

Chemische Mechanik und Kinetik.

Die Bedeutung der mechanischen Wärmetheorie für die Theorie chemischer Reaktionen

*Jutta Berger, Max-Planck-Institut für Wissenschaftsgeschichte,
Wilhelmstraße 44, D-10117 Berlin*

Während der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts hatte sich der Hauptstrom chemischer Forschung auf die organische Chemie und auf die Synthese neuer Verbindungen verlagert. Daneben trat jedoch eine neue Fragestellung ins Blickfeld einzelner Chemiker. Sie begannen, sich neben dem Ergebnis chemischer Reaktionen verstärkt für deren Verlauf zu interessieren. Methoden zur zeitlichen Verfolgung von Reaktionen wurden erdacht, Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen und ihre Gesetze mathematisch formuliert. Die Frage nach dem Reaktionsmechanismus wurde gestellt.

Heute bezeichnet man diesen Zweig der Chemie als chemische Kinetik. Der Begriff kam im Laufe der achtziger Jahre des 19. Jahrhunderts allmählich in Gebrauch. Pattison Muir hat ihn als erster in einem Lehrbuch der Chemie im obengenannten Sinne benutzt. Während der neunziger Jahre bürgerte er sich auch in der deutschsprachigen Chemie-Literatur ein, nachdem man das Gebiet zuvor meist als "chemische Dynamik", gelegentlich auch als "chemische Statik" bezeichnet hatte. Unter "chemischer Kinetik" verstand man zunächst nur ein Teilgebiet der "chemischen Dynamik", nämlich das der reinen Geschwindigkeitsgesetze ohne Berücksichtigung äußerer Einflüsse wie Temperatur und Druck.¹ Heute hat der Terminus Kinetik den der Dynamik weitgehend verdrängt.

Die ersten reaktionskinetischen Untersuchungen waren im Laufe der fünfziger Jahre zunächst aus ganz unterschiedlichen Motiven unternommen worden. War es bei Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864) die Suche nach einem Abstandsgesetz der chemischen Wirkung und bei Robert Bunsen (1811-1899) und Henry E. Roscoe (1833-1915) das Problem der chemischen Affinität, so bewegten sich die Untersuchungen Faustino Jovita Mariano Malaguti's (1802-1878), Adolf Baeyers (1835-1917) oder Benjamin Brodie's (1817-1880)² in einem spezielleren Rahmen, wenn sie Probleme wie die chemische Massenwirkung (Malaguti), die "idiochemische Induktion"³ (Baeyer) oder einen Vergleich "chemischer" und katalytischer Reaktionen (Brodie) behandelten. Alexander Williamson (1824-1904) hatte die zeitabhängige Untersuchung chemischer Reaktionen im Rahmen seiner Theorie der Etherifikation gefordert.⁴

Keiner der genannten Autoren hatte sich dem Problem der Reaktionsgeschwindigkeit jedoch in mehr als beiläufiger Weise gewidmet. Dies änderte sich im darauffolgenden Jahrzehnt, als insbesondere Marcelin Berthelot (1827-1907) und Léon Péan de Saint-Gilles (1832-1863) in Paris, Cato Maximilian Guldberg

(1836-1902) und Peter Waage (1833-1900) in Christiania (dem heutigen Oslo) sowie Augustus Vernon Harcourt (1789-1871) und William Esson (1839-1916) in Oxford großangelegte Studien veröffentlichten, in denen Geschwindigkeitsmessungen die zentrale Rolle zukam.

Die erste und besonders einflußreiche dieser Arbeiten publizierten Berthelot und Saint-Gilles unter dem Titel "Untersuchungen über die Affinitäten. Über Bildung und Zersetzung der Äther" in den Jahren 1862 und 1863.⁵ Sie wurde von praktisch allen am selben Problem interessierten Chemikern aufgegriffen und diskutiert. Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) machte sie später zur Grundlage der sog. kinetischen Herleitung des Massenwirkungsgesetzes, die heute Bestandteil fast aller chemischen Lehrbücher ist.⁶

Das Konzept der chemischen Mechanik

Berthelots Forderung nach einer "Chemie der Zeit"⁷ war Teil eines umfassenden Konzepts - der "chemischen Mechanik". Der Begriff war im Zusammenhang mit der Durchsetzung der mechanischen Wärmetheorie auf dem Gebiet der Physik aufkommen. Da die meisten chemischen Prozesse mit einem gewissen Wärmeumsatz verbunden sind und die mechanische Wärmetheorie zudem auf dem Atomismus beruhte, schien ihre Anwendung in der Chemie naheliegend.⁸ Julius Thomsen (1826-1909), neben Berthelot - mit dem er im übrigen in heftigem Streit lag⁹ - der bekannteste Vertreter dieses Ansatzes, prägte hierfür den Begriff der "Thermochemie". Die Thermochemie stellte einen neuen Versuch dar, das klassische Problem der chemischen Affinität - der Frage nach der Ursache der stoffspezifischen Neigungen zur Reaktion - zu lösen, nachdem die bis zur Mitte des 19. Jahrhunderts dominierende elektrochemische Affinitätstheorie mit zunehmenden Kenntnissen auf dem Gebiet der organischen Chemie in eine Krise geraten war. Die Ursache für chemische Reaktionen konnte nicht mehr einfach in elektrostatischen Anziehungskräften gesucht werden.¹⁰

1854 hatte Thomsen die Grundzüge einer thermochemischen Affinitätstheorie vorgestellt.¹¹ Ausgehend von der Definition, daß man als Affinität die Kraft bezeichnet, die die Bestandteile einer Verbindung zusammenhält, postulierte er, "daß die Größe der Kraft, welche erforderlich ist um eine bestimmte Verbindung zu zersetzen, der gleich seyn muß, welche entwickelt wird, wenn die fragliche Verbindung sich wieder aus ihren getrennten Bestandtheilen bildet."¹² Die Affinitätskraft entsprach demnach der bei einer Reaktion freigesetzten Wärmemenge. Für Thomsen galt grundsätzlich: "Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwicklung begleitet."¹³ In der Chemie gelte "das Recht des Stärkeren", d.h. eine Reaktion finde dann statt, wenn sich dadurch die stärkeren Affinitäten befriedigen.

In einem ähnlichen Sinne äußerte sich Berthelot. Der Energieerhaltungssatz und die mechanische Wärmetheorie bildeten die Eckpfeiler seines Konzepts der chemischen Mechanik, das er 1863 vorstellte.¹⁴ Die Wärme sei nichts anderes als eine Bewegung oder genauer eine besondere Arbeit der letzten Teilchen der

Körper. Diese Bewegung könne in äquivalenter Weise in gewöhnliche Arbeit transformiert werden. Der Akt der Verbindungsbildung bestehe in einer Veränderung der Abstände und relativen Positionen der Teilchen. Daraus resultiere eine Arbeit, die sich in einer Wärmeabgabe äußere. Mit diesem atomistischen Modell interpretierte er chemische Vorgänge unter dem Blickwinkel der mechanischen Wärmetheorie im wesentlichen als Ortsveränderungen von Teilchen. Die chemische Affinität deutete er als molekulare Arbeit, der auf makroskopischer Ebene eine Wärmeentwicklung entspricht. Für Berthelot wird die Chemie so letztlich zu einem Zweig der Mechanik.

Jede Freisetzung von Wärme, sei sie durch eine chemische Aktion, sei sie durch eine Aktion völlig anderer Natur hervorgerufen, wird so zu einem besonderen Fall der Mechanik. Physik und Chemie lassen sich demnach auf die Mechanik zurückführen.¹⁵

Thomsen entwarf im Zusammenhang mit Untersuchungen über Verdünnungsprozesse ein etwas anderes Modell der Wärmeentwicklung:¹⁶ Alle Moleküle in homogenen Flüssigkeiten sollten kreisförmige und Schwingungsbewegungen ausführen, und zwar mit jeweils übereinstimmenden Winkelgeschwindigkeiten und Schwingungsradien. Diese Bewegungsgrößen sollten sich jedoch von denen der Moleküle anderer Flüssigkeiten unterscheiden. Bei der Mischung zweier Flüssigkeiten komme es nun zu einem Bewegungsausgleich. Der "durch diese Ausgleichung der Winkelgeschwindigkeit entstandene Verlust an lebendiger Kraft ist proportional der mit der durch die Mischung entstandenen Wärmeentwicklung."¹⁷ Er hat dieses Modell nicht auf den allgemeineren Fall der chemischen Reaktion schlechthin übertragen. Auch war für ihn das Affinitätsproblem mit der Reduktion auf Molekularbewegungen keineswegs erledigt. Anders als Berthelot ließ seine chemische Mechanik die Frage nach der Ursache dieser Bewegungen ausdrücklich offen.¹⁸

Die Idee der chemischen Mechanik in ihren verschiedenen Varianten entwickelte sich also als Resultat einer Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Reaktionen. In der Regel wurde sie mit der thermochemischen Affinitätstheorie und der thermochemischen Methode verbunden, was sich anhand einer Reihe von Schriften über dieses Gebiet gut dokumentieren läßt.¹⁹ Man bezog sich damit auf eine experimentelle Methode, die chemische Systeme im Zustand des Gleichgewichts untersuchte. Obwohl das Konzept, wie es beispielsweise Alexander Naumann (1837-1922) formulierte - "die Chemie in der für sie zu erstrebenden Gestaltung müsse sein eine *Mechanik der Atome*"²⁰ - eher die Untersuchung dynamischer Systeme zu fordern schien, hatte zunächst nur Berthelot die Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten mit der chemischen Mechanik in Zusammenhang gebracht.

