit.

Was man zur Zeit der beiden Wissenschaftler *Guldberg* und *Waage* unter *chemischer Kraft* verstand, hat allgemeinverständlich und anschaulich Julius Adolph *Stöckhardt* (1809–1886, Professor der Chemie an der Königlichen Akademie für Forst- und Landwirte zu Tharandt) in seinem weit verbreiteten Buch »Die Schule der Chemie oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente« (10. Auflage Braunschweig 1858) beschrieben:

» 5. *Chemische Kraft*. Glüht man ein Loth Eisen so lange, bis sich eine starke Rinde von Hammerschlag um dasselbe gebildet hat, und wägt es nachher, so wird man finden, daß es an Gewicht zugenommen hat: es muß also aus der Luft etwas Wägbares zu demselben getreten sein. Dieses Wägbare ist eine Luftart, die man Sauerstoff nennt; durch ihre Vereinigung mit dem Eisen wird sie fest, man ist aber im Stande, ihr durch andere chemische Prozesse die Luftform wieder zu geben. Läßt man den Hammerschlag an feuchter Luft längere Zeit liegen, so wird er allmählig zu Rost und wiegt nun abermals mehr als vorher: er hat Wasser und noch etwas Sauerstoff aus der Luft entzogen und sich damit verbunden. Der Hammerschlag besteht demnach aus Eisen und Sauerstoff [Eisen(II,III)-oxid: Fe_3O_4 , schwarze ferromagnetische Kristalle], der Rost aus Eisen, Sauerstoff und Wasser [vorübergehend auch Eisen(II)-hydroxid, dann rotbraune Eisen(III)-oxidhydrate], welche sich aufs Innigste mit einander vereinigt, welche sich *chemisch* verbunden haben. Als die Ursache dieser Vereinigung, wie alle chemischen Veränderungen überhaupt, sieht man eine eigenthümliche Kraft an, welche man *chemische Kraft* oder *Verwandschaft*, auch *Affinität*, genannt hat, und man sagt von Körpern, welche die Fähigkeit besitzen, sich mit einander zu vereinigen: *sie haben Verwandschaft zu einander*. Eisen hat sonach in der Glühhitze Verwandschaft zum Sauerstoff der Luft, bei gewöhnlicher Temperatur aber auch noch zum Wasser. Ein Ducaten verändert weder seine Farbe noch sein Gewicht, man mag ihn glühen oder an feuchter Luft liegen lassen; wir schließen daraus, daß das Gold zum Sauerstoff und zum Wasser keine Verwandschaft hat. «

Stöckhardt fährt dann in diesem, seinem ersten Kapitel der *Schule der Chemie* mit einer Ausführung über die Bedeutung chemischer Experimente fort, die im Zusammenhang mit den Zielen dieses Buches ebenfalls im Originaltext zitiert werden soll (den Begriff Körper ersetze man nach unserem heutigen Sprachgebrauch durch Stoff, Substanz):

» 6. Eine Kraft lässt sich nicht sehen oder mit Händen fassen, wir bemerken sie nur an den Wirkungen, welche sie hervorbringt. Wollen wir wissen, ob ein Feuerstrahl magnetische Kraft habe, so

Abb. 1 Julius Adolph Stöckhardt (geb. 4.1.1809 in Röhrsdorf bei Meißen, gest. 1.6.1886 in Tharandt bei Dresden).



halten wir eine Nadel an denselben und versuchen, ob dieselbe angezogen wird oder nicht; wir schließen dann aus diesem Verhalten auf die Anwesenheit oder Abwesenheit von Magnetismus. Genau denselben Weg, den Weg durch *Versuche*, muß man einschlagen, um die chemischen Kräfte, die Verwandtschaften der Körper zu einander, kennen zu lernen. Jeder Versuch ist eine Frage, die man an einen Körper richtet, die Antwort darauf erhalten wir durch ein Erscheinung, d. h. durch eine Veränderung, die wir bald durch's Gesicht oder durch den Geruch, bald durch die übrigen Sinne wahrnehmen. Oben wurde die Frage an das Eisen und Gold gestellt: ob sie Verwandtschaft haben zum Sauerstoff? Das in Hammerschlag verwandelte Eisen gab eine bejahende Antwort auf diese Frage, das unveränderliche Gold eine verneinende. Jede Veränderung, jede neue Eigenschaft, die wir an einem Körper wahrnehmen, ist ein Buchstabe in der chemischen Sprache. Um diese leicht und gründlich zu erlernen, ist es daher vor Allem für den Anfänger ersprißlich, sich im Buchstabiren, d. h. im Anstellen von Versuchen zu üben. Hierzu Anleitung zu geben, ist der Zweck dieses Werkchens, in dem *vorzugsweise nur solche Versuche Platz gefunden haben*,

die einerseits leicht, gefahrlos und ohne große Kosten angestellt werden können, andererseits aber geeignet erscheinen, die chemischen Lehren und Gesetze daran zu erkennen und dem Gedächtnisse einzuprägen. «

Der letzte Satz (hervorgehoben vom Autor G.S.) gilt als auch für dieses Buch – mit der Ergänzung, dass für die einfachen und gefahrlosen Versuche vorwiegend Alltagsprodukte verwendet werden.

Am Beispiel eines Versuchs (Einleiten von Chlorgas in Wasser) sei Stöckhardts Darstellungsart von Reaktionsgleichungen und sein Verständnis von *Wahlverwandtschaft* demonstriert (Abb.2).

Stöckhardt schrieb zu diesem Versuch u. a.:

» Es waren nur drei Elemente vorhanden: die Bestandtheile des Wassers und Chlor; es ist klar, das Chlor hat sich mit dem Wasserstoff des Wassers zu Salzsäure verbunden, der Sauerstoff des Wassers aber ist frei geworden. Das Chlor hatte hier die Wahl zwischen dem Wasserstoff und Sauerstoff des Wassers; es wählte den ersteren, woraus erhellt, daß es eine *größere Verwandtschaft zum Wasserstoff* als zum Sauerstoff besitzt. Dieser Vorgang ist wieder ein Beispiel einer *einfachen Wahlverwandtschaft*... «

(Siehe zum Chlor auch Kap. 6.6, zur Wahlverwandtschaft ein weiteres Beispiel in Kap. 4.1.)

Verfolgen wir nun die Entwicklungen von Guldberg und Waage bis zur Formulierung des bis heute gültigen *Massenwirkungsgesetzes* für *chemische Gleichgewichte*.

Die erste Veröffentlichung beider Wissenschaftler erschien zu diesem Thema in einer wenig verbreiteten norwegischen Zeitschrift 1864. Sie wurde von den Kollegen kaum beachtet. Auch die 1867 erfolgte Publikation in einer französischen Fachzeitschrift machte die Fachwelt noch nicht auf diese grundlegenden Untersuchungen aufmerksam. Erst eine Besprechung durch Wilhelm Ostwald im Journal für praktische Chemie 1877, in der er das Gesetz durch weitere Versuche bewies, führten zur einer allgemeinen Verbreitung und Anerkennung.

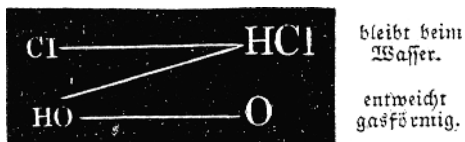


Abb. 2 Stöckhardts Darstellung der Reaktion zwischen Chlor und Wasser als *Wahlverwandtschaft*. (Aus: A. Stöckhardt, *Die Schule der Chemie*, »Chlorgas und Chlorwasser«, S. 155, 10. Aufl. 1858.)



