

INHALTSÜBERSICHT

1. EINLEITUNG.....	1
2. ZUM BEGRIFF <i>STRUKTURBILDENDE PROZESSE</i>	5
3. ZEITLICHE MUSTERBILDUNGSPHÄNOMENE	12
4. RÄUMLICHE MUSTERBILDUNGSPHÄNOMENE.....	64
5. CHAOTISCHE VERHALTENSWEISEN IN CHEMISCHEN SYSTEMEN.....	98
6. FRAKTALE GEOMETRIE IN CHEMISCHEN SYSTEMEN.....	130
7. DIDAKTISCHE KONZEPTION ZUR EINBINDUNG IN DEN UNTERRICHT.....	215
8. ZUSAMMENFASSUNG.....	251
9. LITERATURVERZEICHNIS.....	263
10. ANHANG	

ANLAGE CD-ROM

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG.....	1
2. ZUM BEGRIFF <i>STRUKTURBILDENDE PROZESSE</i>	5
2.1 Die Ursprünge.....	5
2.2 Die Etablierung der Thematik.....	7
2.3 Bedeutungsdimension und Perspektive.....	10
3. ZEITLICHE MUSTERBILDUNGSPHÄNOMENE	12
3.1 Einführung.....	12
3.2 Methode zur zeitlichen Verfolgung von Gasentwicklungen.....	14
3.3 Dehydratisierung von Ameisensäure in konzentrierter Schwefelsäure.....	17
<i>Versuch 3.1</i> Gasentwicklungoszillationen bei der Dehydratisierung von Ameisensäure durch Schwefelsäure nach BOWERS und RAWJI	17
3.4 Oszillierende Entwicklung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit.....	26
3.5 Die BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion.....	28
3.6 Das Experiment von BRANDL zur BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion.....	30
3.7 Oszillationen bei der durch Kupfer(II)-Ionen katalysierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Kaliumthiocyanat....	31
3.8 Untersuchungen zu oszillierenden Gasfreisetzungen beim Wasserstoffperoxid-Zerfall.....	33
<i>Versuch 3.2</i> Untersuchung der Gasentwicklung bei der Wasser- stoffperoxid-Zersetzung in perchlorsaurem Kupfer(II)- perchlorat-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur.....	34
<i>Versuch 3.3</i> Untersuchung der Gasentwicklung bei der Wasser- stoffperoxid-Zersetzung in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat- Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur.....	37
<i>Versuch 3.4</i> Untersuchung der Gasentwicklung bei der Wasser- stoffperoxid-Zersetzung in salzsaurem Kupfer(II)-chlorid- Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur.....	39

<i>Versuch 3.5</i>	Untersuchung der Gasentwicklung bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ohne Temperierbad.....	40
<i>Versuch 3.6</i>	Untersuchung der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in Salpetersäure in Abhängigkeit von der Temperatur.....	41
<i>Versuch 3.7</i>	Untersuchung der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in Salzsäure in Abhängigkeit von der Temperatur.....	42
<i>Versuch 3.8</i>	Untersuchung zum Einfluss künstlicher Konvektion auf die Gasentwicklungszillation bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung.....	48
<i>Versuch 3.9</i>	Untersuchung der Gasentwicklungszillation bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung im Ultraschallbad.....	50
<i>Versuch 3.10</i>	Einfluss der Gefäßgeometrie und der Füllhöhe auf die Gasentwicklungszillation beim Zerfall von Wasserstoffperoxid in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung....	51
<i>Versuch 3.11</i>	Das „pulsierende Sektglas“.....	57
<i>Versuch 3.12</i>	Untersuchung der Zerfallskinetik bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung....	59
4.	RÄUMLICHE MUSTERBILDUNGSPHÄNOMENE.....	64
4.1	Einführung.....	64
4.2	Der BÉNARD-Effekt.....	68
4.3	Untersuchungen zur Bildung dissipativer räumlicher Strukturen..	73
4.3.1	Bildung dissipativer Strukturen verschiedener Indikatoren in Wasser.....	73
<i>Versuch 4.1</i>	Das <i>Neutralrot</i> -System.....	73
<i>Versuch 4.2</i>	Das <i>Methylenblau</i> -System.....	75
4.3.2	Bildung dissipativer Strukturen durch Indikatoren in Gegenwart verschiedener Gase (zusätzlich zur Luft).....	77
<i>Versuch 4.3</i>	Das <i>Mischindikator</i> -System mit Chlorgasatmosphäre.....	77
<i>Versuch 4.4</i>	Das <i>Mischindikator</i> -System mit Kohlenstoffdioxidatmosphäre.	78
<i>Versuch 4.5</i>	Das <i>Mischindikator</i> -System mit Ammoniakatmosphäre.....	80
<i>Versuch 4.6</i>	Das <i>Phenolphthalein</i> -System mit Ammoniakatmosphäre.....	81
<i>Versuch 4.7</i>	Das <i>Kaliumiodid</i> -System mit Chlorgasatmosphäre.....	83

4.3.3	Bildung dissipativer Strukturen verschiedener Indikatoren in Ethanol.....	84
	<i>Versuch 4.8</i> Das <i>Kakothelin</i> -System.....	84
	<i>Versuch 4.9</i> Das <i>Methylenblau</i> -System.....	86
	<i>Versuch 4.10</i> Das <i>Safranin</i> -System.....	87
4.3.4	Diskussion der Mechanismen zur Ausbildung der dissipativen räumlichen Strukturen.....	90
5.	CHAOTISCHE VERHALTENSWEISEN IN CHEMISCHEN SYSTEMEN.....	98
5.1	Einführung.....	98
5.2	Theoretische Grundlagen zur Chaos-Analyse.....	99
5.2.1	Der Weg ins deterministische Chaos.....	99
5.2.2	Sensitivität gegenüber den Anfangsbedingungen.....	102
5.2.3	Nichtvorhersagbarkeit.....	103
5.2.4	Analyse komplexer Datenreihen.....	104
5.3	Experimentelle Untersuchungen zu chaotischem Verhalten in der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion.....	108
5.3.1	Auswertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse.....	108
	<i>Versuch 5.1</i> Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung nach RUSTICI <i>et al.</i>	112
	<i>Versuch 5.2</i> Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin.....	114
	<i>Versuch 5.3</i> Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung bei erhöhter Temperatur.....	119
	<i>Versuch 5.4</i> Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung bei veränderter Konzentration.....	122
5.3.2	Überlegungen zum Mechanismus der Phasenübergänge bei der ungerührten BZ-Lösung.....	126
6.	FRAKTALE GEOMETRIE IN CHEMISCHEN SYSTEMEN.....	130
6.1	Einführung.....	130
6.2	Grundlagen der Fraktalen Geometrie.....	134
6.2.1	Selbstähnlichkeit und Skaleninvarianz.....	136
6.2.2	Fraktale Dimension.....	137