Berthelots 'Untersuchungen über die Affinitäten'

Den unmittelbaren Anlaß für seine erste reaktionskinetische Untersuchung, die er an diversen Estersynthesen²¹ durchführte, lieferte jedoch ein anderes Problem. Die zeitgenössische Chemie hatte die Bildung der Ester aus Säuren und

Alkohol häufig mit der Salzbildung aus Säure-Base-Reaktionen verglichen. Beide Reaktionstypen führten zu neutralen Verbindungen, und die Ester zeigten mit der Umesterungsreaktion ein der doppelten Zersetzung der Salze analoges Verhalten. Demgegenüber wies Berthelot auf signifikante Unterschiede zwischen beiden Reaktionen hin und formulierte damit gleichzeitig die Kriterien für seine Versuche. Er nannte den langsamen Verlauf der Esterbildung gegenüber der fast augenblicklichen Vollendung der Neutralisationsreaktionen, die immer unvollständige Reaktion der Alkohole und Säuren im Gegensatz zur vollständigen der Säuren und Basen und schließlich die unterschiedliche Rolle des Wassers, dessen Menge auf den Neutralisationsvorgang keinen Einfluß ausübt, das in der Estersynthese aber ein Reagenz darstellt.²² Schließlich stellte er fest:

Es ist eine ganz neue chemische Mechanik, viel feiner, in gewissem Sinne viel komplizierter als die gewöhnlichen Erscheinungen der Mineralchemie. Sie umfaßt auch die individuellen Affinitäten, die in der Mineralchemie so oft durch das Übergewicht gewisser physikalischer Bedingungen verschleiert werden. Sie untersucht nicht nur die Erscheinungen bei Schluß der Reaktion, sondern auch die fortgesetzte Reihe der Zustände, die ihm vorangehen - eine ganz neue Art der Beobachtung: eine Chemie der Zeit.²³

Es fragte sich, warum die Veresterungen im Vergleich zu den Säure-Base-Reaktionen so langsam verliefen. So hatten Berthelot und Saint-Gilles ihre Versuche z.T. über Zeiträume von mehreren hundert Tagen geführt. Zwei Gründe schienen ihnen letztlich entscheidend: das Fehlen der elektrischen Leitfähigkeit bei Alkoholen und Estern und die geringen Wärmetönungen der Esterifikation. Sie entwarfen drei Grundtypen von Reaktionsmechanismen: 1. Säure-Base-Reaktionen. Sie sollten durch Ausbildung einer leitfähigen Kette zwischen den Reaktionspartnern erfolgen und aus diesem Grund sehr rasch vonstatten gehen. 2. Reaktionen durch Wärmeleitung. Als Beispiel diente hier die Knallgasreaktion. An einem Punkt in der Gasmischung werde - etwa durch einen elektrischen Funken - eine Reaktion ausgelöst. Die dabei freigesetzte Wärme verursache eine Temperaturerhöhung in der Umgebung, so daß die benachbarten 'Punkte' 'entflammt' würden; die so ausgelöste Reaktion 'entflamme' dann wiederum die Nachbarregion, wodurch es insgesamt zu einer explosionsartigen Ausbreitung durch das ganze System komme. Stark exotherme Reaktionen sollten deshalb immer schnell vonstatten gehen.²⁴ Auf die Estersynthese traf dies indes nicht zu. Sie schlugen hierfür einen dritten Mechanismus vor: die Reaktion durch Diffusion. Säure- und Alkoholmoleküle gelangen aufgrund von langsamen Diffusionsbewegungen in ihre gegenseitigen 'Wirkungssphären' und damit zur Reaktion.²⁵

Die von Berthelot und Saint-Gilles entwickelten Modelle schlugen alle insofern eine Brücke zur thermochemischen Affinitätstheorie, als sie entweder Reaktionswärmen oder Molekularbewegungen mit dem Phänomen der Reaktionsgeschwindigkeit korrelierten. An sich bot die Interpretation einer chemischen Reaktion als Eintritt von Molekülen bzw. Atomen in ihre "Wirkungssphären" in der Chemie nichts grundsätzlich Neues. Ähnliche Gedanken hatte man bereits im 17. und 18. Jahrhundert geäußert.²⁶ Doch mit der Methode, Reaktionsge-

schwindigkeiten zu messen, eröffneten sich Möglichkeiten, den Bereich des rein Spekulativen zu verlassen.

Berthelot und Saint-Gilles hatten bei der Untersuchung der Gleichgewichtsbedingungen der Esterifikation gefunden, daß der relative Anteil an veresterter Säure mit steigendem Überschuß an zugesetztem Alkohol zunahm, wie auch umgekehrt der relative Anteil veresterten Alkohols mit steigendem Säureüberschuß zunahm. Die Reaktionsgeschwindigkeiten waren unter diesen Bedingungen aber niedriger als bei äquivalenten Massenverhältnissen. Sie führten diesen Effekt auf die mit zunehmender Verdünnung einhergehenden größeren Molekülabstände zurück,²⁷ eine Erklärung, die offensichtlich inkonsistent war: Bei der Veresterung handelt es sich um eine Reaktion zwischen zwei verschiedenartigen Molekülen, einem Säure- und einem Alkoholmolekül. Die 'Verdünnung' durch Alkoholzugabe (bzw. Säurezugabe) verändert aber nur die relativen Abstände der Säuremoleküle (bzw. Alkoholmoleküle), die nach dem Modell der Wirkungssphären für die Geschwindigkeit des Vorgangs nicht relevant sein können.

Obwohl das hier betrachtete Phänomen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von den aktuell vorhandenen Konzentrationen der Reagenzien abhängt, für Berthelot und Saint-Gilles zunächst keine herausragende Rolle spielte, erwies es sich in der Folgezeit als eines der zentralen theoretischen Probleme der frühen chemischen Kinetik.

Die empirischen Geschwindigkeitsgleichungen und ihre Interpretationen

Die reaktionskinetischen Arbeiten der sechziger Jahre des 19. Jahrhunderts waren sehr viel mehr als die früheren auf eine mathematische Behandlung des Problems und die Formulierung von Geschwindigkeitsgesetzen ausgerichtet. Dabei ermittelten ihre Autoren zunächst aus den Versuchsergebnissen empirische Gleichungen, die die Reaktionsgeschwindigkeit als abhängig von der augenblicklich vorhandenen Reagenzmenge setzten. Sie interpretierten diese Gleichungen jedoch durchaus verschieden. Bei Berthelot fand sie eine recht spezielle Deutung, die nur Gleichgewichtsreaktionen zwischen äquivalenten Reagenzmenge erfaßte.²⁸ Sie lautete:

$$dy = K (1 - y/L)^2 dx$$

Die Esterbildung sollte solange voranschreiten, bis die durch den Buchstaben L bezeichnete "Grenze" erreicht sei. L entspricht der Ausbeute der Reaktion, die im Falle der Essigestersynthese bei 66,5% lag. y sei gleich dem zum Zeitpunkt x bereits veresterten relativen Anteil an Säure bzw. Alkohol, K eine reaktionsspezifische Konstante. Berthelot stellte sich vor, daß das zu jedem Zeitpunkt bereits vorliegende Produkt einen Teil der Ausgangsstoffe 'neutralisiere', d.h. an der Reaktion hindere, und daß dieser neutralisierte Anteil zum neutralisierenden Ester in einem konstanten Massenverhältnis stehe. Damit war von vornherein nur ein Teil der Ausgangsstoffe als reaktionsfähig anzusehen, die sog. 'aktive Masse'. Beim Erreichen der Grenze wird $y = L$, und mit der 'aktiven Masse' - die dem Term $(1 - y/L)$ entspricht - wird auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu Null.