Abb. 3 Wilhelm Ostwald
(geb. 2.9.1853 in Riga, gest.
4.4.1932 in Großbothen bei
Leipzig).

Wilhelm Ostwald (1853–1932) wurde in Riga geboren, studierte ab 1872 in Dorpat Chemie und wurde 1875 Assistent am Physikalischen Institut. Aus dieser Zeit stammt die angesprochene Veröffentlichung, die der Theorie von Guldberg und Waage zum Durchbruch verhalf. Unter dem Titel »Volumchemische Studien; von W. Ostwald, Assistent am physikalischen Cabinet zu Dorpat« erschien seine Arbeit, in der er zunächst Folgendes berichtet (Auszüge; *J. prakt. Chemie* (neue Folge) 8 (1877), S. 385–423):

» **1. Ueber die zwischen Säuren und Basen wirkende Verwandtschaft.**

§ 1. Die Gesetze der chemischen Verwandtschaft sind ein Problem, dessen Lösung man sich vor hundert Jahren näher glaubte, als heute. Denn noch vor Beginn des gegenwärtigen Zeitalters der Chemie, im letzten Viertel des vorigen Jahrhunderts, gab es eine Theorie der chemischen Verwandtschaft (die *Bergmann'sche*), welche alle zur Zeit bekannten Thatsachen umfasste und allgemein angenommen war. (...)

(...) Das eben noch mit dem schönsten Erfolg bebaute Feld der Verwandtschaftslehre verödete dermassen, dass sechzig Jahre nach dem Erscheinen der *statique chimique* [1803 von Berthollet] *Hermann Kopp*, der verdiente Geschichtsschreiber unserer Wissenschaft, gestehen musste: »Die Chemie hat gegenwärtig keine Verwandtschaftstheorie, nach welcher sich alle Erscheinungen consequent erklären liessen; deshalb hilft man sich mit abwechselnder Anwendung von Theorien, die eigentlich sich gegenseitig widersprechen.« [In: Buff, Kopp und Zamminer: *Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie*, 2. Abth., S. 99, 2. Aufl. 1863.]

Bei diesem Missverhältnisse unserer Kenntnisse einerseits der Stoffe, die bei chemischen Vorgängen entstehen, andererseits der Kräfte, welche die letzteren bestimmen, ist es bis heute geblieben, wenn auch zugestanden werden muss, das in neuester Zeit das Interesse für die Fragen der Verwandtschaftslehre lebhafter geworden ist. Insbesondere ist bis zum Jahr 1867 keine Arbeit zu verzeichnen, die einen wesentlichen Fortschritt in Bezug auf Gesetze der chemischen Verwandtschaft enthielte;... «

Damit beschreibt Ostwald den Stand der Wissenschaft vor der Veröffentlichung von Goldberg und Waage und schließt daran unmittelbar an:

» ...ich erspare mir deshalb die Darstellung derselben [die er in einer Fußnote zitiert hat; G.S.], um sofort auf die Schrift von *Guldberg* und *Waage*: *Etude sur les affinités chimiques* (Christiania, 1867) einzugehen, die *in der Geschichte der Verwandtschaftslehre Epoche macht* [Hervorhebung vom Autor G.S.]. Dieselbe enthält nicht sowohl eine vollständige Theorie der chemischen Verwandtschaft, als wesentlich die Lösung eines besonderen Problems, der Massenwirkung. Es ist aber diese Lösung so schön und einfach und so übereinstimmend mit den verschiedenartigsten Versuchen, dass obiges Urtheil wohl gerechtfertigt ist. «

In jedem Lehrbuch sowohl der Anorganischen als auch der Physikalischen Chemie gehört die Behandlung des chemischen Gleichgewichts, des *Massenwirkungsgesetzes*, zu den elementaren Kapiteln, die sich der Reaktionsgeschwindigkeit (mit Arrhenius' scher Gleichung), der Aktivierungsenthalpie und dem Gleichgewichtszustand wid-

men mit Sonderanwendungen wie dem Nernst'schen Verteilungssatz, dem Henry-Dalton'schen Gesetz, der elektrolytischen Dissoziation, dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz sowie der Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung (Katalysatoren) und der Verschiebung von Gleichgewichten (Prinzip von Le Chatelier).

Wilhelm Ostwald promovierte 1878 über »Volumchemische und optisch-chemische Untersuchungen« und erhielt 1882 eine Professur am Polytechnikum in Riga. Somit hatte ein noch nicht promovierter junger Nachwuchswissenschaftler bereits ein Jahr vor seiner Promotion den wissenschaftlichen Wert der Arbeit von Guldberg und Waage erkannt und in seiner Dissertation durch eigene Untersuchungen bestätigt und vertieft. Bereits 1887 wurde Ostwald auf den ersten und bis dahin einzigen speziellen Lehrstuhl für Physikalische Chemie an die Universität Leipzig berufen. 1906 verließ er die Universität und widmete sich als Privatgelehrter sowohl neuen experimentellen Forschungen zu einer praktisch anwendbaren Farbenlehre als auch schriftstellerischen Arbeiten in seinem Landhaus in Großbothen. 1909 erhielt er den Nobelpreis für Chemie.

Chemikern unserer Zeit ist er durch das *Ostwald'sche Verdünnungsgesetz* (für schwache Elektrolyte, 1888) sowie durch die *Ostwald'sche Stufenregel* in Erinnerung geblieben. Weitere wichtige Forschungen unternahm er auf dem Gebiet der Katalyse. 1890 führte er den Begriff der *Autokatalyse* ein. Er begründete 1887 die »Zeitschrift für Physikalische Chemie«, 1889 die Reihe »Klassiker der exakten Wissenschaften« und schrieb u. a. 1894 das grundlegende Lehrbuch »Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie«, aus dem im Folgenden auch die Texte über die *Chemischen Gleichgewichte* zitiert werden.

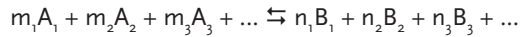
In der 7. Auflage von 1920 schrieb Ostwald im 4. Kapitel über die »Theorie der Lösungen«:

» § 2. Chemische Gleichgewichte.

6. Das Gesetz der Massenwirkung.

Für das chemische Gleichgewicht kommen zwei Fälle in Frage: das homogene und das heterogene Gleichgewicht. Homogenes Gleichgewicht findet in Gebilden statt, die aus einer einzigen Phase bestehen, also in Gasen und homogenen Flüssigkeiten. Homogene feste Körper brauchen grundsätzlich nicht ausgeschlossen zu werden, kommen aber praktisch nicht in Betracht.

Das Gesetz des homogenen Gleichgewichtes kann folgendermaßen ausgesprochen werden. Sei eine umkehrbare chemische Reaktion gegeben, die der allgemeinen chemischen Gleichung



entspricht, wo das Zeichen \rightleftharpoons bedeuten soll, daß der Vorgang ebenso wohl der von links nach rechts, wie der von rechts nach links gelesenen Formel gemäß erfolgen kann, und bezeichnet man mit $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$ und $\beta_1, \beta_2, \beta_3 \dots$ die Konzentration der Stoffe $A_1, A_2, A_3 \dots$ und $B_1, B_2, B_3 \dots$, während $m_1, m_2, m_3 \dots$ und $n_1, n_2, n_3 \dots$ die Zahl der an der Reaktion beteiligten Mole darstellt, so gibt [ergibt sich] folgende Gleichung

$$\alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \alpha_3^{m_3} \dots = k \beta_1^{n_1} \beta_2^{n_2} \beta_3^{n_3} \dots,$$

wo k ein Koeffizient ist, welcher von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängt.