6.2.3	Mathematische Fraktale und ihre Bildungsmechanismen.....	140
6.2.4	Natürliche Fraktale und ihre Entstehung.....	143
6.2.5	Modell der diffusion-limited-aggregation (DLA).....	146
6.3	Grundlagen der Kristallisation und Strukturbildung bei der elektrochemischen Metallabscheidung.....	149
6.3.1	Elektrochemische Reaktion der Metallabscheidung.....	150
6.3.2	Wachstum und Struktur von Metallkristallen auf atomarer Ebene	151
6.3.3	Fraktale Strukturbildung bei der Metallabscheidung	155
6.4	Experimentelle Untersuchungen zur fraktalen Strukturbildung bei der elektrochemischen Metallabscheidung.....	158
6.4.1	Versuchsanordnungen für die Abscheidung von Metallbäumen...	158
<i>Versuch 6.1</i>	Zementation von Metallbäumen im radialsymmetrischen Ansatz.....	160
<i>Versuch 6.2</i>	Zementation von Metallbäumen im Heckenansatz.....	161
<i>Versuch 6.3</i>	Elektrolytische Abscheidung von Metallbäumen im radialsymmetrischen Ansatz.....	161
6.4.2	Der Silberbaum.....	164
<i>Versuch 6.4</i>	Zementation von Silber aus Silbernitrat-Lösungen unterschiedlicher Konzentration (radialsymmetrischer Ansatz).....	164
<i>Versuch 6.5</i>	Zementation von Silber aus Silbernitrat-Lösung mit verschiedenen Gegenmetallen (Heckenansatz).....	169
<i>Versuch 6.6</i>	Elektrolytische Silberabscheidung aus Silbernitrat-Lösung.....	172
6.4.3	Der Kupferbaum.....	175
<i>Versuch 6.7</i>	Zementation von Kupfer aus verschiedenen Kupfersalz-Lösungen (radialsymmetrischer Ansatz).....	175
<i>Versuch 6.8</i>	Zementation von Kupfer aus Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit verschiedenen Metallen (Heckenansatz).....	178
<i>Versuch 6.9</i>	Elektrolytische Kupferabscheidung aus Kupfer(II)-chlorid-Lösung.....	180
6.4.4	Der Bleibaum.....	184
<i>Versuch 6.10</i>	Zementation von Blei aus verschiedenen Bleisalz-Lösungen (radialsymmetrischer Ansatz).....	184
<i>Versuch 6.11</i>	Zementation von Blei aus Blei(II)-nitrat-Lösungen unterschiedlicher Konzentration (radialsymmetrischer Ansatz).....	187

<i>Versuch 6.12</i>	Zementation von Blei aus Blei(II)-chlorid-Lösung mit verschiedenen Metallen (Heckenansatz).....	188
<i>Versuch 6.13</i>	Elektrolytische Bleiabscheidung aus verschiedenen Blei(II)-salz-Lösungen.....	190
6.4.5	Der Zinnbaum.....	194
<i>Versuch 6.14</i>	Zementation von Zinn aus Zinn(II)-chlorid-Lösung (radialsymmetrischer Ansatz).....	194
<i>Versuch 6.15</i>	Zementation von Zinn aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit verschiedenen Metallen (Heckenansatz).....	198
<i>Versuch 6.16</i>	Zementation von Zinn aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit verschiedenen Zusätzen (radialsymmetrischer Ansatz).....	200
<i>Versuch 6.17</i>	Elektrolytische Abscheidung von Zinn aus Zinn(II)-chlorid-Lösung.....	202
6.4.6	Der Zinkbaum.....	205
<i>Versuch 6.18</i>	Versuch einer Zementation von Zink (Heckenansatz).....	205
<i>Versuch 6.19</i>	Elektrolytische Zinkabscheidung aus Zink(II)-chlorid-Lösung..	206
6.4.7	Elektrochemische Abscheidung von Eisen.....	209
<i>Versuch 6.20</i>	Elektrolytische Abscheidung von Eisen aus Eisen(II)-chlorid-Lösung.....	209
6.5	Fraktale Metallbäume und ihre Simulation.....	211
7.	DIDAKTISCHE KONZEPTION ZUR EINBINDUNG IN DEN UNTERRICHT.....	215
7.1	Einführung.....	215
7.2	Eine Bestandsaufnahme zum Thema <i>Strukturbildende Prozesse</i>	217
7.3	Konzeption zur Integration Strukturbildender Prozesse in den Chemieunterricht.....	220
7.4	Planung, Evaluation und Reflexion einer Unterrichtseinheit zum Thema <i>Strukturbildende Prozesse</i>	227
7.4.1	Planung einer Unterrichtsreihe.....	227
7.4.2	Schülerbefragung.....	232
7.4.3	Lehrerbefragung.....	233
7.5	Mechanistische Aspekte <i>Strukturbildender Prozesse</i>	236
7.6	Didaktische Überlegungen zur Integration chaostheoretischer Inhalte in den Chemieunterricht.....	243

7.7	Didaktische Überlegungen zur Integration von Inhalten der fraktalen Geometrie in den Chemieunterricht.....	245
8.	ZUSAMMENFASSUNG.....	251
9.	LITERATURVERZEICHNIS.....	263
10.	ANHANG	

ANLAGE CD-ROM

Sie enthält Videosequenzen ausgewählter Experimente zum Gasoszillator, zu den räumlichen Strukturbildungen und zum fraktalen Wachstum von Metallaggregaten; an den entsprechenden Stellen findet sich im Text ein Hinweis auf einen entsprechenden Film, z.B. *Safranin-Film1.mpg*.

1. EINLEITUNG

„...wenn Ihre Theorie gegen den Zweiten Hauptsatz verstößt, dann ist alle Hoffnung vergebens. Dann bleibt ihr nichts mehr übrig, als in tiefster Demut in der Versenkung zu verschwinden.“

Arthur EDDINGTON

[EDDINGTON 1931]

Eine der spannendsten Fragen der Gegenwart sucht zu ergründen, wie die reichhaltigen, vielfältigen Strukturen und Muster der unbelebten und belebten Natur entstanden sind und wie sie sich augenblicklich weiterentwickeln können.