Anders argumentierten Guldberg und Waage.²⁹ Ihre Absicht war es, *chemische Kräfte* aus der Lage chemischer Gleichgewichte zu bestimmen. Eigens durchgeführte Versuchsreihen an Aufschlußreaktionen - der Umsetzung von Bariumsulfat mit Alkalicarbonat - führten sie zu dem Schluß, die 'chemische Kraft' proportional dem Produkt der eingesetzten Massen und umgekehrt proportional dem Volumen des Reaktionssystems anzunehmen. Sie deuteten den Verlauf einer chemischen Reaktion zunächst in einem makroskopischen Sinne als allmähliche Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen einer 'vereinigenden' oder 'agierenden' und einer 'zersetzenden' oder 'reagierenden' Kraft, die von den Stoffmassen ausgeübt werde. Im Zustand des chemischen Gleichgewichts würden diese beiden Kräfte gleich groß und seien dadurch einer Messung zugänglich. Mathematisch formuliert hieß dies für ein allgemeines chemisches System, dessen wirksame Stoffe zu Reaktionsbeginn in den Konzentrationen p, q, p', q' vorliegen und in dessen Gleichgewichtszustand sich eine Menge x der Stoffe p und q in p' und q' umgewandelt hat:

$$\alpha (p - x)^a (q - x)^b = \alpha' (p' + x)^a (q' + x)^b$$

Die nur experimentell bestimmbareren Exponenten dieser Gleichung sollten laut Guldberg und Waage die 'qualitativen' Unterschiede der chemischen Wirkungen der Reaktionspartner zum Ausdruck bringen.³⁰ Von dieser Gleichung ausgehend gelangten sie zu einer Geschwindigkeitsgleichung unter der Annahme, die chemische Kraft sei ein Maß der Reaktionsgeschwindigkeit:

$$v = dx/dt = k (p - x)^a (q - x)^b$$

mit x gleich der im Zeitpunkt t jeweils umgesetzten Menge. Chemische Kraft und Reaktionsgeschwindigkeit setzten sie damit proportional. Guldberg und Waage verfochten nicht das Konzept der chemischen Mechanik. Als Argumente gegen die thermochemische Affinitätstheorie nannten sie die Abhängigkeit der Wärmetönungen von den Reaktionsbedingungen sowie den Umstand, daß eine Reihe von Reaktionen überhaupt keine Wärmetönungen zeigten. Einem Vergleich der chemischen mit den "mechanischen Anziehungen" standen sie ebenfalls kritisch gegenüber.

Es scheint indess, dass zwischen den mechanischen und chemischen Anziehungen ein grosser Unterschied besteht. Wie die Alten sich ausdrücken, ist die chemische Anziehung eine 'elective'; die chemischen Anziehungen führen keine Anhäufung der Atome herbei, sondern eine bestimmte Vertheilung derselben (...). Die chemischen Anziehungskräfte äussern sich nur auf sehr kleine Entfernungen. (...) Eine bestimmte Sphäre mit einem Bereich gleich der Entfernung, ausserhalb welcher ihre Wirksamkeit unmerklich ist, bezeichnet man als Anziehungssphäre oder Wirkungssphäre.³¹

Ihre Ablehnung einer mechanischen Interpretation chemischer Prozesse begründete sich demzufolge aus der Substanzspezifität und räumlichen Begrenztheit chemischer Kräfte sowie der Existenz definierter Verbindungen. Während Berthelot den Begriff der chemischen Mechanik aus der mechanischen Wärme-

theorie herleitete und darunter die Reduktion chemischer Reaktionen auf Teilchenbewegungen verstand, meinten Guldberg und Waage mit den mechanischen ganz offensichtlich Gravitationskräfte.

Nach der empirischen Geschwindigkeitsgleichung reagiert in jedem Augenblick nur ein bestimmter, konstanter Bruchteil der beteiligten Stoffe. Dem Versuch einer atomistischen Interpretation dieser Erscheinung und des mit ihr einhergehenden Absinkens der Reaktionsgeschwindigkeit bei zunehmender Verdünnung des Systems begegnen wir auch hier. Wenn - so lautet Guldbergs und Waages Überlegung - die Menge eines Stoffs A sehr klein im Vergleich zu der von B sei, "dann kann man um jede Molekel von A eine Kugelfläche legen, welche Molekeln von B enthält. Nun stellen wir die Frage: warum vollzieht sich die chemische Einwirkung nicht gleichzeitig in der ganzen Lösung?" Zur Erklärung schlugen sie die Annahme von Molekülgruppen vor: Eine Gruppe von B-Molekülen solle auf eine Gruppe von A-Molekülen einwirken, wobei - letztlich aus räumlichen Gründen - nur ein bestimmter Anteil reagieren könne.³² Zwar war dies keine unplausible Lösung des Problems, hatte aber den Nachteil, daß die Autoren keine Anhaltspunkte für eine Durchführung von Untersuchungen über die Konstitution von Lösungen liefern konnten. Eine empirische Absicherung ihrer Hypothese schien somit vorläufig unerreichbar. Auch beinhaltete die Annahme von Molekülaggregaten immer die Möglichkeit zufälliger Konfigurationen und konnte die Reaktionsgeschwindigkeit als ein gesetzmäßiges Verhalten nur schlecht begründen.

Bei Augustus Vernon Harcourt (1834-1919) und William Esson (1839-1916) stand das Studium von Reaktionsverläufen nicht im Kontext einer umfassenderen theoretischen Konzeption, sondern wurde als eigenständige Fragestellung verfolgt. Am konkreten Beispiel der Reduktion von Kaliumpermanganat (KMnO_4) mit Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) beobachteten sie die kontinuierliche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit. Sie kamen zu dem Schluß:

The amount which changes during a moment of time is directly proportional to the total amount existing in solution at that time.³³

Harcourt und Esson gaben eine, wie sie es nannten, 'hypothesenfreie' Erläuterung: Nimmt man an, daß der als Zwischenverbindung auftretende Braunstein (MnO_2) im Verlauf der Reaktion kontinuierlich ergänzt wird, seine Menge also konstant bleibt, dann ist auch eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten. In jedem Moment wird ein bestimmter, konstanter Anteil an Braunstein verschwinden. Dies muß auch gelten, wenn der Braunstein nicht ersetzt würde. Daneben wagten sie eine 'Hypothese', die dem Guldberg-Waage-Vorschlag überaus ähnelte: Der Braunstein könne in der Flüssigkeit in Form kleiner Kugeln gelöst sein, auf deren Oberfläche pro Flächeneinheit ein konstanter Stoffumsatz stattfände. Der Gesamtumsatz müsse dann in jedem Augenblick mit der sich im Reaktionsverlauf permanent verkleinernden Gesamtoberfläche variieren.

Das durch die empirischen Geschwindigkeitsgleichungen aufgeworfene Problem, warum in jedem Augenblick nur ein - jeweils konstanter - Bruchteil der

anwesenden Stoffe reagiert, hatte mit diesen Vorschlägen keine von den Autoren selbst als zufriedenstellend empfundene Lösung gefunden, zumal sie nur Ad-hoc-Erklärungen boten. An diesem Punkt erwiesen sich in der Folgezeit zwei Beiträge als fundamental für eine Neuinterpretation chemischer Prozesse: zum einen Rudolf Clausius' (1822-1888) Arbeit über die kinetische Theorie der Wärme, insbesondere die darin enthaltene Theorie der Verdampfungsvorgänge, zum andern Henri Sainte-Claire Devilles (1818-1881) Experimentalstudien über Dissoziationsprozesse. Leopold Pfaundler (1839-1920) schließlich verschmolz beide Ansätze in einer Theorie der Dissoziationsprozesse und des chemischen Gleichgewichts, die auch eine physikalische Erklärung der Geschwindigkeitsgesetze versprach.³⁴

Clausius' kinetische Theorie der Wärme

Clausius ging es zunächst darum, genauer zu bestimmen, welcher Art die Wärmebewegung sei. Dies stellte ein vieldiskutiertes Problem der mechanischen Wärmetheorie dar.³⁵ Kurz zuvor hatte August Karl Krönig (1822-1879) diese Bewegung als eine der Translation beschrieben und die Gasatome als vollkommen elastische Kugeln vorgestellt, die sich in einem leeren Raum regellos bewegen und nur durch Zusammenstoß Kräfte aufeinander ausüben.³⁶ Clausius griff den Gedanken auf, nicht ohne die Versicherung, ihn unabhängig von Krönig bereits selbst entwickelt zu haben. Er ergänzte dessen Vorschlag durch die zusätzliche Annahme von Rotationsbewegungen der Moleküle infolge nichtzentraler Zusammenstöße und von Schwingungsbewegungen der Atome innerhalb der Moleküle. Daneben enthielt die Clausiussche Konzeption mit der Verschiedenheit der Bewegungszustände eine Idee, die für die spätere Theorie der chemischen Reaktion und des chemischen Gleichgewichts von eminenter Bedeutung sein sollte. Clausius postulierte, daß sich unter identischen makroskopischen Bedingungen die Moleküle eines Stoffes - eines Gases oder einer Flüssigkeit - mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewegen. Auf dieser Prämisse beruhte seine Theorie der Verdampfungsprozesse. Sie trug der Tatsache Rechnung, daß die Verdampfung ein kontinuierlicher Vorgang ist und nicht schlagartig am Siedepunkt einsetzt. Flüssigkeiten besitzen einen bestimmten, temperaturabhängigen Dampfdruck, weshalb sich gleichzeitig ein Teil der Moleküle im Gas- und ein Teil im flüssigen Zustand befindet. Im Gaszustand bewegen sich nach Clausius die Moleküle frei umher, während im flüssigen Zustand intermolekulare Anziehungskräfte wirksam sind.