Die Konzentration wird berechnet, indem man angibt, wieviel Mole des betrachteten Stoffes in einem Liter Flüssigkeit enthalten sind. Unter einem Mol versteht man das in Grammen ausgedrückte Molargewicht des Stoffes.

Das Gesetz ist sehr allgemein. Wird als Konzentration die Menge des einzelnen Stoffes dividiert durch das Gesamtvolum(en) genommen, so muß man es als ein Grenzgesetz ansehen, das nur für verdünnte Lösungen gültig ist. Durch passende Definition der Konzentration könnte man es allgemeingültig machen, doch ist für konzentrierte Lösungen ein solcher allgemeingültiger Ausdruck noch nicht bekannt. Für unsere Zwecke ist die angegebene einfache Definition vollkommen ausreichend.

Als Stoffe, die an der Reaktion beteiligt sind, kommen alle in Betracht, die eine Umsetzung erfahren und ihre Konzentration ändern. Es gibt einzelne Fälle, wo zwar die erste dieser beiden Bedingungen erfüllt ist, nicht aber die zweite. Dies tritt insbesondere ein, wenn der Vorgang in einer Lösung erfolgt und das Lösungsmittel sich an ihm beteiligt. In solch einem Falle bleibt der betreffende Faktor α_m oder β_n konstant und kann mit dem Koeffizienten k vereinigt werden.

Wenn sich Ionen an der Reaktion beteiligen, so sind sie als selbständige Stoffe zu behandeln. Man darf also in den Gleichungen die elektrolytisch dissoziierten Stoffe nicht nach ihren gewöhnlichen

Formeln schreiben, sondern muß ihren Dissoziationszustand ausdrücken. Chlorkalium [Kaliumchlorid] in sehr verdünnter Lösung, wo dieses Salz vollständig dissoziiert ist, darf daher in einer solchen Gleichung nicht als KCl auftreten, sondern muß $K [K^+] + Cl [Cl^-]$ geschrieben werden. (...)

Das oben in mathematischer Gestalt aufgestellte Gesetz ist nichts als die allgemeinste Form des vor mehr als hundert Jahren zuerst von Wenzel [Carl Friedrich Wenzel (1740–1793), Assessor am Oberhüttenamt Freiberg, Arkanist der Meißner Porzellanmanufaktur, Hauptwerk »Lehre von der Verwandtschaft der Körper« (1777)] aufgestellten Gesetzes der Massenwirkung, wonach die chemische Wirkung jedes Stoffes proportional seiner wirksamen Menge oder seiner Konzentration ist. Man darf gegenwärtig dies Gesetz als ein allgemein zutreffendes ansehen, nachdem es insbesondere in den letzten Jahren eine außerordentlich mannigfaltige und vielseitige Bestätigung erfahren hat. Einige Ausnahmen, welche früher vorhanden zu sein schienen, haben sich durch die Dissoziationstheorie und die aus ihr fließende Forderung, die Ionen als selbständige chemische Stoffe zu behandeln, bestätigen lassen, so daß auch in dieser Beziehung die Theorie der elektrolytischen Dissoziation eine wesentliche Lücke in dem Gebäude der theoretischen Chemie zu schließen ermöglicht hat.

Die einzige Beschränkung, welcher die Ionen bezüglich ihrer Freiheit unterliegen, liegt darin, daß positive und negative Ionen stets und überall in äquivalenter Menge vorhanden sein müssen. Eines besonderen Ausdruckes bedarf diese Beschränkung in den Formeln nicht; sie gibt nur eine Bedingungsgleichung zwischen den Konzentrationen der verschiedenen Ionen, die man gewöhnlich von vornherein in den Koeffizienten zum Ausdruck bringen kann. «

Dieser vor über 100 Jahren verfasste Text (bereits in der ersten Auflage von 1894 vorhanden) ist inhaltlich noch heute gültig. Und so stehen Ausführungen zum Massenwirkungsgesetz am Anfang eines jeden Lehrbuches der Anorganischen Chemie, beispielsweise des Standardwerkes von *Hollemann/Wiberg*, und sie bilden auch die Grundlage der quantitativen Analytik.

Einfache Experimente zum Massenwirkungsgesetz bzw. zum chemischen Gleichgewicht

Versuch Nr. 1 **Einstellung chemischer Gleichgewichte und deren Verschiebung am Beispiel der Wirkung von Backpulver**

Materialien

Weinstein-Backpulver, Teelöffel, 50-mL-Erlenmeyerkolben (oder Becherglas), Plastikpipette, Heizplatte, Rotkohlextrakt (wässrig, als Indikator), Stärke

Durchführung

Das gleiche Volumen an Rotkohlextrakt wird in zwei Gläsern auf etwa 40 bis 50 mL mit Wasser verdünnt. Dem einen Glas fügt man einen halben (gestrichenen) Teelöffel Stärke, dem anderen etwa die doppelte Menge Weinstein-Backpulver hinzu und rührt jeweils kurz um.

Nachdem die Gasentwicklung beendet ist (nach einigen Minuten), wird nochmals umgerührt und die Lösung mit dem Backpulver dann auf einer Heizplatte bis kurz vor dem Sieden erwärmt.

Beobachtungen

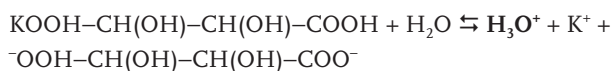
Aus dem Backpulver entstehen langsam und nach und nach Gasblasen. Die Farbe des Rotkohlextraktes verändert sich im Vergleich zur Lösung mit Stärke von Violett (oder auch Blauviolett) zu einem immer deutlicheren Rot.

Im Verlauf des Erwärmens kehrt die Ursprungsfarbe des Rotkohlextraktes wieder zurück, der Rotton verschwindet.

Erläuterungen

Weinstein-Backpulver setzt sich aus Stärke (meist Maisstärke aus ökologischem Landbau), Monokaliumhydrogentartrat (Weinstein) und Natriumhydrogencarbonat zusammen. Die Stärke hat die Funktion, Wasser (Feuchtigkeit) zu binden, um eine vorzeitige (unerwünschte) Reaktion zu vermeiden. Die Reaktion lässt sich in Teilschritten wie folgt formulieren:

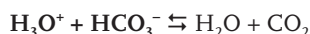
1. Dissoziationsgleichgewicht von Monokaliumhydrogentartrat:



2. Dissoziationsgleichgewicht von Natriumhydrogencarbonat im Wasser:



3. *Reaktiv sind die hydratisierten Wasserstoff-Ionen (Oxonium-Ionen) und Hydrogencarbonat-Ionen (in 1. und 2. fett gedruckt):*

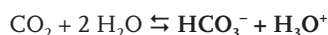


Kohlenstoffdioxid löst sich (zum Teil) in Wasser und führt zur Verschiebung des Gleichgewichtes von rechts nach links (fett gedruckt).

Vereinfacht man in der Diskussion die Reaktion auf das 3. Gleichgewicht, so spielt hier nicht nur die von Ostwald genannte homogene Lösung eine Rolle, sondern es tritt wegen des Übergangs von Kohlenstoffdioxid in die Gasphase auch noch ein heterogenes System auf.

Zunächst beobachtet man, dass offensichtlich die Konzentration an Oxonium-Ionen überwiegt, denn der Rotkohlextrakt färbt sich rot (saurer pH-Wert).