Welche physikalisch-chemischen Vorgänge lassen Galaxien, Planeten, Wolken, Nervensysteme und Lebewesen entstehen? Lässt sich

„die fortdauernde Kreativität der Natur mit den uns bekannten physikalischen Gesetzen erklären ... , oder sind darüber hinaus Gestaltungsprinzipien wirksam, die der Materie und der Energie Form geben und sie zu immer höheren Zuständen der Ordnung und der Komplexität führen?“ [DAVIES 1993, S. 7]

Vermeintlich unüberwindbar ist die Hürde, die durch den Widerspruch zwischen der DARWINSchen Evolutionstheorie und dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik aufgebaut wird. DARWIN zeigt, dass im Laufe der Geschichte das Leben ständig größere Ordnung hervorgebracht hat. Dies ist jedoch mit dem von CLAUSIUS bereits 1865 formulierten Prinzip der Entropiezunahme scheinbar nicht vereinbar:

„Erst in jüngster Zeit haben Wissenschaftler verstehen gelernt, wie aus Gestaltlosigkeit und Chaos Komplexität und Ordnung entstehen können. Forschungen auf so unterschiedlichen Gebieten wie der Turbulenz von Flüssigkeiten, dem Kristallwachstum und der Ausbildung von Nervensystemen zeigen, dass physikalische Systeme eine ausgeprägte Tendenz haben, spontan neue Ordnungen hervorzubringen. Offenkundig gibt es in allen Zweigen der Wissenschaft Prozesse der Selbstorganisation.“ [DAVIES 1993, S. 7]

Unter *sich selbst organisierenden Systemen* versteht man nach HAKEN ein Verhalten, das nicht lediglich aus der Summe aller Verhaltensweisen der beteiligten Teilsysteme resultiert, sondern nur durch ihr Zusammenwirken offenbart wird [HAKEN 1981]. Hierbei kann es sich um zeitliche oder räumliche Strukturbildungen handeln, die *fern vom chemischen Gleichgewicht* auftreten. Trotz großer Widerstände hat dies zu einer Abkehr vom statischen Denken in der Thermodynamik geführt, sie ist bis in die Mitte

des 20. Jahrhunderts auf Systeme *im Gleichgewicht* fokussiert gewesen. Die wesentlichen thermodynamischen Grundlagen für die neue Sichtweise sind von PRIGOGINE gelegt worden, der für seine Arbeiten zur Thermodynamik *gleichgewichtsferner Prozesse* 1977 den Nobelpreis erhalten hat.

Durch die ständig wachsende Forschungsaktivität in den naturwissenschaftlichen wie mathematischen Disziplinen ist erkannt worden, dass die meisten allgegenwärtigen natürlichen Systeme wie z.B. das Wettergeschehen oder biologische Uhren von Lebewesen derart komplex sind, dass ihre adäquate Beschreibung nur durch *nichtlineare Gleichungen* möglich ist. Diese Folgerung ist zusammen mit der auf gleichgewichtsferne Prozesse erweiterten Thermodynamik ein wesentlicher Bestandteil des Forschungsgebietes der Selbstorganisation.

Ein zentraler Aspekt, der in diesen Bereich fällt, wird durch die *Chaostheorie* beschrieben. Sie liefert die Erkenntnis, dass etliche Phänomene trotz eines strengen Determinismus prinzipiell nicht vorausberechenbar sind, was auf die *Sensibilität gegenüber den Ausgangsbedingungen* zurückzuführen ist. Diese Tatsache lässt gerade Prognosen zum nichtlinearen, gleichgewichtsfernen Klimageschehen sehr problematisch erscheinen.

Ein weiteres, zunächst theoretisches Gebiet der Mathematik steht in enger Verbindung zur Chaostheorie, die *fraktale Geometrie*. Mit den wegweisenden Arbeiten MANDELBROTS ist es möglich geworden, zahlreiche mathematische Gebilde oder natürliche Objekte wie Gebirge, Wolken, Blätter, Blutgefäße, Bruchflächen u.s.w. beschreibbar zu machen. Dabei hat sich als sinnvoll erwiesen, bei fraktalen Strukturen bzw. Wachstumsprozessen nicht das Endmuster, sondern das *Verfahren*, den dynamischen Bauplan, der zur Entstehung des Musters führt, zu beschreiben. Ein Fraktal ist somit durch einen Algorithmus charakterisiert, mit dem man es erzeugen kann, so dass Möglichkeiten gegeben sind, die Form vieler natürlicher Gebilde derart exakt

„und einfach zu beschreiben, wie ein Architekt den Plan eines Hauses in der traditionellen Geometrie vollständig darstellen kann.“ [JÜRGENS et al. 1989]

Zusammenfassend führen diese Erkenntnisse letztlich zur Abkehr vom mechanischen reduktionistischen Weltbild, die mit der Etablierung von Relativitätstheorie und Quantenmechanik begonnen hat und durch die Strukturbildung nichtlinearer Dynamik als jüngsten Aspekt seine Fortführung erfährt, was gleichsam einen Paradigmenwechsel im Sinne KUHN darstellt [KUHN 1973].

Die dargestellten Aspekte machen den Stellenwert des Forschungsgebietes für das heutige Weltbild deutlich. So ist es nicht verwunderlich, dass in einigen Bundesländern im Hinblick auf den Bildungsauftrag von Schule die Behandlung ausgewählter Aspekte bereits in den Curricula verschiedener Fächer vorgesehen ist. Insbesondere für den

Chemieunterricht ist eine grundsätzliche Thematisierung wünschenswert, da die experimentellen Ergebnisse einen besonderen Beitrag zum Verständnis der komplexen Thematik leisten können.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein Konzept zur Integration der Thematik *Strukturbildende Prozesse* in einen modernen, zeitgemäßen Chemieunterricht der Sekundarstufe II zu entwerfen. Dazu sollen in den einzelnen Teilbereichen des Forschungsgebietes neue Experimente entwickelt oder bekannte für entsprechende Zwecke optimiert werden, um einen experimentell angelegten Zugang in der Schule zu ermöglichen.

Von Seiten der Chemie sollen dadurch Anknüpfungspunkte geliefert werden, die den häufig geforderten fächerübergreifenden Unterricht fördern. Im Einzelnen besteht die Möglichkeit zur Zusammenarbeit mit der *Mathematik* und *Physik* zu den Themen Chaostheorie und Fraktale sowie der *Biologie* bezüglich thermodynamischer Aspekte zur Entstehung des Lebens.