Betrachten wir zunächst die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, daß in der Mannichfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, daß ein Molekül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolekülen fortgeschleudert wird, daß es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.³⁷

Die in den Gaszustand übergegangenen Moleküle bewegen sich nun frei umher, kollidieren untereinander, stoßen auf die Gefäßwände und rufen so den Gasdruck hervor, treffen aber auch wiederum auf die Oberfläche der Flüssigkeit, wo sie festgehalten und wieder in den flüssigen Zustand überführt werden. Von dort gehen aber auch permanent schnelle Moleküle in den Gaszustand über. Der Verdampfungsvorgang kommt äußerlich dann zum Stillstand, wenn in einer Zeiteinheit gleich viele Moleküle in den Gaszustand übergehen wie in die Flüssigkeit zurückkehren. Der Gleichgewichtszustand ist somit kein statischer Zustand, sondern ein solcher, "in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind, und sich daher compensiren."³⁸ Er wird in dem Moment erreicht, in dem die Geschwindigkeiten der Verdampfung und der Kondensation gleich groß geworden sind.

Die Dissoziationsprozesse

In der Vergangenheit war eine Reihe von Versuchen zur Bestimmung von Dampfdichten daran gescheitert, daß die untersuchten Substanzen sich zum Teil zersetzten. So hatte Eilhard Mitscherlich (1794-1863) 1833 den Zerfall von gasförmigem Antimonpentachlorid in das Trichlorid und Chlor beschrieben, John Hall Gladstone (1827-1902) hatte 1849 ein analoges Verhalten am Phosphor-pentabromid gefunden.³⁹ Neben diesen für die Chemiker an den auftretenden Farbveränderungen direkt erkennbaren Zersetzungen traten auch Anomalien bei Dampfdichtemessungen auf, deren Herkunft sich zunächst weniger eindeutig klären ließ. Atom- und Molekulargewichte kann man bekanntlich aus Dampfdichten bestimmen, sofern die Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes vorausgesetzt wird. Nun traten bei einigen Verbindungen, z.B. den Ammonium- und Phosphoniumsalzen Dampfdichten auf, die nur ein Drittel bis zur Hälfte der erwarteten Werte betragen. Hermann Kopp (1817-1892), Friedrich August Kekulé (1829-1896) und Stanislaw Cannizzaro (1826-1910) äußerten unabhängig voneinander die Vermutung, es könne sich dabei um eine partielle und reversible Zersetzung unter Wärmeeinwirkung handeln. Vielen Chemikern schien jedoch die Existenz einer stabilen Mischung von beispielsweise Ammoniak und Chlorwasserstoffgas recht fragwürdig.⁴⁰

Es war vor allem Henri Sainte-Claire Deville, der in den fünfziger Jahren begann, diese Erscheinungen systematisch zu studieren. Er führte den Begriff der Dissoziation ein zur Bezeichnung eines spontanen Zerfalls von Verbindungen allein durch Wärmezufuhr ohne irgendwelche chemischen Einflüsse.⁴¹ Es gelang ihm, an einer größeren Zahl von Verbindungen thermische Dissoziationen hervorzu-rufen und nachzuweisen, so an Wasserdampf, Kohlenmonoxid und -dioxid, Schwefeldioxid und Chlorwasserstoff. Eine spezielle Apparatur - ein auf Weißglut erhitztes Porzellanrohr, in dessen Achse sich ein von kaltem Wasser durchflossenes Silberrohrchen befand - ermöglichte ihm, gleichzeitig bei sehr verschiedenen Temperaturen zu arbeiten und durch rasches Abkühlen der Zerfallsprodukte deren Rekombination zu vermeiden.⁴² Sainte-Claire Deville betrachtete die Dissoziation als einen der Verdampfung analogen Vorgang und prägte in Parallele zu dem Begriff der 'Dampfspannung' (heute Dampfdruck) den der 'Dis-

soziationsspannung' ('tension de dissociation').⁴³ Beide Vorgänge sind demnach insofern vergleichbar, als bereits vor dem Erreichen der jeweiligen Umwandlungspunkte, der Zersetzungstemperatur bei der Dissoziation und dem Siedepunkt der Verdampfung, eine partielle Zustandsänderung stattfindet, deren Ausmaß von der Temperatur und der Substanz abhängt. Er hat seine Überlegungen nicht zu einer weitergehenden Theorie der Dissoziation ausgearbeitet.⁴⁴ Die Analogie fand jedoch eine Bestätigung in Arbeiten seines Schülers Henri Jules Debray (1826-1888), der feststellte, daß gasförmige Zerfallsprodukte fester Stoffe ganz wie Dämpfe temperatur- und substanzspezifische Dissoziationsspannungen bzw. -drücke hervorrufen, die von dem zur Verfügung stehenden Volumen und der Stoffmenge unabhängig sind.⁴⁵

Sainte-Claire Devilles Thesen blieben nicht unwidersprochen. Insbesondere Hendrik Willem Schroeder van der Kolk (1836-1867) übte Kritik an der Verdampfungsanalogie.⁴⁶ So hielt er die von Sainte-Claire Devilles behauptete Druckabhängigkeit der Zersetzungstemperatur für experimentell unbewiesen. Auch nannte er Gegenargumente: Knallgas z.B. setze sich unter Druckerhöhung nachweislich nicht in Wasserdampf um, die Druckabhängigkeit von Siedepunkten beruhe auf einer mit der Zustandsänderung verbundenen Volumenänderung. Eine solche fände bei Dissoziationen aber nicht notwendigerweise statt. Als Beispiel führte er die Chlorknallgasreaktion an. Vor allem aber Sainte-Claire Devilles Deutung der Versuchsergebnisse durch die Annahme einer partiellen Dissoziation unterhalb der Zersetzungstemperatur erschien ihm nicht plausibel. Er machte einen Gegenvorschlag: Die scheinbare Unvollständigkeit der Reaktion sollte sich darauf zurückführen, daß die von der zugeführten Wärme zuerst ergriffenen Moleküle bei ihrer Zersetzung 'abkühlend' auf ihre Umgebung wirken und daher dort eine Zersetzung verzögern. Der erreichte Dissoziationsgrad hinge demnach von der Dauer der Wärmezufuhr ab, sofern eine bestimmte Mindesttemperatur, eben die Zersetzungstemperatur, vorlag. Diese Zeitdauer war nach Schroeder van der Kolk in den von Sainte-Claire Deville verwendeten Röhren zu kurz, um eine vollständige Zersetzung zu ermöglichen. Von einer prinzipiellen Unvollständigkeit der Zersetzung sei also nicht auszugehen.