4. Nach dem Abklingen der Gasentwicklung gilt folgendes Gleichgewicht:



Aufgrund der beobachteten Indikatorreaktion kann gefolgert werden, dass das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt.

5. *Verschiebung des Gleichgewichts beim Erwärmen:*

Beim Erwärmen verschiebt sich das Gleichgewicht (4.) wieder auf die linke Seite, und zwar weitgehend vollständig, sodass das gebildete Kohlenstoffdioxid aus dem Gleichgewicht durch den Übergang aus der wässrigen in die Gasphase entfernt wird. Ein Gleichgewicht zwischen wässriger und gasförmiger Phase würde dann auftreten, wenn die Gasphase durch eine Gefäßwand begrenzt wäre, was hier nicht der Fall ist.

Überträgt man diese differenzierten Vorgänge auf den *Backprozess*, so ist das Ergebnis folgendes:

Infolge der aus dem Weinstein durch Dissoziation (temperaturabhängig) entstandenen Oxonium-Ionen verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Hydrogencarbonat-Ionen und Kohlenstoffdioxid zum Letzteren. Dieses wird durch die Temperaturerhöhung beim Backen

(und infolge des geringen, für die Löslichkeit bestimmenden Wasservolumens) als Gas freigesetzt und lockert beim Durchtreten durch den Teig diesen wie gewünscht auf.

Das Beispiel aus der Praxis kann wie dargestellt zu einer differenzierten und vertiefenden Betrachtung und Anwendung chemischer Gleichgewichte auf anschauliche Weise alltagsnah eingesetzt werden.

Versuch Nr. 2

Das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht

Materialien

Mineralwasser (mit »Kohlensäure« und mehr als 100 mg/L Calcium), Rotkohl-Extrakt (als Indikator), 50-mL-Erlenmeyerkolben, 50-mL-Messzylinder, Thermometer, Heizplatte

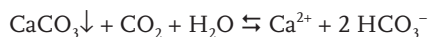
Durchführung und Beobachtungen

Der Erlenmeyer-Kolben wird mit 20 mL Mineralwasser gefüllt. Dann tropft man so viel Rotkohl-Extrakt hinzu, dass die Farbe deutlich erkennbar ist. Anschließend wird das Mineralwasser auf der Heizplatte bis zum Sieden erhitzt. Wenn eine Trübung auftritt, bricht man das Erhitzen ab und kühlt unter fließendem Wasser ab.

Nachdem die Temperatur auf unter 30 °C gesunken ist, ermittelt man das Volumen des getrübbten Mineralwassers im Messzylinder und gießt dann das Wasser in den Erlenmeyer-Kolben zurück. Zum Abschluss des Versuches fügt man das gleiche Volumen an frischem Mineralwasser hinzu, ohne dass dabei viel an gelöstem Gas verloren geht. Mithilfe des Thermometers wird vorsichtig solange umgerührt, bis die Trübung fast vollständig verschwunden ist.

Erläuterungen

Der Versuch demonstriert das in der Natur zu beobachtende *Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht* als ein Gleichgewicht zwischen Carbonat- und Hydrogencarbonat-Ionen, von denen die Carbonat-Ionen (im Unterschied zu den Hydrogencarbonat-Ionen) mit Calcium-Ionen eine in Wasser schwer lösliche Verbindung bilden. Zugrunde liegt folgende Gleichung:



Beim Erhitzen der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht infolge der Freisetzung von Kohlenstoffdioxid wieder nach links – Calciumcarbonat fällt aus. Auf dieser Reaktion beruhen die Abscheidung von

Kesselstein in Kochtöpfen aus kalkhaltigem (hartem) Trinkwasser und die Bildung von *Tropfsteinen* in Tropfsteinhöhlen (*Stalaktiten* von der Höhlendecke abwärts wachsend und *Stalagmiten* vom Boden aufwärts wachsend) beim Verdunsten des harten Wassers aus Kalkgebirgen.

Versuch Nr. 3 **Der Einfluss der Temperatur auf das Iod-Stärke-Gleichgewicht**

Materialien

Stärke (Kartoffelmehl), 50-mL-Erlenmeyerkolben, 0,2%ige Iodlösung (Povidon-Lösung aus der Apotheke mit entmin. Wasser verdünnt), Plastikpipette, Heizplatte, Thermometer

Durchführung

Eine geringe Menge an Stärke wird mit 30 mL Wasser zu einer schwach milchigen Suspension angerührt. Dann fügt man unter Umschwenken des Gefäßes tropfenweise Iodlösung hinzu bis die zunächst blaue Färbung einen Grünton annimmt.

Danach wird die Suspension auf der Heizplatte erwärmt, bis die Blaufärbung verschwindet.

Die erhitzte Lösung lässt man danach unter fließendem kaltem Wasser abkühlen.

Beobachtungen

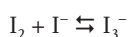
Beim Erhitzen der blaugrünen Suspension verschwindet die Farbe bei etwa 58 °C weitgehend bis auf einen schwachen Gelbton. Nach dem Abkühlen tritt die blaue Farbe unter 40 °C wieder auf.

Erläuterungen

Eine nur *geringe* Menge an Stärke ist erforderlich, damit kein zu deutlicher Effekt der Stärkeverkleisterung die Iod-Stärke-Reaktion überlagert.

Die Temperaturen hängen von der Art der Stärke bzw. des verwendeten Produktes ab. Der Versuch kann daher bei der Verwendung unterschiedlicher Stärkeprodukte (Kartoffel-, Weizen-, Mais- oder modifizierter Kartoffelstärke wie in einem »Sahnesteif«-Produkt) auch unterschiedliche Temperaturen ergeben.

Unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes lässt sich für das Iod bei Anwesenheit von Iodid-Ionen folgendes Gleichgewicht formulieren:



Iod-Moleküle lagern Iodid-Ionen zu einem negativ geladenen Komplex an, dieser bildet mit Stärke einen Komplex:



Exakter ist folgende Aussage:

In die Amylose, den unverzweigten und in Wasser löslicheren Anteil von Stärke (verzweigter Anteil: Amylopektin), dringen I_3^- -Ionen ein, und zwar in den hydrophoben Hohlraum der Amylose-Helix, wo sie sich linear anordnen und entlang der Amylosekette (mit weiteren Iod-Molekülen) längerkettige Polyiodid-Strukturen bilden wie $[\text{I}_5]^-$ oder $[\text{I}_9]^-$ (aus 3 bzw. 4 Einheiten I_2 und I^-). Die hydrophobe innere Oberfläche der Amylosehelix weist eine Spirale von Wassermolekülen auf. Die intensive Blaufärbung ist auf eine Elektronen-Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen diesem Wasserfilm und den Polyiodiden (und auf eine Deformation der Elektronenhülle des Iods) zurückzuführen.

Die zu beobachtende grüne Farbe tritt dann auf, wenn ein Überschuss an Iod (im Wasser gelöst) neben der blauen Einschlussverbindung besteht (Mischfarbe aus Gelb und Blau).

Beim Erwärmen wird das Iod bzw. das Polyiodid-Ion aus der Stärkehelix infolge einer »Entspiralisierung« der Amylose verdrängt und liegt dann nur im Wasser gelöst vor (linke Seite des Gleichgewichts).

Beim Abkühlen stellt sich ein neues Gleichgewicht unter Bildung des Iod-Stärke-Komplexes (verbunden mit einer »Respiralisierung« der Amylose) ein.