Im anschließenden Kapitel 2 werden zunächst die wichtigsten Entdeckungen zu *Strukturbildenden Prozessen* dargelegt und terminologische Grundlagen bereitgestellt. In Kapitel 3 sollen zeitliche Strukturbildungen, d.h. Oszillationen, wie sie z.B. aus der Elektrochemie bekannt sind, untersucht werden. Im erwähnten Themengebiet haben OETKEN et al. bereits ein experimentelles Repertoire für den Chemieunterricht geschaffen [OETKEN 1998; OETKEN, RÖTTGEN, DUCCI 1997]. In dieser Arbeit soll in weiteren Bereichen nach Oszillationen gesucht werden, damit eine spiralcurriculare Behandlung der Thematik *Strukturbildende Prozesse* in möglichst vielen Teilbereichen möglich wird. Als Ansatzpunkt soll das Phänomen der pulsierenden Gasfreisetzung dienen. Es ist erstmals von MORGAN beschrieben worden, jedoch bei einer Reaktion, die ein giftiges Gas freisetzt und für den Chemieunterricht nicht zugänglich ist. Es sollen daher beim katalysierten Zerfall von Wasserstoffperoxid Bedingungen ausfindig gemacht werden, die oszillierendes Verhalten beobachtbar werden lassen. Ferner sollen weiterführende Experimente bereitgestellt werden, die Anhaltspunkte für die Deutung liefern, so dass sie schulisch im Sinne eines problemorientierten Unterrichts durchgeführt werden können.

Unabhängig vom speziellen System sind die *Struktur*, *Ordnung* und der *ästhetische Reiz* als generelle äußere Erscheinungen *Strukturbildender Prozesse* zu konstatieren. Um den (vermeintlichen) Widerspruch zum 2. Hauptsatz solcher Prozesse im Hinblick auf das Anliegen dieser Arbeit als Problemstellung ausnutzen zu können, soll in Kapitel 4 nach faszinierenden und motivierenden Experimenten räumlicher Strukturbildung gesucht werden. Dabei gilt die Ästhetik und Faszination der Wellen- und Spiralstruktur bei der raum-zeitlichen Variante der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion als Orientierungspunkt, wobei jedoch Systeme gefragt sind, deren mechanistischen Deutungen ggf. in der Schule thematisierbar sind.

Die BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion stellt die am intensivsten studierte oszillierende Reaktion in der Chemie dar. Je nach Versuchsführung bringt sie zeitliche oder raumzeitliche Strukturbildung hervor. Vornehmlich bei ihrer Durchführung im Durchflussrührkesselreaktor können u.a. stationäres Verhalten, einfache Oszillationen, Periodenverdopplung und Chaos beobachtet werden [SCHNEIDER, MÜNSTER 1996]. Dabei werden nahezu sämtliche durch mathematische Modellierungen der Chaostheorie vorhergesagte Verhaltensweisen experimentell wiedergefunden. In Kapitel 5 soll daher untersucht werden, unter welchen *schulisch relevanten Bedingungen* dieses Reaktionssystem rein phänomenologisch determiniert-chaotisches Verhalten zeigt. Auf diese Weise könnte in einem fächerübergreifenden Unterricht ein „reales“ deterministisches Chaos – im Gegensatz zu einem „mathematischen“ Chaos – experimentell durch eine chemische Reaktion demonstriert werden.

Kapitel 6 behandelt die Thematik der *fraktalen Geometrie* in chemischen Systemen. Hier soll nach möglichen schulrelevanten Versuchsdurchführungen gesucht werden, die das in der Natur allgegenwärtig auftretende *fraktale Strukturprinzip* anschaulich werden lassen. Aufgrund dessen soll versucht werden, die bekannte Spannungsreihe der Metalle mittels Zementationsexperimenten so zu präsentieren, dass die im Lichte der fraktalen Geometrie *charakteristischen Eigenschaften* der entstehenden Metallaggregate, nämlich ihre *Selbstähnlichkeit* und *fraktale Dimension*, sichtbar werden.

Die in den Kapiteln 3 bis 6 untersuchten verschiedenen Phänomene werden im 7. Kapitel unter dem didaktischen Fokus wieder aufgegriffen. Dort sollen mit Unterstützung der entwickelten Experimente zu den *zentralen Aspekten* der Theorie der *Strukturbildenden Prozesse* Konzeptionen entwickelt, ggf. umgesetzt und evaluiert werden, wobei auch auf eine fächerverbindende Gestaltung geachtet werden soll. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die *Einführung* der Thematik über den *thermodynamischen Aspekt* gelegt werden: Der Streitpunkt bezüglich der Frage nach der Vereinbarkeit von Lebendigem als Stellvertreter für Struktur und Ordnung und der Entropiemaximierung nach dem 2. Hauptsatz, welcher durch die Fachwissenschaft erst vergleichsweise spät beseitigt wurde, soll bei der Konzipierung eines Vorschlages zur Integration *Strukturbildender Prozesse* in einen zeitgemäßen Chemieunterricht eine zentrale Rolle einnehmen. Den Schülerinnen und Schülern¹ soll damit ermöglicht werden, die Grundprinzipien für die Entstehung des Lebens nachzuvollziehen.

¹ Im Folgenden wird aus Gründen der Lesbarkeit nur von Schülern und Lehrern gesprochen, wobei immer beide Geschlechter gemeint sind, es sei denn, es wird ausdrücklich die weibliche Form verwendet.

2. ZUM BEGRIFF STRUKTURBILDENDE PROZESSE

Im Folgenden soll dargestellt, was unter dem Begriff *Strukturbildende Prozesse* zu verstehen ist. Dieser Begriff steht quasi synonym für die Bezeichnungen *Selbstorganisation*, *nichtlineare irreversible Dynamik*, *dissipatives System* bzw. *Synergetik*, die allesamt Fachtermini eines facettenreichen interdisziplinären Forschungsgebietes sind. Es befindet sich wie sonst kaum ein anderes in stetig beschleunigter Weiterentwicklung und ist keineswegs als abgeschlossen zu betrachten.