Bei einer niederen Temperatur kann nun offenbar keine Zerlegung stattfinden, denn sonst wäre nicht t , sondern eine niedrigere die Zerlegungstemperatur. Zwar meint der Verfasser [Sainte-Claire Deville], die Zerlegung sey in diesem Falle nur partiell; wenn sie aber partiell stattfindet, muß sie auch total seyn können, sobald die Zersetzung, wie bei Deville der Fall ist, nur als Function der Temperatur betrachtet wird.⁴⁷

Zu diesem Zeitpunkt stellte Leopold Pfaundler eine Theorie vor, die ausgehend von Sainte-Claire Devilles Analogie in einem ersten Schritt die Dissoziationsprozesse mit Hilfe der Clausius'schen Theorie der Verdampfungsvorgänge auf molekular-kinetischer Ebene interpretierte, und die er in einem zweiten Schritt zu einer allgemeinen qualitativen Theorie der chemischen Reaktion und des chemischen Gleichgewichts erweiterte.⁴⁸

Pfaunders "Beiträge zur chemischen Statik"

Pfaundler fand die von Cannizzaro, Kopp, Kekulé und Sainte-Claire Deville vorgeschlagenen Erklärungen der Dampfdichteanomalien insofern unzureichend, als sie keinen *Grund* für die Unvollständigkeit der Dissoziationen lieferten. Ihm ging es um die Frage, "worin das Wesen des Partialdrucks bestehe",⁴⁹ und er wollte sie mit Hilfe der Clausiusschen Theorie beantworten. Er übertrug das Konzept des dynamischen Gleichgewichtszustands auf die Dissoziationsvorgänge.

Ich (...) stelle zu diesem Zweck die Hypothese auf, daß im Dampfe einer theilweise zersetzten Verbindung so lange die Temperatur dieselbe bleibt, eine *ebenso große Anzahl von Molekülen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereinigt*. Diese Erklärungsweise setzt aber nothwendig voraus, daß sich *gleichzeitig nicht alle Moleküle in demselben Bewegungszustand befinden*.⁵⁰

Im Unterschied zur Verdampfung stellt die Dissoziation eine chemische Reaktion dar, da sie mit molekularen Veränderungen einhergeht. Pfaundler hob diesen Unterschied zwar nicht eigens hervor, berücksichtigte ihn aber durch die Miteinbeziehung innerer Molekularbewegungen. Nur diejenigen Moleküle können dissoziieren, deren innere, d.h. deren Schwingungsbewegungen stark genug sind. Durch Wärmezufuhr erhöht sich die 'lebendige Kraft' (heute kinetische Energie) sowohl der äußeren wie der inneren Bewegung. Da die Moleküle sich in unterschiedlichen Bewegungszuständen befinden, wird bei denjenigen Molekülen, deren innere Bewegung von vornherein relativ stark ist, zuerst eine Spaltung erfolgen. Es können also nicht alle Moleküle *zugleich* zerfallen. Pfaundler faßte damit den eigentlichen Dissoziationsschritt als Übergang einer Schwingungs- in eine Translationsbewegung auf. Dieser Gedanke, dem man hier zum erstenmal begegnet, wird auch in der modernen "Theorie des Übergangszustandes", wie sie in den dreißiger Jahren des 20. Jahrhunderts entstand, eine zentrale Rolle spielen.⁵¹ Seine Theorie lieferte aber auch eine tiefere Begründung für die Zeitdauer von Reaktionen.

Der Umstand, daß auf diese Weise die Zersetzung erst nach und nach vor sich gehen kann, scheint mir die richtige Erklärung für die Bedingung einer gewissen *Zeitdauer* für die Vollendung zahlreicher Reactionen zu enthalten.⁵²

Es befindet sich demzufolge immer nur ein bestimmter Anteil von Molekülen in einem reaktionsbereiten Zustand, dessen Ausbildung eine gewisse Zeit in Anspruch nimmt. Pfaunders Forderung, daß dies in gleichen Zeiten bei einem gleichen Anteil zu geschehen habe, führte damit zu einer neuen Interpretation der bekannten Geschwindigkeitsgleichungen hin, obwohl er selbst seine Theorie nicht mathematisch ausarbeitete. Er erweiterte sie aber zu einer detaillierten qualitativen Theorie der chemischen Reaktion. Insbesondere konzipierte er zwei reaktionsmechanistische Modelle, die Ähnlichkeit mit den heute als dissoziative bzw. assoziative Substitutionen bezeichneten Reaktionen besitzen. Kennzeichnend für diese Modelle ist die Rückführung der chemischen Umwandlung auf eine Molekülkollision. Ob eine solche Kollision erfolgreich ist oder nicht, hängt

dabei letztlich vom Bewegungszustand der Reaktionspartner ab: Sind innere wie äußere Bewegung zu gering, wird kein Zustand der Reaktionsbereitschaft erreicht. Ist dagegen die Bewegung zu stark, kann sich bei der Kollision kein stabiles Molekül ausbilden, da die überschüssige Bewegungsenergie die Teilchen wieder auseinandertreibt.

Eine hypothetische Reaktion zweier Gase AB und C kann nun einmal so erfolgen, daß ein Teil der AB-Moleküle dissoziiert und die Bruchstücke in einem zweiten Schritt entweder mit C reagieren oder zu AB rekombinieren. Oder aber ein Molekül AB vereinigt sich zuerst mit C zu einem Molekül ABC. Dabei verwandelt sich die äußere Bewegung in innere. Je nachdem, welche Affinitätsverhältnisse nun zwischen A, B und C herrschen, wird ein Teil der inneren Bewegung wieder in äußere verwandelt, indem eine Spaltung eintritt.⁵³ Die Affinität definierte Pfaundler molekularkinetisch als das 'Maximum der inneren Bewegung'.⁵⁴

Die statistische Neuinterpretation der Geschwindigkeitsgleichungen

Obwohl Pfaunders Arbeit im Zusammenhang mit den reaktionsmechanistischen Theorien der beiden folgenden Jahrzehnte nicht unmittelbar zitiert wurde, ist diesen Theorien doch die von ihm in die Chemie eingeführte statistische Deutung gemeinsam. Zum einen wurde dabei die Vorstellung einer den Einzelprozeß auf molekularer Ebene determinierenden Kraft aufgegeben, zum andern ließen sich die Beobachtungen nicht mehr durch das Modell eines Einzelprozesses erklären, wie dies z.B. bei der Formulierung von Reaktionsgleichungen und -mechanismen häufig geschieht. Es war vielmehr notwendig geworden, eine Anzahl verschiedener Vorgänge in Betracht zu ziehen. Alexander Naumann hat Pfaunders Arbeit schon bald rezipiert, in der eigenen Darstellung jedoch Zersetzungstemperaturen und chemische Anziehungskräfte - die bei ihm nicht in Bewegungsgrößen aufgelöst wurden - beim Entwurf verschiedener Reaktionsmechanismen stärker berücksichtigt.⁵⁵ Wie Pfaunders blieb auch seine Theorie qualitativ.

Nicht so bei Guldberg und Waage, die das Problem der Reaktionsgeschwindigkeit 1879 noch einmal aufgriffen.⁵⁶ In ihren früheren Arbeiten hatten sie chemische Reaktionen im wesentlichen makroskopisch beschrieben und waren dabei vom Begriff der 'chemischen Kraft' ausgegangen. Ein chemisches Gleichgewicht stellte sich demnach als Resultat zweier (oder mehrerer) entgegengesetzt wirkender Affinitätskräfte ein. Nun entwickelten sie eine Kollisionstheorie chemischer Reaktionen, in die die von Clausius und Pfaundler eingebrachten Ideen offenkundig Eingang gefunden hatten. Die einfache Annahme von 'Attraktionskräften' reichte ihnen nicht mehr aus. Wie Pfaundler erklärten Guldberg und Waage Reaktionen jetzt aus Molekülkollisionen, deren Erfolg von der jeweiligen Reaktionsbereitschaft der Teilchen abhängen sollte, die wiederum durch ihre Schwingungszustände determiniert sei. Sie entwickelten ein Modell, wonach alle Reaktionen im Prinzip in einem Schritt zu erfolgen hatten:

Beispielsweise trifft ein Molekül A, dessen Bestandteile mit α und γ bezeichnet werden, auf das Molekül B mit den Bestandteilen β und δ .