Julius Adolph *Stöckhardt* (s. oben) schrieb zu diesem Experiment in der »Schule der Chemie oder Erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente« (10. Aufl., 1858):

» 1 Gran Stärke wird in einem Probirgläschen mit 1 Quentchen Wasser gekocht und der entstandene dünne Kleister mit einigen Tropfen Jodtinctur versetzt: *das Jod verbindet sich mit der Stärke; die Verbindung ist tiefblau*. Beim Kochen verschwindet die blaue Farbe, sie kehrt aber beim Erkalten wieder zurück. Mischt man 1 Tropfen des Stärkekleisters mit 1 Kanne Wasser, so erhält man ohngefähr eine millionfache Verdünnung; selbst diese erhält durch Jodtinctur nach einen violetten Schein. Jod ist demnach ein äußerst empfindliches

Reagens auf Stärkemehl, und umgekehrt Stärke auf Jod. Ein Tropfen Jodtinctur, auf Mehl, Brot, Kartoffeln u. s. w. getröpelt, zeigt uns sofort an, daß sich Stärke in diesen Körpern befindet. «

[*Gran* ca. 0,06 g; *Quentchen*: ausgehend von »Gewichtsmark« 1 M = 8 Unzen = 64 Quentchen; 2 M = 1 Pfund = ca. 357,7 g; 1 Quentchen ist somit ca. 2,8 g (hier 2,8 mL); *Kanne*: sehr unterschiedlich gebrauchte Maßeinheit, ab Gründung des Deutschen Reiches 1 Liter gleichgesetzt; hier als »millionfache Verdünnung« ca. 20 Liter in Bezug auf 2,8 mL!]

1.2 Über den Verlauf chemischer Reaktionen

Auch in diesem Teil der Einführung greife ich zunächst auf das grundlegende Buch von Wilhelm Ostwald (Ausgabe 1920) zurück. Unter der Überschrift »§ 3. Der Verlauf chemischer Vorgänge« behandelt er die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen:

» 14. Reaktionsgeschwindigkeit.

Neben der Kenntnis des Gesetzes der chemischen Gleichgewichtszustände bedarf der Analytiker [und nicht nur dieser; G.S.] noch der des *Verlaufes* chemischer Vorgänge. Denn wenn auch die meisten analytisch verwertbaren Vorgänge Ionenreaktionen sind, welche in unmessbar kurzer Zeit zu Ende gehen, so kommen doch einzelne Prozesse vor, welche nicht in diese Gruppe gehören, und zu deren Beurteilung jene Kenntnis erforderlich ist.

Für die Geschwindigkeit einer Reaktion gilt ein ähnlicher Ausdruck, wie er für das Gleichgewicht aufgestellt worden ist, wie denn der Gleichgewichtszustand in der Tat sich als der Zustand definieren läßt, in welchem die Geschwindigkeit der entgegengesetzt verlaufenden Vorgänge gleich groß geworden ist. Es ist nämlich die Geschwindigkeit eines Vorganges direkt proportional der Konzentration jedes beteiligten Stoffes, wobei, wenn mehrere Molekeln eines Stoffes beteiligt sind, seine Konzentration auf die entsprechende Potenz zu erheben ist. Unter der Geschwindigkeit des Vorganges wird dabei das Verhältnis der umgewandelten Stoffmenge zu der dabei verlaufenden Zeit verstanden. Die Stoffmengen sind hier wie immer nicht in absoluten Gewichtsmengen, sondern nach Molen zu rechnen.

Die verschiedenen Fälle des Reaktionsverlaufes, wie sie, sich je nach der Zahl der reagierenden Stoffe und je nach der Zahl der reagierenden Stoffe und je nach ihrem ursprünglichen Mengenverhältnis gestalten, haben das Gemeinsame, daß sie mit dem größten Wert der Geschwindigkeit beginnen, worauf die Geschwindigkeit immer kleiner wird. Sie geben sämtlich das theoretische Resultat, daß die Reaktion erst nach unendlich langer Zeit vollständig wird. Für die praktische Anwendung kann man sich die Regel merken, daß nach einer Zeit, die zehn- bis zwanzigmal so groß ist, wie die zum Ablauf der Hälfte der Reaktion erforderliche, der noch ausstehende Rest unter den Betrag des Meßbaren herabgegangen zu sein pflegt. «

Zu Beginn dieses Kapitels stellte Ostwald fest, dass *Ionenreaktionen in unmessbar schneller Zeit zu Ende gehen*. Bis in die 1960er Jahre galt diese Aussage als korrekt. In den Standardlehrbüchern der Physikalischen Chemie stand noch der Satz, dass Neutralisationen unmessbar schnell verlaufen. 1967 erhielt der Göttinger Wissenschaftler Manfred Eigen (Jahrgang 1927), Direktor am damaligen Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, mit zwei englischen Kollegen den Nobelpreis für seine Arbeiten über Untersuchungsmethoden, die es ermöglichen, in sehr kurzen, bisher nicht messbaren Zeiträumen ablaufende chemische Reaktionen zu verfolgen.

Erst die von Eigen entwickelten Messmethoden haben es möglich gemacht, den Verlauf und die Geschwindigkeit von Reaktionen zu ermitteln, die »schnell« im Vergleich mit der Auflösungsgeschwindigkeit unseres sinnlichen Wahrnehmungsvermögens verlaufen, im Vergleich mit der Geschwindigkeit also, in welcher eine Reaktion von unserem Auge noch registriert werden kann. »Unmessbar schnell« sind sie deshalb, weil die Zeit, die notwendig ist, um die Reaktion auszulösen (im Falle der Neutralisation von Salzsäure mit Natronlauge das Mischen der Ausgangsstoffe), um einige Zehnerpotenzen länger ist, als die eigentliche Reaktion dauert.

Obwohl sinnvolle Vorrichtungen konstruiert wurden, um den Vorgang des Vermischens auf Bruchteile einer Sekunde zu reduzieren, gelang es jedoch nicht, in den Bereich vorzustößen, in welchem sich der Neutralisationsvorgang abspielt. Oxonium- und Hydroxyd-Ionen sind die eigentlichen Verantwortlichen für die allgemeinen Eigenschaften von Säuren bzw. Basen (s. Kap. 2). Sie vereinigen sich bei der Neutralisation zu Wasser. Außer der Stoffumsetzung, hier einer Ionenreaktion, erfolgt gleichzeitig eine Umsetzung von Energie. Es wird Energie frei, im Fall der Neu-

tralisation in Form von Wärme, die bei konzentrierten Lösungen von Säuren und Basen sehr deutlich spürbar wird.