Die Darstellung der historischen Wurzeln in diesem Kap. dient der Annäherung an die Problematik. Die ersten entdeckten (zeitlichen) Oszillationen und (räumlichen) Musterbildungen sind naturgemäß nicht als *Strukturbildende Prozesse* im heutigen Verständnis betrachtet worden, sie sind vielmehr als Laborkuriositäten und Artefakte teilweise disqualifiziert und ignoriert worden. Erst ab der Mitte der 20. Jahrhunderts hat die systematische Suche nach oszillierenden Systemen eingesetzt, da ab diesem Zeitpunkt die Grundlagen für ein Verständnis dieser Reaktionen gelegt worden sind. Die Theoriebildungen sind eng u.a. mit den Namen PRIGOGINE und HAKEN verbunden und werden in Kap. 2.2 dargelegt. Zum Abschluss wird in Kap. 2.3 die Bedeutungsdimension der Thematik kurz beleuchtet, die mit der (Weiter-)Entwicklung der zu diesem Themenfeld gehörigen Disziplinen einhergeht.

2.1 Die Ursprünge

Die ältesten Überlieferungen oszillierender Reaktionen stammen aus dem Bereich der Elektrochemie. Erste Aufzeichnungen aus den Jahren 1800 betreffen die Studien VOLTAS, HENRYS und RITTERS zu Bewegungserscheinungen an Quecksilber, wobei die heute bekannteste Form des Experiments von RUNGE (1829) stammt. Eine Erklärung für das als *pulsierendes Quecksilberherz* bezeichnete Phänomen hat LIPPMANN 1873 mit seiner Theorie der potentialabhängigen Oberflächenspannungsveränderung geliefert, die heute im Wesentlichen noch gültig ist [vgl. MÖLLENCAMP, FLINTJER, JANSEN 1994].

Eine weitere bedeutende Entdeckung stammt von FECHNER aus dem Jahre 1828 [FECHNER 1828]. Er berichtet von alternierenden Potentialschwankungen an Eisen in einer salpetersauren Silbernitrat-Lösung, wobei ebenfalls eine rhythmische Abscheidung und Auflösung von Silber zu beobachten ist. Seine Arbeit kann mit dem nur kurze Zeit später erscheinenden Werk von HERSCHEL (1834) über pulsierende Eisenauflösung in Salpetersäure als Beginn der Forschung auf dem Gebiet der elektrochemischen Oszillationen angesehen werden [HERSCHEL 1834].

Im Jahre 1855 gelang es RUNGE, durch Auftropfen bestimmter Elektrolyt-Lösungen auf ein mit einer Salz-Lösung getränktes Filterpapier, *räumliche Strukturen* zu erzeugen [RUNGE 1850; 1855]. Die Ausbildung der Strukturen beruht auf Kapillarkräften, Verdrängung und Niederschlagsbildung. Nach KUHNERT und NIEDERSEN ist sie bis heute im Detail nicht vollständig geklärt [KUHNERT, NIEDERSEN 1999, S. 24].

Ein weiteres Beispiel für räumliche Strukturbildungen stellen die 1896 von LIESEGANG entdeckten Ringe dar, die später nach ihm benannt wurden [LIESEGANG 1896]. Diese bilden sich in konzentrischer Form bei der Fällung von Silberchromat in Gelatine aus. Eine Erklärung von OSTWALD besagt, dass die Zone um das gebildete Silberchromat durch Diffusion der Chromat-Ionen in Richtung des Niederschlags und ihrer dortigen Ausfällung verarmt, so dass das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat in diesem Bereich nicht mehr überschritten wird. Erst in einem entfernteren, kreisförmigen Gebiet kommt es zur wieder zur Niederschlagsbildung [vgl. DUCCI, MÜLLER, OETKEN 1999].

BREDIG und WEINMAYR berichten 1903 von periodischen Erscheinungen bei der katalytischen Wasserstoffperoxid-Zersetzung an Quecksilber. Auch dabei sind Schwankungen im Potential des Quecksilbers festgestellt worden. Sie sind es auch gewesen, die erstmals Vermutungen darüber äußerten, dass periodische chemische Prozesse für die in biologischen Systemen auftretenden Oszillationen verantwortlich sein könnten. [BREDIG, WEINMAYR 1903]

Das erste chemische System in dem aus homogener Phase periodisch Gas freigesetzt wurde, ist die 1916 von MORGAN gefundene Reaktion der Ameisensäure mit Schwefelsäure, auf die in Kap. 3.3 detailliert eingegangen werden wird [MORGAN 1916].

Einen oszillierenden Verlauf bei der durch Iodat-Ionen katalysierten Wasserstoffperoxid-Zersetzung in saurer Lösung hat von BRAY 1921 entdeckt [BRAY1921]. Dabei können unter bestimmten Bedingungen periodische Schwankungen des pH-Wertes, der Konzentration des gebildeten Sauerstoffs und des im Reaktionsverlauf entstehenden Iods und der Iodid-Ionen beobachtet werden. LIEBHAFSKY stellt in seinen Untersuchungen zur Aufklärung des Mechanismus fest, dass sich während der Oszillation die Oxonium-Ionen-Konzentration und die Konzentration des Sauerstoffs synchron mit der Iod-Konzentration ändern, wobei diese ansteigen, wenn die Iod-Konzentration absinkt. Aufgrund seiner Arbeiten ist diese Reaktion heute unter dem Namen BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion bekannt. Näheres zu dieser Reaktion ist in Kap. 3.5 ausgeführt.

Die „moderne“ Geschichte der Erforschung *Strukturbildender Prozesse* hat Mitte des 20. Jahrhunderts in der Sowjetunion begonnen. Dort beobachtet BELOUSOV in homogener Phase eine neue oszillierende chemische Reaktion bei der Oxidation von Zitronensäure mit schwefelsaurer Bromatlösung in Gegenwart von Cer-Ionen. Die Oszillation wird durch einen Farbwechsel zwischen gelb und farblos angezeigt, was den Oxidationszustand des Cer-Ionen-Katalysators wiedergibt. Diese Arbeit ist von der

Fachwissenschaft zum damaligen Zeitpunkt mehrfach abgelehnt worden. Zur Begründung ist die Unvereinbarkeit mit dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik angeführt worden. Erst 1959 hat man BELOUSOV einen kurzen Bericht über die Reaktion in einem sowjetischen Tagungsband für Strahlenmedizin zugestanden [BELOUSOV 1959].