Geschieht nun aber dieses Zusammentreffen von A und B unter solchen Umständen, dass entweder sowohl α und γ , als auch β und δ ganz von einander getrennt sind, oder doch wenigstens der Abstand zwischen α und γ auf der einen, als auch β und δ auf der anderen Seite beinahe die Grenze der Actionssphären erreicht hat, so werden die chemischen Attractionskräfte zwischen β und γ und zwischen α und δ nur bewirken können, daß die Bildung zweier neuer Molekeln A' und B' eintritt, wo $A' = \alpha + \delta$ und $B' = \beta + \gamma$ ist.⁵⁷

Anhand dieses Modells leiteten sie die Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit ab. Wenn p und q die Anzahl von Molekülen der Stoffe A und B in der Volumeneinheit (d.h. ihre Konzentrationen) bezeichnen, dann repräsentiert das Produkt pq die Häufigkeit der Zusammenstöße. Da nur die Bruchteile a und b beider Molekülarten in einem reaktionsfähigen Zustand sind und nur ein Bruchteil ϕ der Kollisionen dieser Moleküle tatsächlich zu einer Umsetzung führen sollten,⁵⁸ formulierten sie die Geschwindigkeitsgleichung

$$\phi ap bq = k pq.$$

Formal waren sie damit zu den ursprünglich aufgestellten Gleichungen aus dem Jahre 1864 zurückgekehrt, doch war deren theoretischer Gehalt ein völlig anderer geworden. Sollten die Exponenten der Geschwindigkeitsgleichung ursprünglich als nur experimentell bestimmbare Größen die qualitative Eigenart der Stoffe repräsentieren, so stellte ihre Summe jetzt die Zahl der im Reaktionsschritt zusammentretenden Moleküle dar. Mathematisch bedeutete dies die ausschließliche Zulassung natürlicher Zahlen. Da sie alle chemischen Umwandlungen als Ein-Schritt-Reaktionen ansahen, forderte ihre Theorie eine eindeutige Beziehung zwischen Reaktionsgleichung, Geschwindigkeitsgleichung und Reaktionsmechanismus.

Eine weniger detaillierte Version der Kollisionstheorie stellte van't Hoff 1878 vor. Auch hier wurden die Produkte der Konzentrationen in der Geschwindigkeitsgleichung als Ausdruck der Molekülzusammenstöße interpretiert, die Konstante k, der sog. 'Einwirkungscoefficient', als Bruchteil der erfolgreichen Zusammenstöße. Als geschwindigkeitsbeeinflussende Faktoren nannte er - hierin offenbar angeregt von den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie - die Zahl der Kollisionen, die Geschwindigkeit der Teilchen und den inneren Bewegungszustand der Moleküle.⁵⁹

In den 1884 veröffentlichten "Studien zur chemischen Dynamik", die man als ein erstes Lehrbuch der chemischen Kinetik bezeichnen kann, behandelte er das Thema eingehender und auf einer erweiterten empirischen Grundlage.⁶⁰ Er führte den Begriff der Molekularität ein zur Bezeichnung der im Reaktionsschritt zusammentreffenden Anzahl von Molekülen.

(...) so vermittelt der notwendige Zusammenstoß der Moleküle den Ablauf der Reaktion: tatsächlich wird es eine Proportionalität zwischen der in einer vorgegebenen Zeit umgesetzten Materiemenge und der Frequenz dieser Zusammenstöße geben. Ich nenne daher diese chemische Reaktion bi- oder trimolekular je nach der Anzahl der für die Wechselwirkung notwendigen Moleküle.⁶¹

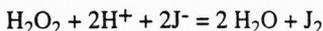
Van't Hoff stellte aber auch fest, daß die Molekularität einer Reaktion nicht aus der Reaktionsgleichung abzuleiten war, wie es die Guldberg-Waage-Theorie postuliert hatte. Er fand Reaktionen, deren Geschwindigkeitsgesetz von dem erwarteten abwich. Als weitere Komplikation trat hinzu, daß nicht alle Reaktionen als sog. 'normale Reaktionen' nach einem einfachen Geschwindigkeitsgesetz verliefen, sondern Reaktionsstörungen verschiedenster Art - er nannte z.B. Einflüsse des Lösungsmittels oder der Gefäßwände - den Reaktionsverlauf beschleunigten oder verzögerten. Die Kenntnis der Geschwindigkeitsgleichung konnte also keinen unmittelbaren Aufschluß über den tatsächlichen Reaktionsmechanismus geben. Die von Guldberg und Waage geforderten eindeutigen Beziehungen existierten nicht. Die chemische Kinetik blieb denn auch in der Folgezeit vor allem auf Experimentalstudien konzentriert, d.h. auf die Bestimmung von Geschwindigkeitsgleichungen und -konstanten in Abhängigkeit von verschiedenen physikalischen und chemischen Bedingungen.

Wilhelm Ostwalds Alternative

Es ist bekannt, daß Wilhelm Ostwald (1851-1932) in einer bestimmten Phase seines Denkens als heftiger Kritiker atomistischer Theorien auftrat.⁶² Dies hatte auch Konsequenzen für seine reaktionskinetischen Arbeiten. So leitete er Geschwindigkeitsgleichungen nicht aus einem hypothetischen Reaktionsmechanismus ab, sondern interpretierte sie -ähnlich wie Guldberg und Waage in ihrer Arbeit von 1864 - als Resultat chemischer Massenwirkungen der Reaktionspartner. In der Ostwaldschen Schule war es deshalb üblich, das Geschwindigkeitsgesetz selbst als Massenwirkungsgesetz zu bezeichnen. Es drückte für sie zunächst einmal lediglich aus, wieviele Stoffe im Verlauf einer Reaktion ihre Konzentration verändern.

(...) wo immer ein chemischer Vorgang so verläuft, daß dabei die Menge *nur eines* Stoffes sich ändert, so erfolgt er nach der Formel $\ln C_0 - \ln C = kt$. Die Formel ist wieder nichts als eine mathematische Folgerung aus dem Satze, daß die chemische Wirkung der wirkenden Masse oder Konzentration proportional ist.⁶³

Entsprechend sollten Reaktionen, die eine Konzentrationsänderung zweier oder dreier Stoffe erforderten, Geschwindigkeitsgleichungen zweiter oder dritter Ordnung folgen. Ostwald führte hierfür den Begriff der Reaktionsordnung ein. Doch stieß dieses mehr phänomenologisch ausgerichtete Konzept auf Schwierigkeiten, da man wiederholt chemische Systeme untersucht hatte, deren Geschwindigkeitsgesetz eine andere mathematische Ordnung besaß als nach der Reaktionsgleichung zu erwarten war. Zum Beispiel folgte die Reaktion



einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung, obwohl die Gleichung eine Reaktion fünfter Ordnung nahelegte. Dieser Umstand warf für Ostwald erhebliche theoretische Probleme auf. Obwohl er es ablehnte, die Geschwindigkeitsgleichung kollisionstheoretisch aufzufassen,⁶⁴ mußte er letztlich einräumen, daß sie nur im Zusammenhang mit dem Mechanismus einer Reaktion verstanden werden konnte. Die Diskrepanz zwischen Reaktions- und empirischer Geschwindigkeitsgleichung erklärte Ostwald aus der Mehrstufigkeit von Reaktionen.

Die nächstliegende, zuerst wohl von van't Hoff angesprochene Erklärung ist die, dass tatsächlich, in jedem Falle die Ordnung der Reaktion der Molekelzahl der *bestimmenden* Reaktionsgleichung entspricht, dass aber in vielen Fällen das nachweisbare Schlussergebnis der Reaktion dadurch zu Stande kommt, dass die primär entstandenen Produkte eine weitere Umwandlung erfahren. Nimmt man weiter an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit dieses zweiten Prozesses weit grösser ist als die des ersten, so hängt die Ordnung der Geschwindigkeitsgleichung nur von der Formel des *ersten* Prozesses ab, von der die Formel der beobachteten *Gesamtreaktion* wesentlich verschieden sein kann.⁶⁵

Der Mechanismus einer Gesamtreaktion wird bei Ostwald beschrieben als zeitliche Abfolge einzelner Reaktionsschritte, die er wiederum im Sinne einer gegenseitigen Einwirkung chemischer Massen verstanden wissen wollte. Das Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion ergibt sich folglich aus der Summe der Einzelgeschwindigkeiten.

Am Ende des 19. Jahrhunderts existierten somit zwei verschiedene Theorien der chemischen Reaktion und der Geschwindigkeitsgleichungen: Die Kollisions-theorie mit einer statistisch-molekularkinetischen Interpretation und eine im wesentlichen nichtatomistische Theorie der wechselseitigen Wirkung von Stoffmassen. Dieser von Ostwald vorgetragene Ansatz stieß jedoch insofern auf Schwierigkeiten, als er die Reaktionsordnung mit Hilfe von 'Molekelzahlen' zu erklären versuchte und damit nicht völlig auf eine atomistische Begrifflichkeit verzichten konnte.