Der Energieumsatz ist die Voraussetzung für das Zustandekommen einer chemischen Reaktion überhaupt. Bildlich dargestellt befinden sich Ausgangsstoffe und Endprodukte einer Reaktion auf unterschiedlich hohen Plattformen (Niveaus) im Hinblick auf ihren Energieinhalt, wobei das Energieniveau der Endprodukte niedriger liegen muss als das der Ausgangsstoffe, damit eine Reaktion unter Freiwerden von Energie überhaupt zustande kommen kann. Zwischen diesen Plattformen befindet sich ein mehr oder weniger hoher Berg, der überschritten werden muss. Er charakterisiert einen energiereichen Übergangskomplex der Reaktionspartner, der bei Aufnahme von sogenannter Aktivierungsenergie gebildet wird. Dieser Komplex kann entweder unter Abgabe der aufgenommenen Energie wieder in die Ausgangsstoffe zerfallen oder aber durch Abgabe einer größeren Energiemenge in das Endprodukt übergehen. Fassen wir das bisher Beschriebene über den Ablauf einer chemischen Reaktion zusammen, so ergibt sich im Zeitlupentempo folgendes Bild:

Bei einer Reaktion zwischen Ionen vereinigen sich die entgegengesetzt geladenen Teilchen, im Fall der Neutralisation die Oxonium- und Hydroxid-Ionen, zu einem neutralen Molekül, hier dem Wasser. Nachdem die positiv und negativ geladenen Ionen zueinander gefunden haben (sie werden in ihrer Bewegung durch den Zusammenstoß mit Wassermolekülen und Ionen ununterbrochen gestört), entsteht zunächst ein Übergangs- oder Begegnungskomplex, der mehr Energie sowohl als die Ionen selbst als auch als das entstehende neutrale Molekül besitzt. Unter Abgabe von Energie geht dieser Komplex in die endgültige chemische Verbindung, hier das Wasser, über; ein Teil könnte theoretisch auch wieder in die beiden Ionen zerfallen.

Der eigentliche Vorgang der Neutralisation, also die Vereinigung von Oxonium- und Hydroxid-Ionen zu Wasser, spielt sich innerhalb von 10^{-10} bis 10^{-11} Sekunden ab. Um sich von dieser äußerst geringen Zeitspanne ein ungefähres Bild zu machen, denke man an folgende Relation: 10^{-10} Sekunden (0,1 Nanosekunden) verhalten sich zu einer Sekunde wie eine Sekunde zu etwa 320 Jahren.

Die Gesamtgeschwindigkeit einer Reaktion wird in der Chemie als die pro Zeiteinheit gebildete Menge an Endprodukten verstanden. Sie ist geringer als zum Beispiel für sich genommen die Geschwindigkeit der Vereinigung zweier einzelner Ionen zu einer neutralen Verbindung, weil ein Teil der bereits gebildeten Verbindung in einer rückläufigen Reaktion (s. Kap. 1.1 über chemische Gleichgewichte), hervorgerufen durch Zusammenstöße mit Molekülen und Ionen, wieder in die einzelnen Ionen zerfällt. Diesen rückläufigen Vorgang bezeichnet man allgemein als Zerfall, in diesem Fall als Dissoziation des neutralen Moleküls Wasser in die Ionen:



Die für den Beobachter von außen durch die Messung der Zunahme der Reaktionsprodukte (oder der Abnahme der Ausgangsstoffe oder Reaktanden) erkennbare Reaktionsgeschwindigkeit ist also die Differenz zwischen der Geschwindigkeit der Reaktion, die zu den Endprodukten führt, und der Geschwindigkeit des Zerfalls dieser Endprodukte.

Haben sich beide Teilreaktionen, die gleichzeitig nebeneinander ablaufen, eingependelt, so scheint dem Betrachter die Reaktion zum Stillstand gekommen zu sein. Das System befindet sich im chemischen Gleichgewicht, einem *dynamischen Gleichgewicht*. Bezeichnen wir die Moleküle und Ionen als Mikrosystem, so laufen in ihm ständig Reaktionen ab, obwohl das Makrosystem dem Betrachter in Ruhe erscheint, da sich die pro Zeiteinheit gebildete Menge an Reaktionsprodukten nicht ändert. Diese Tatsache – dass eine chemische Reaktion bis zur Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes sichtbar abläuft (s. Kap. 1.1 zum chemischen Massenwirkungsgesetz) – war der Ausgangspunkt für die Messmethoden von Eigen zur Betrachtung und quantitativen Beschreibung zuvor unmessbar schneller Reaktionen.

Beeinflusst werden die Reaktionsgeschwindigkeit und auch die Lage des Gleichgewichtes durch eine Reihe von Faktoren, zum Beispiel durch die Konzentration der Reaktionspartner und die Temperatur, die im Reaktionsmedium herrscht. Je mehr Teilchen eines Ausgangsstoffes sich in einer Volumeneinheit befinden, d. h. je größer die Konzentration des Stoffes ist, um so größer ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass zwei Teilchen sich treffen, miteinander reagieren und schließlich ein Produkt bilden. Bei einer Erhöhung der Konzentration entsteht demnach auch eine größere Menge Produkt pro Zeiteinheit; die Reaktionsgeschwindigkeit gemäß der genannten Definition wird somit erhöht. Zu unterscheiden von dieser Gesamtgeschwindigkeit einer Reaktion – der Bruttogeschwindigkeit, die ein Beobachter von außen registriert – ist die tatsächliche Geschwindigkeit, mit der zwei Teilchen sich zu einer neuen Verbindung vereinigen.

Bei einer Erwärmung des Mediums, also bei Energiezufuhr, wird die Bewegung der Ausgangsstoffe intensiviert und dadurch wiederum in den meisten Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht. Die Bruttogeschwindigkeiten zahlreicher Reaktionen ließen sich auch vor Eigens Arbeiten bestimmen, jedoch war man über die besonders interessanten Vorgänge, die sich zwischen einzelnen Molekülen oder Ionen in kürzesten Zeiträumen abspielen, völlig im Unklaren.

Das Prinzip der von Eigen entwickelten und angewendeten Verfahren besteht in der Störung des für die Reaktion charakteristischen chemischen Gleichgewichts.

Diese Störung erfolgt für einen sehr kurzen Moment; sie hat eine Verschiebung des Gleichgewichts zur Folge und erzeugt eine sogenannte *Überschussreaktion* in einer bestimmten Richtung. Bei der Neutralisation könnte durch eine solche Störung beispielsweise die Dissoziation des Wassers in die Ionen verstärkt werden. Hört die Störung auf, so klingt die Überschussreaktion bei der nun erfolgenden Wiederherstellung des Gleichgewichtes ab. Im Prinzip wird also in ein Reaktionssystem ein Signal geschickt, das aufgrund der Energie, die es dem System für eine kurze Zeit zuführt, eine Verschiebung des Gleichgewichts hervorruft. Nach der Beendigung der Störung empfängt man aus dem System das Signal, das durch die Wiederherstellung des Gleichgewichts entsteht.

So einfach diese Methode in den Grundgedanken auch erscheint, so schwierig ist ihre messtechnische Verwirklichung und Anwendung. Als Auslösungssignale dienen meist mechanische oder elektrische Mikrowellen. Schwierigkeiten technischer Art ergaben sich unter anderem bei der Registrierung solcher Signale.

Wenden wir uns zunächst der Vorgeschichte der Eigen'schen Messmethoden zu, so stoßen wir auf Untersuchungen über die Schallabsorption in wässrigen Elektrolyt-, d.h. Salzlösungen, die im 3. Physikalischen Institut der Universität Göttingen Anfang der 1950er Jahre durchgeführt wurden. Technisch wichtig waren diese Experimente im Hinblick auf Entfernungsmessungen in Salzwasser durch die Schallleitung. Man stellte dabei fest, dass Ultraschall bestimmter Wellenlängen durch das Meerwasser wesentlich stärker absorbiert wurde als durch reines (destilliertes) Wasser. Als Urheber dieser Schallabsorption erwies sich das Magnesiumsulfat. Im Labor wurden diese Experimente folgendermaßen durchgeführt: Man ließ auf eine Lösung des Salzes Schall bestimmter Stärke und Frequenz einwirken und bestimmte, inwieweit dieser Schall nach dem Durchgang durch die Lösung geschwächt (wie viel Schallenergie absorbiert) worden war. Die Frequenz des Schalls wurde dabei verändert, und so erhielt man ein Diagramm, das die Abhängigkeit der Schallabsorption von der Frequenz des Schalls darstellte. Im Falle der Magnesiumsulfat-Lösung erhielt man ein Spektrum mit zwei voneinander getrennten Absorptionsmaxima. Bis zu den im Anschluss an diese Arbeiten von Eigen und seinen Mitarbeitern durchgeführten Untersuchungen wusste man nicht, auf welche Ursache die Energieabgabe der Schallwellen zurückzuführen ist.