Durch systematische Untersuchungen von ZHABOTINSKY hat dieses System in der Folgezeit ständig steigende Aufmerksamkeit in der Öffentlichkeit erfahren. In einem 1964 veröffentlichten Artikel beschrieb er die Möglichkeit Citronensäure durch Malonsäure zu ersetzen, ebenso wie die Austauschbarkeit des Cer(IV)- und Cer(III)-Ionenpaares durch Mangan(II)- und Mangan(III)-Ionen [ZHABOTINSKY 1964], so dass diese Reaktionen heute zusammenfassend unter dem Namen BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion bekannt ist. Ein erster Mechanismus ist 1972 von FIELD, KÖRÖS und NOYES vorgeschlagen worden [NOYES, FIELD, KÖRÖS 1972], siehe dazu auch Kap. 5.3.3.

Eine Kombination der BRAY-LIEBHAFSKY- und der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion stellt die 1973 von BRIGGS und RAUSCHER gefundene Reaktion dar [BRIGGS, RAUSCHER 1973]. Dieses als oszillierende Iod-Uhr bezeichnete System, enthält Kaliumiodat, Wasserstoffperoxid, Perchlorsäure, Malonsäure, Mangan(II)-sulfat und Stärke. Dabei werden durch blaue Stärkekomplexe sichtbar gemachte Oszillationen der Iod-Konzentration. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt somit periodisch zwischen blau und gelb, in der Zwischenzeit entfärbt sich die Lösung teilweise völlig.

2.2 Die Etablierung der Thematik

Für der Entwicklung der Theorie der dissipativen Strukturen ist die BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion (BZ) von entscheidender Bedeutung gewesen [KUHNERT, NIEDERSEN, 1999, S. 40-42]. Die Forschungsergebnisse bzgl. dieser Reaktion haben zu grundlegenden Veränderungen geführt. Vornehmlich durch die wegweisenden Arbeiten von PRIGOGINE ist eine Erweiterung der Thermodynamik erfolgt, die bis in die 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts als Gleichgewichtsthermodynamik bezeichnet werden muss.

Die Analyse der Verhaltensweisen der dargestellten *Strukturbildenden Prozesse* hat zu einer Kategorisierung in drei Gruppen geführt:

- Zeitliche Strukturbildungen (Oszillationen)
- Stationäre räumliche Strukturen
- Raum-zeitliche Strukturbildungen

Allen ist gemeinsam, dass sie geordnetes, strukturiertes Verhalten *während* der Reaktionsdauer aufweisen. Daraus ist die thermodynamische Bedingung der *Gleichgewichtsferne* für diese Systeme abgeleitet worden. Aus diesem Grund besitzt nach PRIGOGINE auch die für den Gleichgewichtszustand entwickelte Thermodynamik keine Gültigkeit mehr [GLANSDORFF, PRIGOGINE 1971; NICOLIS, PRIGOGINE 1977]. Die von ihm stark vorangetriebene *irreversible Thermodynamik* bezieht die Zeit nunmehr in die Betrachtung mit ein, was zu einer Modifizierung des 2. Hauptsatzes geführt hat:

$$\frac{ds}{dt} = \frac{d_a s}{dt} + \frac{d_i s}{dt} \geq 0$$

$\frac{ds}{dt}$: Entropieproduktion des Gesamtsystems; $\frac{d_a s}{dt}$: Entropiebilanz der Umgebung;

$\frac{d_i s}{dt}$: Entropieproduktion im Inneren des Systems

Mit dieser Formulierung wird ausgedrückt, dass Nichtgleichgewichtsprozesse die Entropie ihres Systeminneren durch einen Export von Entropie in die Umgebung konstant halten oder gar vermindern können.

Eng mit der Gleichgewichtsferne verknüpft ist daher auch die Forderung nach Offenheit des Systems. Nur wenn diese Bedingung erfüllt ist, kann eine Strukturbildung dauerhaft auftreten, weil der Zustrom von *Energie* und/oder *Materie* beständige Gleichgewichtsferne gewährleistet.

Nicht zuletzt ein schon von LOTKA im Jahr 1910 entwickeltes theoretisches Modell, das auf der Basis von lediglich zwei Substanzen eine gedämpfte Oszillation simulierte, hat den weiteren notwendigen Aspekt für das Auftreten oszillierender Systeme herausgestellt [LOTKA 1910]. Der entscheidende Schritt in seinem Modell besteht in einem autokatalytischen Reaktionsschritt. Heute ist allgemein anerkannt, dass ein solcher *nicht-linearer Reaktionsschritt – eine inhibierende oder katalysierende Rückkopplung –* Bedingung für jede Strukturbildung ist. LOTKAS Mechanismus kann aus heutiger Sicht als Durchbruch in der mathematischen Beschreibung chemischer Oszillatoren betrachtet werden, da auch die meisten folgenden Modelle auf diesem Schema beruhen.

Damit sind die wichtigsten Aspekte *Strukturbildender Prozesse* dargelegt, so dass auch von *nichtlinearen dynamischen Prozessen fern des Gleichgewichts* gesprochen werden kann. Zusammen mit der Forderung nach mindestens zwei stabilen Zuständen, die ein System einnehmen können muss, um zu oszillierendem Verhalten fähig zu sein, ergeben sich vier notwendige Voraussetzungen für das Auftreten von Strukturbildungen:

- Das System muss sich fernab vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden ($\Delta G \ll 0$).
- Das System muss im ständigen Energie- und Materieaustausch mit der Umgebung stehen, d.h. es muss offen sein.
- Jedes oszillierende System benötigt wenigstens einen Reaktionsschritt, der eine Rückkoppelung (feed-back) bewirkt, also einen autokatalytischen oder inhibierenden Prozess (Bedingung der Nichtlinearität).
- Das System muss mindestens Bistabilität zeigen, d.h. es müssen für das System mindestens zwei verschiedene, stabile, stationäre Zustände existieren.