Resümee

Die mechanische Wärmetheorie hat zur Entstehung der reaktionskinetischen *Methode* nur bedingt beigetragen, bot aber in der weiterentwickelten Form der kinetischen Gastheorie die Grundlage für ein Verständnis der zunächst rein empirisch ermittelten Geschwindigkeitsgleichungen auf atomistischer Ebene. Wesentliche Momente dieses Verständnisses waren die Idee der Verschiedenheit der Bewegungszustände von Molekülen unter makroskopisch identischen Bedingungen sowie die Deutung chemischer Reaktionen als eine erfolgreiche Kollision reaktionsbereiter Moleküle. Die Theorie der chemischen Reaktion wandelte sich zu einer statistischen. Chemische Vorgänge waren Ereignisse mit bestimmter Wahrscheinlichkeit, die Annahme einer eigenen Affinitätskraft nicht notwendig. Im Hinblick auf die Möglichkeit tatsächlich Reaktionsmechanismen aufzuklären, hatte die reaktionskinetische Methode im 19. Jahrhundert eine nur

begrenzte Funktion. Sie ermöglichte es zunächst lediglich, bestimmte einfache Mechanismen oder einfache Modelle wie das der Wirkungssphären Berthelots auszuschließen.

Abstract

The first systematic studies on the rates of chemical reactions were published in the 1850s and 1860s. Asking about the course of chemical change, their authors established empirical equations on the basis of their measurement results. But these laws could not be given a physical foundation. In 1867 Pfaundler formulated a qualitative theory of chemical processes based on Clausius's version of the kinetic gas theory (and more specifically on his theory of evaporation) and on Saint-Claire Deville's investigations of dissociation-processes. Four points of Pfaundler's theory have to be regarded as essential: 1. The reduction of chemical change to randomly occurring molecular collisions, 2. the idea that molecules are in different states of internal and external motion, which determines whether a collision results in a reaction, 3. the view of the reaction step as a transition from internal to external motion and vice versa and 4. the introduction of a new molecular-kinetic definition of chemical affinity as maximum of internal motion. With these assumptions, Pfaundler provided the empirical rate equations with a new statistical interpretation and a physical justification.

¹ Vgl. M. M. Pattison Muir, *A Treatise on the Principles of Chemistry* (Cambridge 1884, 21889); Jacobus H. van't Hoff, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*, 3 Bde. (Braunschweig 1898-1900); Wilhelm Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 2. Bd. 2. Teil Verwandtschaftslehre, (Leipzig 1902, 21911).

² Ludwig F. Wilhelmly, 'Über das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet', *Annalen der Physik und Chemie* 81 (1850), 413-427; 499-526; *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. 29, Leipzig 1891.

Robert Bunsen, Henry E. Roscoe, 'Photochemische Untersuchungen. Erscheinungen der photochemischen Induction', *Annalen der Physik und Chemie* 100 (1857), 481-516.

Faustino J. M. Malaguti, 'Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles' *Annales de chimie et de physique*, 3. série, 51 (1857), 328-358.

Adolf Baeyer, 'Notiz über idiochemische Induction', *Annalen der Chemie und Pharmacie* 103 (1857), 178-181.

Benjamin Brodie, 'On the Condition of certain Elements at the Moment of Chemical Change', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 140 (1850), 759-804.

³ Hierbei handelt es sich um eine bei manchen Reaktionen auftretende anfängliche Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit.

⁴ Alexander W. Williamson, 'Suggestions for the Dynamics of Chemistry derived from the Theory of Etherification', *Notices of the Proceedings at the Meetings of the Royal Institution of Great Britain* 1 (1851), 90-94.

⁵ Marcelin Berthelot, Léon P. de Saint-Gilles, 'Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers', *Annales de chimie et de physique*, 3. série, 65 (1862), 385-422; 66 (1862), 5-110; 68 (1863), 225-359. Dt. Übers.: 'Untersuchungen über die Affinitäten. Über Bildung und Zersetzung der Äther', *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. 173, Leipzig 1910. Marcelin Berthelot, 'Essai d'une théorie sur la formation des éthers'. *Annales de chimie et de physique*, 3. série, 66 (1862), 110-128.

⁶ Jacobus H. van't Hoff, 'Die Grenzebene, ein Beitrag zur Kenntnis der Esterbildung', *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* 10 (I) (1877), 669-678.

⁷ M. Berthelot, L. P. de Saint-Gilles (Anm. 5), 6.'

⁸ Vgl. Lothar Meyer, *Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Mechanik* (Breslau ⁴1883), 9-10.

⁹ Vgl. Helge Kragh, 'Julius Thomsen and classical thermochemistry', *British Journal for the History of Science* 17 (1984), 255-272.

¹⁰ Zur Geschichte der elektrochemischen Affinitätstheorie vgl. Trevor Levere, *Affinity and Matter. Elements of Chemical Philosophy* (Oxford 1971).

¹¹ Julius Thomsen, 'Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems', *Annalen der Physik und Chemie* 92 (1854), 34-57.

¹² Ebenda, S. 34.

¹³ Ebenda, S. 36.

¹⁴ Marcelin Berthelot, 'La science idéale et la science positive' (1863), in: Ders. *Science et philosophie* (Paris 1886), 1-40.

¹⁵ 'Tout dégagement de chaleur produit, soit par une action chimique, soit par une action de tout autre nature, devient ainsi un cas particulier de la mécanique. La physique et la chimie se ramènent dès lors à la mécanique.'
Ebenda, 9.

¹⁶ Julius Thomsen, 'Die Grundzüge eines thermochemischen Systems', *Annalen der Physik und Chemie* 90 (1853), 261-288.

¹⁷ Ebenda, 275.

¹⁸ 'Dieß Alles deutet darauf hin, daß die aufgestellte Hypothese [über die Verdünnungsvorgänge] einigermaßen der Wahrheit entspreche, und es ist interessant, daß die allgemeinen Gesetze der Bewegung sich auf die Molekularbewegungen anwenden lassen und wenigstens dazu beitragen können, die Gesetze, wenn auch nicht die wirkliche Ursache, zu finden.' Ebenda, 284.

¹⁹ Es seien genannt: Alexander Naumann, *Grundriss der Thermochemie oder Lehre von den Beziehungen zwischen Wärme und chemischen Erscheinungen* (Braunschweig 1869); Friedrich Mohr, *Mechanische Theorie der chemischen Affinität und die neuere Chemie* (Braunschweig 1868); Ders. *Allgemeine Theorie der Bewegung und Kraft, als Grundlage der Physik und Chemie* (Braunschweig 1869); Marcelin Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie*, 2 Bde. (Paris 1879); Hans Jahn, *Die Grundsätze der Thermochemie und ihre Bedeutung für die theoretische Chemie* (Wien 1882).

²⁰ 'A. Naumann (Anm. 19), 150 (Hervorheb. im Orig.).'

Bei Hans Jahn (Anm. 19), 204 heißt es: '(...) so gewiss können wir uns der Hoffnung hingeben, dass die Affinitätsprobleme, infolge der klaren und präzisen Fragestellung, die die Thermochemie ermöglicht hat, einer endgültigen Lösung werden zugeführt werden können, dass der Chemiker seine Wissenschaft zu einer Mechanik der Atome wird umgestalten, und eine vollständige Erklärung der einschlägigen Phänomene wird beibringen können.'

21 'M. Berthelot, L. P. de Saint-Gilles (Anm. 5).'

Nach heutiger Terminologie handelte es sich um Estersynthesen. Das von Berthelot und Saint-Gilles untersuchte System war erstmals 1807 von Louis Jacques Thenard (1777-1857) als Reaktion eines Alkohols und einer Säure unter Bildung von Wasser beschrieben worden. Er hatte die Substanz den Äthern zugerechnet. Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) war ihm darin mit einer wichtigen theoretischen Abhandlung gefolgt. Der Begriff Ester wurde 1848 von Leopold Gmelin (1788-1853) eingeführt. Im folgenden werde ich den Ausdruck Ester verwenden, um Mißverständnisse zu vermeiden.

Vgl. James R. Partington, *A History of Chemistry*, Bd. IV (London 1961), 93-94, 182; Satish C. Kapoor, 'Dumas and Organic Classification', *Ambix* 16 (1969), 1-65.

22 'M. Berthelot, L. P. de Saint-Gilles (Anm. 5), 4, 223.'

23 Ebenda, 6.

Unter den 'gewissen physikalischen Bedingungen' sind Faktoren wie Flüchtigkeit, Schwerlöslichkeit oder der Aggregatzustand der Reagenzien gemeint, die zwar das Reaktionsgeschehen erheblich beeinflussen, aber - nach der damals allgemein akzeptierten Theorie von Claude Louis Berthollet (1748-1822) - nicht den chemischen Affinitäten zuzurechnen sind.

24 'M. Berthelot, L. P. de Saint-Gilles (Anm. 5), 113.

Marcelin Berthelot, 'Nouvelles Recherches de Thermochemie', *Annales de chimie et de physique*, 4. série 18 (1869), 5-201 (143-4).

Die Bezeichnungen 'exotherm' und 'endotherm' hatte Berthelot 1865 eingeführt.