Messungen mit Lösungen eines anderen Magnesiumsalzes und eines anderen Sulfats zeigten schon bald, dass die Magnesium- und Sulfat-Ionen allein nicht für die Absorption des Schalls verantwortlich sein konnten, sondern dass es sich um eine Wechselwirkung zwischen Magnesium-Ionen, Sulfat-Ionen und dem Wasser handeln musste. Nun ist das Magnesium-Ion in wässriger Lösung mit einer Hülle

von Wassermolekülen umgeben, die in Form eines Komplexes an das zentrale Magnesium-Ion gebunden sind. In diesem Verband eines Ions mit Wassermolekülen, einem Aquakomplex, werden bei Einwirkung des Ultraschalls schrittweise die gebundenen Wassermoleküle durch Sulfat-Ionen ersetzt. Das gemessene Spektrum konnte also die Klärung einer chemischen Reaktion, nämlich der schrittweisen Substitution von Wassermolekülen aus dem Magnesium-Aquakomplex durch Sulfat-Ionen, herbeiführen.

Die aus diesen Experimenten weiter- und neuentwickelten Messverfahren zur allgemeinen Untersuchung chemischer Reaktionen werden als *Relaxationsverfahren* bezeichnet. Eine Schallwelle, physikalisch gesehen eine periodisch in der Luft fortschreitende Druckänderung, wirkt auf ein chemisches System, das in Form einer wässrigen Lösung vorliegt. Die Einwirkung der Druckänderung auf das in der Lösung herrschende chemische Gleichgewicht hat eine mit endlicher Geschwindigkeit ablaufende chemische Überschussreaktion in einer Richtung zur Folge. Verläuft nun die Druckänderung sehr langsam im Vergleich zur chemischen Reaktion, über die man Näheres erfahren will, so folgt das gesamte System, das aus den Ausgangsstoffen, Produkten, Lösemittelmolekülen und den infolge des Übergangskomplexes gebildeten Zwischenstufen besteht, diesen Änderungen ohne Verzögerung.

Für die reaktionskinetischen Untersuchungen, die Aussagen über den Ablauf (den Mechanismus) der Reaktion liefern sollen, ist nun der Bereich von Interesse, in dem die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung ähnlich der Geschwindigkeit der Druckänderung wird. Dort geschieht Folgendes: Das System, das sich im Augenblick der äußeren Einwirkung noch im Gleichgewicht befindet, versucht sich laufend der Druckänderung anzupassen. Diese Anpassung gelingt ihm jedoch nicht unmittelbar, sondern es hinkt immer etwas hinter der Druckänderung her. Dieser *Relaxationseffekt* verläuft, für eine Ionenwolke exemplarisch erläutert, folgendermaßen:

Wie am Beispiel der Magnesium-Ionen erklärt, sind diese Ionen in wässriger Lösung mit einer Hülle von Wassermolekülen umgeben und deshalb annähernd kugelförmig. In dieser Hülle um ein Zentral-Ion befinden sich weitere, meist zu diesem entgegengesetzt geladene Ionen. Das gesamte Gebilde um ein Zentral-Ion herum einschließlich des Zentral-Ions selbst wird als *Ionenwolke* bezeichnet. Befindet sich dieses kugelförmige Gebilde in einem elektrischen Feld, beispielsweise zwischen Platten eines geladenen Kondensators, so werden die in der Wolke enthaltenen Ionen gemäß ihrer Ladung in Richtung der Platten in Bewegung gesetzt. Die Ionenwolke wird dabei zerstört und muss sich ständig neu ausbilden. Da die Geschwindigkeit des Ab- und Aufbaus aber nicht unendlich klein ist (in diesem Falle würde sich die Ionenwolke infolge der Trägheit so verhalten, als ob sie nicht gestört

würde), wird die kugelige Gestalt der Ionenwolke verformt. Die Zeit, welche die Ionenwolke zum Auf- und Abbau benötigt, wird als *Relaxationszeit* bezeichnet. Der *Relaxationseffekt* hängt also mit der ständigen Störung und Neuausbildung der Ionenwolke durch die erzwungene Bewegung des Zentral-Ions zusammen.

Relaxationsvorgänge, die durch Druckänderungen in einem System hervorgerufen werden, lassen sich mathematisch beschreiben. Die daraus berechnete Relaxationszeit ist wiederum auf einfache Weise mit den kinetischen Konstanten des Reaktionssystems verknüpft, aus denen sich auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion schließen lässt. So schließt sich also der Kreis vom Störmanöver an dem im Gleichgewicht befindlichen chemischen System, das den messbaren Relaxationseffekt zur Folge hat, über ein System mathematischer Gleichungen zum Mechanismus der zu untersuchenden Reaktion.

Die von Eigen entwickelten Methoden bedienen sich zur Störung des Gleichgewichts nicht des Schalldrucks, sondern beispielsweise der schon erwähnten elektrischen Feldstärke. Auf diese Weise lassen sich vor allem Dissoziationsgleichgewichte von Salzen und anderen Elektrolyten untersuchen sowie *Neutralisationsgeschwindigkeiten* bestimmen.

Als besonders wichtig hat sich ein weiteres Relaxationsverfahren, das sogenannte *Temperatursprungverfahren*, erwiesen. Die Störung des chemischen Systems erfolgt in diesem Fall durch das Entladen eines elektrischen Kondensators, wodurch die Temperatur der Lösung in sehr kurzer Zeit (sprunghaft) ansteigt und das System aus dem temperaturabhängigen Gleichgewicht gebracht wird. Mithilfe optischer Verfahren kann die chemische Umwandlung, die dabei erfolgt, am bequemsten verfolgt werden. So kann die Änderung der Absorption von Lichtstrahlen einer bestimmten Wellenlänge während des Relaxationseffektes in einem Spektralphotometer automatisch aufgezeichnet werden.

Dieses einfache Prinzip wurde von Eigen und seinen Mitarbeitern zu einer Standardmethode entwickelt. Dabei mussten etliche Schwierigkeiten überwunden werden, die zum Teil mit der ungleichmäßigen Aufheizung des Reaktionssystems, zum Teil auch mit der Registrierung der Reaktionssignale (damals noch ohne Computer) zusammenhingen. Die Bedeutung des Temperatursprungverfahrens liegt in den weitreichenden Anwendungsmöglichkeiten von der anorganischen Chemie bis zu den Vorgängen im molekularen Bereich biologischer Systeme. Die Ergebnisse gestatten einen tiefen Einblick in den genauen Ablauf einer chemischen Reaktion, in die Aufeinanderfolge und Dauer der einzelnen Reaktionsschritte, die Faktoren, welche die einzelnen Schritte beeinflussen können und führen so zu einer mathematisch exakten Beschreibung chemischer Vorgänge. Erst mithilfe reaktionskinetischer

Messungen kann ein tieferes Verständnis für eine Reaktion gewonnen werden; erst wenn man den wirklichen Ablauf einer Reaktion in allen Einzelheiten kennt, kann man ihn auch in den »Griff« bekommen.