Der grundsätzliche Energiefluss von Prozessen, die durch die nichtlineare, irreversible Thermodynamik beschrieben werden, veranschaulicht die folgende Abb. 2.1:

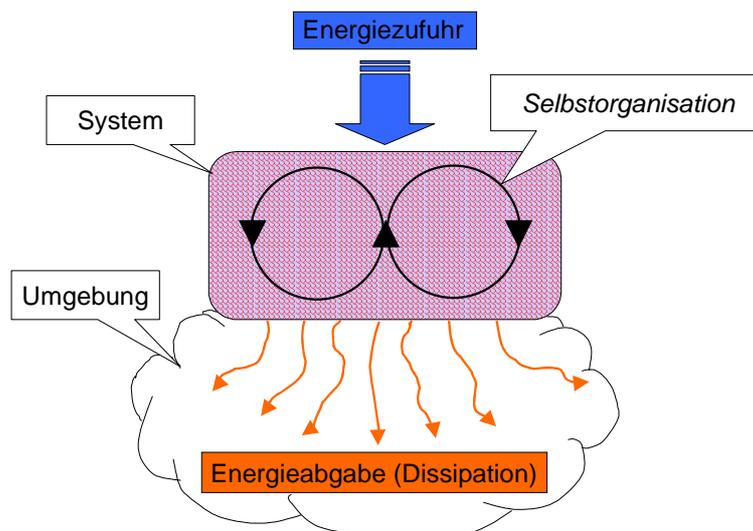


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des Energieflusses bei der Strukturbildung fern vom Gleichgewicht [verändert nach: EULER 2000]

Für ein System, das sich weit vom Gleichgewicht entfernt befindet, gibt es nach PRIGOGINE kein generelles Extremum-Prinzip, das die Weiterentwicklung voraussagen könnte. Das Fehlen eines Extremum-Prinzips, das eindeutig den künftigen Zustand in den sich ein Nichtgleichgewichtssystem entwickeln wird, vorausbestimmt, ist ein fundamentaler Aspekt von Nichtgleichgewichtssystemen. Dies steht im krassen Gegensatz zu Gleichgewichtssystemen, die sich in einen Zustand minimaler Freier Energie entwickeln. Der Zustand von Nichtgleichgewichtssystemen ist unvorhersagbar, weil er nicht eindeutig durch makroskopische Geschwindigkeitsgleichungen bestimmt werden kann. Der Grund dafür liegt in der Tatsache, dass für einen gegebenen Satz an Nichtgleichgewichtsbedingungen, häufig mehrere Zustände, in Frage kommen. Durch

zufällige Fluktuationen oder andere Zufallsfaktoren wie kleine Inhomogenitäten oder Unregelmäßigkeiten/Störungen entwickelt sich ein System dann unvorhersehbar zufällig einem der vielen möglichen Zuständen entgegen. Welchem Zustand dies sein wird, ist grundsätzlich nicht vorhersagbar. Die neuen Zustände, die so erreicht werden, sind meist geordnete Zustände, die eine raum-zeitliche Struktur besitzen. Beispiele dafür sind Muster in strömenden Flüssigkeiten, periodische Konzentrationsänderungen oder Inhomogenitäten in Konzentrationen, die geometrische Muster mit großer Symmetrie zeigen. [PRIGOGINE, KONDEPUDI 1998, S. 427]

Für das generelle Phänomen von Nichtgleichgewichtssystemen, initiiert durch Fluktuationen, Zustände hoher Ordnung einzunehmen, ist aufgrund seiner fundamentalen Bedeutung von PRIGOGINE das Prinzip „*Ordnung durch Fluktuationen*“ geprägt worden. [NICOLIS, PRIGOGINE, 1977]

In Nichtgleichgewichtssystemen können oszillierende Konzentrationen und geometrische Muster ein Ergebnis von *chemischen Reaktionen* und *Diffusion* sein. Exakt diese dissipativen, d.h. entwertenden, im Sinne von ausgleichenden Prozessen führen in geschlossenen Systemen zur Aufhebung von Inhomogenitäten und in den stationären, zeitlos homogenen Gleichgewichtszustand. Seit die Erzeugung und Erhaltung geordneter Nichtgleichgewichtszustände auf dissipative Prozesse zurückgeführt werden, werden sie auch als *dissipative Strukturen* bezeichnet. [PRIGOGINE, KONDEPUDI 1998, S. 427]

Der zentrale Aspekt der Vorhersagbarkeit gehört auch dem mathematischen Forschungsgebiet der Chaostheorie an. Diese hat die Erkenntnis geliefert, dass etliche Phänomene trotz eines strengen Determinismus prinzipiell nicht vorausberechenbar sind, was durch *Sensibilität gegenüber den Ausgangsbedingungen* ausgedrückt wird. Zu den theoretischen Grundlagen der Chaostheorie sei an dieser Stelle auf Kap. 5 verwiesen.

Ein weiteres theoretisches Gebiet der Mathematik steht in enger Verbindung zur Chaostheorie, die *fraktale Geometrie*. Sie verfolgt das Ziel, die scheinbar unbegrenzte Komplexität der uns umgebenden mathematischen und natürlichen Strukturen als Fraktale aufzufassen und durch einfache Bildungsgesetze zu beschreiben. Eine ausführliche Darstellung der wichtigsten Eigenschaften von Fraktalen erfolgt in Kap. 6.

2.3 Bedeutungsdimension und Perspektive

Alle vorgestellten strukturbildenden Systeme sind mehr oder weniger zufällig gefunden worden. Wie die theoretischen Überlegungen gezeigt haben, müssen immer gewisse Grundvoraussetzungen wie unter anderem eine Rückkopplung im Mechanismus, immer erfüllt sein, um Strukturen ausbilden zu können. Heute geht man teilweise dazu über, chemische Systeme aufgrund der Grundvoraussetzungen zu konstruieren.

Die BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion ist auch heute aus verschiedenen Gründen von Interesse, da an ihr fast alle in der nichtlinearen Kinetik auftretenden Phänomene zu beobachten sind. Weiterhin besitzt das System die Fähigkeit zur Ausbildung zeitlicher, räumlicher und raum-zeitlicher Strukturen. Die Aufklärung des Chemismus ermöglichte es, die BZ-Reaktion als *Modellsystem* für erregbare Medien zu betrachten, in denen sich Erregungszustände als Aktivitätswellen ausbreiten, so dass sie als Forschungsmodell für einige biologische Prozesse dient, wie z.B. für die wellenartige Fortbewegung des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum*, siehe dazu auch Kap. 4.1 [SIEGERT, STEINBOCK 1994].

Aber die Bedeutung dieser Prozesse ist nicht nur auf Modellsysteme und biologische Systeme begrenzt, auch die angewandte Forschung interessiert das Reaktionsverhalten vornehmlich im Bereich der Katalyse. So bilden sich z.B. auf Platinoberflächen bei der Oxidation von Kohlenstoffmonooxid rotierende Reaktionszonen, die zur Klärung der Reaktionsmechanismen untersucht werden [JAKUBITSCH, et al. 1990; ERTL 1990; 1991].

Kinetische Instabilitäten in Form von Oszillationen bei der CO-Oxidation an Platin-Einkristallen in einem Durchflussrührkesselreaktor werden von WICKE und KEIL beschrieben [KEIL, WICKE 1980]. Sie führen dieses Phänomen auf ein Abwechseln zeitlicher Phasen der Inaktivität und der Aktivität an der Katalysatoroberfläche zurück. Auch diese Strukturbildung verläuft nicht überall simultan, sondern durch Ausbreitung wellenartiger Fronten.