Vgl. Marcelin Berthelot, 'Recherches de thermochemie', *Annales de chimie et de physique*, 4. série 6 (1865), 290-292.

25 'M. Berthelot, L.P. de Saint-Gilles (Anm. 5), 114.'

26 Jutta Berger, 'Von den Affinitätstheorien zur chemischen Mechanik', in *Brückenschläge. 25 Jahre Lehrstuhl für Geschichte der exakten Wissenschaften und der Technik an der TU Berlin 1969-1994*, hrsg. von Hans-Werner Schütt, Burghard Weiss (Berlin 1995), 27-66.

27 'M. Berthelot, L. P. de Saint-Gilles (Anm. 5), 95-101.'

28 'M. Berthelot (Anm. 5).'

29 Cato M. Guldberg, Peter Waage, 'Untersuchungen über die Affinitäten. Abhandlungen aus den Jahren 1864, 1867, 1879', *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. 104, (Leipzig 1899).

30 Diese 1864 publizierte Gleichung entspricht in ihrer mathematischen Form dem Massenwirkungsgesetz, dessen 'Entdeckung' Guldberg und Waage im allgemeinen zugeschrieben wird. (Vgl. z.B. *The Law of Mass Action. A Centenary Volume 1864-1964*, publ. by Det Norske Videnskaps-Akademi i Oslo, Oslo 1964.) In ihrer ursprünglichen Version besaßen die Exponenten der Gleichung jedoch eine ganz andere als die spätere stöchiometrische Bedeutung und waren keineswegs aus der Reaktionsgleichung zu ermitteln.

31 'C. M. Guldberg, P. Waage (Anm. 29), 16.'

32 Ebenda, 29-30.

33 Augustus V. Harcourt, 'On the Rate of Chemical Change', *British Association for the Advancement of Science. Reports* 1864 (1865) Teil 2, 28-31 (31).

William Esson taucht an dieser Stelle zwar nicht als Autor auf, seine Beteiligung an der Arbeit wird aber in dem Artikel erwähnt.

34 Rudolf Clausius, 'Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen', *Annalen der Physik und Chemie* 100 (1857), 353-380; Leopold Pfandler, 'Beiträge zur chemischen Statik', *Annalen der Physik und Chemie* 131 (1867), 55-85.

- 35 Vgl. Robert Fox, *The Caloric Theory of Gases* (Oxford 1971), 302-313.
- 36 August K. Krönig, 'Grundzüge einer Theorie der Gase'. *Annalen der Physik und Chemie* 99 (1856), 315-322.
- 37 R. Clausius, (Anm. 34), 361.
- 38 Ebenda, 362.
- 39 J. R. Partington (Anm. 21), 494.'
- 40 Vgl. H.A.M. Snelders, 'Dissociation, Darwinism and Entropy', *Janus* 64 (1977), 51-75 (51-2).
- 41 Henri Sainte-Claire Deville, 'De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur', *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* 45 (1857), 857-861.
- 42 W. Ostwald (Anm. 1), 81-83.'
- 43 Henri Sainte-Claire Deville. 'De la dissociation de l'acide carbonique et des densités des vapeurs', *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences* 56 (1863), 729-733; hier: S. 730
- 44 Vgl. Michelle Goupil, *Du flou au clair? Histoire de l'affinité chimique* (Paris 1991), 263-267: Wie Goupil zeigt, verstand sich Sainte-Claire Deville als Experimentalwissenschaftler, der theoretischen Erörterungen mit einer gewissen Skepsis begegnete, sie unter Umständen sogar für schädlich hielt. Insbesondere wies er darauf hin, daß selbst Hypothesen, die in der Lage seien, bestimmte Phänomene befriedigend zu erklären, keineswegs mit Notwendigkeit aus den Experimenten gefolgert werden können. Ein- und dasselbe Phänomen könne auch mit anderen Vorstellungen vereinbar sein. Als Beispiel diskutierte er - natürlich - die Dissoziation. Sie ließe sich sowohl als Resultat zweier gegensätzlicher Kräfte, der attraktiv wirkenden Affinität und der repulsiven Kraft der Wärme, als auch aus der Wirkung nur einer Kraft, nämlich der der Wärme erklären.
- 45 W. Ostwald (Anm. 1), 82-83.
- 46 Hendrik W. Schroeder van der Kolk, 'Über die Deville'sche Dissociationstheorie', *Annalen der Physik und Chemie* 129 (1866), 481-508.
- 47 Ebenda, S. 505.
- 48 Vgl. H. A. M. Snelders, 'Analogieschlüsse in der chemischen Vergangenheit', *NTM* (N.S.) 2 (1994) 65-75.
- 49 L. Pfaundler (Anm. 34), 58.'
- 50 Ebenda, 59-60 (Hervorheb. im Orig.).
- 51 Walter J. Moore, Dieter Hummel, *Physikalische Chemie*, Berlin 21976, S. 456-463.
- 52 L. Pfaundler (Anm. 34), 62 (Hervorheb. im Orig.).'
- 53 Ebenda, 67-68.
- 54 Ebenda, 79.
- Pfaundler äußerte sich in dieser Arbeit auch zur Kritik Schroeder van der Kolks, insbesondere zu dessen indirekter Zurückweisung des Gedankens der Verschiedenheit der Bewegungszustände. Er hielt die tatsächliche Unvollständigkeit der Dissoziationen durch Untersuchungen der sog. abnormen Dampfdichten und des kohlen-sauren Kalks für experimentell ausreichend belegt. Schroeder van der Kolks Antwort an Pfaundler fiel sehr positiv aus und enthielt eine Abschwächung seiner ursprünglichen Positionen.
- Vgl. Hendrik W. Schroeder van der Kolk, 'Über die Dissociationstheorie', *Annalen der Physik und Chemie* 131 (1867), 425-435.
- 55 A. Naumann (Anm. 19), 117-122.'
- 56 C. M. Guldberg, P. Waage (Anm. 29), 126-171.'
- 57 Ebenda, 132.

58 Die Autoren beziehen sich an dieser Stelle auf die 'Betrachtungsweise aus der Dissoziationstheorie der Gasarten'. Sie erweiterten ihre Theorie auf komplexere Systeme mit einer größeren Anzahl beteiligter Moleküle. Dabei tritt die Hypothese der Ein-Schritt-Reaktionen noch deutlicher hervor. Im Falle der Bildung einer Additionsverbindung aus αA , βB und γC Molekülen mit den jeweils reaktionsbereiten Anteilen a, b und c und den Konzentrationen p, q und r sollte für die Reaktionsgeschwindigkeit gelten:

$$a^\alpha p^\alpha b^\beta q^\beta c^\gamma r^\gamma = k p^\alpha q^\beta r^\gamma$$

Ebenda, 134.

59 Jacobus H. van't Hoff, *Ansichten über die organische Chemie*, 2 Bde (Braunschweig 1878-81), II, 7.

"Somit ist die Gesamtmenge der einer Reaction unterliegenden Moleküle von der Zahl des Zusammentreffens abhängig; dazu tritt dann noch eine sogenannte Einwirkungsfähigkeit beider Körper, von deren Art und Reactions Umständen bedingt. Genau wird sie bezeichnet durch die Zahl der Moleküle, welche bei einer bestimmten Menge Zusammenstöße der Reaction unterliegt." (Ebenda, I, 9-10).

60 Jacobus H. van't Hoff, *Études de dynamique chimique* (Amsterdam 1884); dt. Übers.: 'Studien zur chemischen Dynamik', *Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften* Nr. 265 (Leipzig 1985).

61 Ebenda, 32-33.

62 Vgl. z.B. Erwin N. Hiebert, 'The Energetics Controversy and the New Thermodynamics', in *Perspectives in the History of Science and Technology*, hrsg. von Duane H. D. Roller (Oklahoma 1971).

63 Wilhelm Ostwald, *Grundriss der allgemeinen Chemie* (Leipzig ³1899), 297. (C_0 = Konzentration zum Zeitpunkt $t = 0$, k = Geschwindigkeitskonstante, C = Konzentration zum Zeitpunkt t).

64 W. Ostwald, (Anm. 1), 239: 'Zwar die Begründung dieser Erwartung auf kinetische Hypothesen, nach welchen die Wahrscheinlichkeit des 'Zusammentreffens' der erforderlichen Molekeln in der Lösung massgebend für die Ordnung der Reaktion sein soll, wird man nicht als bindend anerkennen, denn es wäre hier nicht der erste Fall, in dem die Erfahrung den auf die kinetischen Anschauungen gegründeten Erfahrungen stracks zuwider läuft.'

65 Ebenda, 240-241 (Hervorheb. im Orig.).