Die beschriebenen Methoden ermöglichen eine lückenlose Untersuchung chemischer Reaktionen über einen Zeitbereich zwischen Bruchteilen einer Nanosekunde und mehrerer Sekunden. Erst nach der Einführung der Relaxationsverfahren konnte der Mechanismus (der genaue zeitliche und räumliche Ablauf) vieler anorganischer Reaktionen zugänglich gemacht werden, wohingegen in der organischen Chemie, bedingt durch den viel langsameren Verlauf ihrer Reaktionen, schon umfangreiches mechanistisches Material vorlag.

Die *Neutralisation* wurde von Eigen eingehend untersucht mit folgendem Resultat:

Jede Begegnung zwischen einem positiv geladenen Wasserstoff-Ion und einem negativ geladenen Hydroxid-Ion führt »augenblicklich«, d. h. innerhalb von etwa *0,1 Nanosekunden*, unter Ladungsneutralisation zur Vereinigung zum Molekül Wasser.

Versuch Nr. 4

Schnelle Ionenreaktion am Beispiel des Anthocyan-Farbstoffs Rubrobrassin

Materialien

Wässriger Rotkohlextrakt, Natron (Natriumhydrogencarbonat), Citronensäure, entmin. Wasser, Schnappdeckelgläser, Löffel

Durchführung

In einem Glas wird der Rotkohlextrakt mit entmineralisiertem Wasser verdünnt, bis eine gerade noch durchsichtige Lösung entstanden ist. Diese Lösung wird auf drei Gläser verteilt. Dann fügt man je einem Glas einen kleinen Löffel voll Natron bzw. Citronensäure hinzu und schwenkt um.

Beobachtungen

Es treten sofort Farbänderungen nach Rot bzw. Blau auf.

Erläuterungen

Das Hauptanthocyan des Rotkohls – Rubrobrassin – weist insgesamt drei Hydroxy-Gruppen auf, die nacheinander in Abhängigkeit vom pH-Wert (mit zunehmendem pH-Wert) dissoziieren können. Auf die Deprotonierung dieser Gruppen und zusätzlich auf eine sogenannte Stapelung der ionisierten Moleküle sind die Farbänderungen im Wesentlichen zurückzuführen. Rubrobrassin erfüllt somit die Funktion eines pH-Indikators (s. dazu in Kap. 2).

Versuch Nr. 5**Langsame Reaktion am organischen Molekül:
Ringöffnung am Anthocyan-Farbstoff Rubrobrassin****Materialien**

Wässriger Rotkohlextrakt, 2%ige (0,5 mol/L) Natriumhydroxid-Lösung (hergestellt aus einem Rohrreiniger), Plastikpipette, Schnappdeckelglas oder kleines Becherglas

Durchführung

Zu ca. 10 mL Natriumhydroxid-Lösung pipettiert man einige Tropfen des Rotkohlextraktes, sodass eine deutliche Grünfärbung auftritt. Diese Lösung lässt man bei Raumtemperatur einige Stunden stehen und stellt nach jeweils 1 Stunde fest, ob eine Farbänderung aufgetreten ist.

Beobachtungen

Erst nach mehr als 1–2 Stunden erhält die grün gefärbte Lösung einen Gelbton, der sich mit fortschreitender Reaktionszeit weiter verstärkt.

Hinweis: Die Farbänderung ist temperaturabhängig; die Reaktion kann bei höherer Temperatur wesentlich beschleunigt werden.

Erläuterungen

Anthocyan-Molekülen liegt ein 2-Phenyl-2H-benzo-1-pyran-System mit drei bis sechs Hydroxygruppen und/oder Methoxygruppen zugrunde. Sie zählen zu den mehrfach ungesättigten Sauerstoff-Heterocyclen. Die grüne Farbe in alkalischer Lösung ist bereits eine Mischfarbe aus Blau (aufgrund der Ionisierungen bzw. Deprotonierungen im vorherigen Experiment) und Gelb, das nach einer Sauerstoff-Ringöffnung auftritt. Der Vorgang dieser Sauerstoff-Ringöffnung verläuft bei Raumtemperatur sehr langsam. Nach dem Ansäuern der Lösung können dann auch nicht mehr die Farben der ionisierten Formen erzielt werden.

Anregungen für ähnliche Versuche**Materialien**

wie oben, zusätzlich ein zweites Becherglas, Löffel, Schnellentkalker (mit Citronen- und Amidoschwefelsäure)

Durchführung

Auch nach einigen Stunden kann der Rotkohlextrakt in der Lösung von Natriumhydroxid noch einen geringen Grünstich aufweisen. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich experimentell überprüfen, inwieweit die beschriebene Ringöffnung vollständig verlaufen ist oder ob noch ein Gleichgewicht vorliegt. Vor Beginn des oben beschriebenen

nen Versuchen werden daher zwei Lösungen mit gleicher Konzentration (gleich Tropfenzahl) an Rotkohlextrakt hergestellt – einmal in Wasser (Leitungswasser geeignet), einmal in der Natronlauge. Nach 1–2 Stunden wird dann jedem Becherglas ein Löffel Schnellentkalker hinzugefügt und durch Umrühren gelöst.

Beobachtungen

Die Lösung des Rotkohlextraktes in Wasser färbt sich intensiv rot, die grüngelbe Lösung dagegen nur schwach rosa.

Erläuterungen

Durch den Vergleich der Farbtöne bzw. Farbtintensitäten in beiden Gläser lässt sich das Ausmaß der Ringöffnung qualitativ abschätzen. In der Regel wird keine vollständige Ringöffnung erreicht, nur nach einem Erwärmen ist die danach angesäuerte Lösung fast farblos.

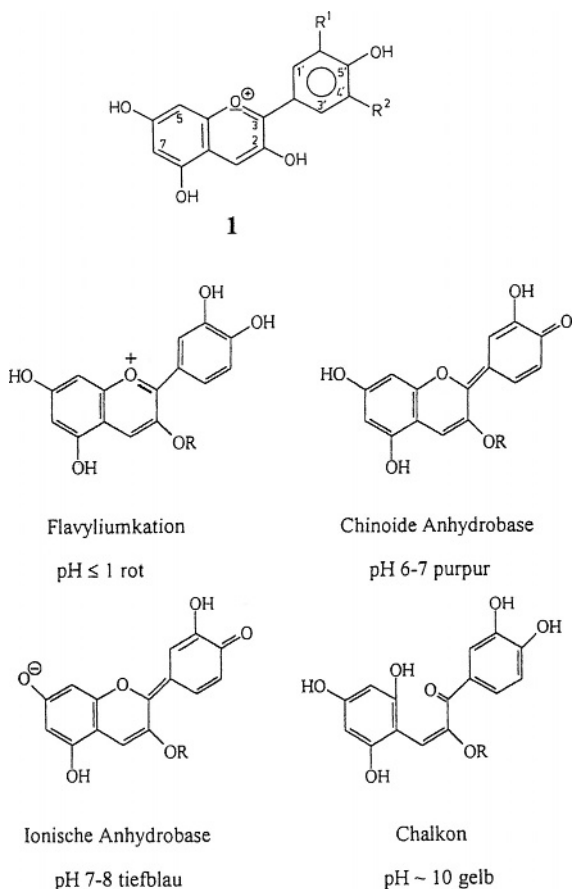


Abb. 4 Die pH-abhängigen Grundstrukturen der Anthocyane.
(Aus: G. Schwedt, *Experimente mit Supermarktprodukten*, Wiley-VCH, Weinheim, 3. Aufl. 2009.)