Bei vielen weiteren katalytischen Reaktionen wurden Strukturbildungen beobachtet. Dies ist insbesondere daher einsichtig, da sich langlebige Strukturen in offenen Systemen bei andauerndem Abfluss von Energie bilden und bei technischen Katalysen die Energiedissipation oft sehr hoch ist.

Als weiteres Beispiel sei die Ammoniakoxidation an Platin-Rhodium-Netzen genannt, die bei der Salpetersäureherstellung benutzt werden. Während des Einsatzes wird die Katalysatoroberfläche rekonstruiert und es kommt zur Ausbildung von Facettierungen und käfigförmigen Ausblühungen [LINTZ 1992].

Die hier aufgezeigten Phänomene stehen stellvertretend für die Vielzahl *Strukturbildender Prozesse*. Allgemein stehen solche Systeme in einem permanenten Stoff-, Energie-, und Informationsaustausch mit ihrer Umgebung, stellen also offene Systeme dar.

Jedes Lebewesen ist somit ein Beispiel eines dissipativen Systems, das erst nach seinem Tod das thermodynamische Gleichgewicht erreicht.

„Die neuen Einsichten in die Entstehung des Universums aus dem Chaos führen demgegenüber zu einem neuen schöpferischen Weltbild, das auch unser Selbstverständnis positiv verändern wird.“ [DAVIES 1993]

3. ZEITLICHE MUSTERBILDUNGSPHÄNOMENE

3.1 Einführung

Unter *zeitlichen Musterbildungen* lassen sich periodische oder aperiodische Vorgänge begreifen, deren Systemparameter über einen definierten Zeitraum nicht stationär sind. Die Beispiele reichen von vertrauten Gegebenheiten wie dem circadianen Rhythmus (Tag-Nacht-Rhythmus) bis zu zyklischen Stoffwechselprozessen, die als biologische Uhren fungieren und damit das Leben regeln.

Die bekannteste chemische Oszillation ist die in Kap. 2 bereits erwähnte BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion. Sie zeigt in einem kontinuierlich gerührten *batch*-Ansatz einen periodischen Farbumschlag. Bezüglich weiterer Verhaltensweisen dieses Systems sei auf Kap. 4 und 5 verwiesen. Nachteilig für den Einsatz im Chemieunterricht ist die Tatsache, dass eine mechanistische Deutung im Unterricht kaum vorzunehmen ist.

Ein weiteres ausführlich untersuchtes Gebiet stellen Strom-Potential-Oszillationen an belasteten Metallelektroden dar. Die Vorteile beim Studium dieser Prozesse sind ihre gute Reproduzierbarkeit durch kontrollierbare Veränderung weniger Parameter, wie z.B. die anliegende Spannung. Daher ist es nicht erstaunlich, dass die ersten entdeckten Oszillationen elektrochemischer Natur waren. Das heute existierende reichhaltige Repertoire zeigt, dass verschiedenste Metalle bei anodischer oder auch kathodischer Belastung in Potentialbereiche zu führen sind, in denen die ablaufenden Reaktionen nichtlinear sind. Die auftretenden Rückkopplungen führen i.d.R. zu Inhibitionen, worin ein Beleg für die Universalität der Theorie *nichtlinearer irreversibler Dynamik* zu sehen ist. Strom-Potential-Oszillationen müssten daher aber nicht nur an Metallen sondern demnach theoretisch an allen Materialien, die den elektrischen Strom leiten, aufzufinden sein. Beispielsweise haben wir elektrochemische Oszillationen an Pyrit-Elektroden bei anodischer Belastung in sulfidischer Lösung auffinden können [HELMS, KUNZ, JANSEN 1998]. Dies ist vor dem Hintergrund der Bedeutung des Minerals Pyrit in der Theorie des Münchner Chemikers WÄCHTERSCHÄUSER zur Entstehung des Lebens von besonderem Reiz [WÄCHTERSCHÄUSER 1988a; 1988b; 1990; 1992].

Im Bereich der für die Schule relevanten elektrochemischen Oszillationen haben OETKEN et al. umfassendes experimentelles Repertoire für den Chemieunterricht aufbereitet [OETKEN, RÖTTGEN, DUCCI 1997; OETKEN 1998; OETKEN, DUCCI 1998].

Um die Thematik *Strukturbildende Prozesse* in möglichst vielen Teilbereichen des bestehenden Curriculums integrieren zu können, soll in weiteren Bereichen nach Oszillationen gesucht werden. Damit kann eine spiralcurriculare Behandlung der

Thematik möglich werden, die zur Gewinnung neuer Erkenntnisse oder zur Vertiefung genutzt werden kann.

Ein solches Gebiet stellen die experimentell leicht zugänglichen oszillierenden Gasfreisetzungen infolge chemischer Reaktionen dar. Für diese Systeme haben BOWERS und NOYES die Klasse der ‚*Gas Evolution Oscillators (GEO)*‘ definiert [BOWERS, NOYES 1985]. Das Phänomen ist erstmals von MORGAN bei einer Reaktion beschrieben worden, die Kohlenstoffmonooxid freisetzt. Diese ist allerdings wegen der Giftigkeit für einen Einsatz im Chemieunterricht ungeeignet. Im Folgenden sollen beim katalysierten Zerfall von Wasserstoffperoxid Bedingungen ausfindig gemacht werden, die oszillierendes Verhalten beobachtbar werden lassen. Ferner sollen weiterführende Experimente bereitgestellt werden, die Anhaltspunkte für die Deutung liefern, so dass sie schulisch im Sinne eines problemorientierten Unterrichts eingesetzt werden können.

In den Kap. 3.3 bis 3.7 werden bekannte Reaktionssysteme vorgestellt, deren gasförmige Produkte nicht kontinuierlich, sondern in Pulsen entweichen. Die Theorie, die dieses Verhalten erklärt, wurde von SMITH, NOYES und BOWERS für die MORGAN-Reaktion entwickelt und dient, da sie grundsätzlich auf Gasfreisetzungen bezogen werden kann, als Anknüpfungspunkt für die Suche nach weiteren neuen Systemen dieser Art. Daher schließt sich die Diskussion der Ergebnisse eigener Untersuchungen zum katalysierten Wasserstoffperoxid-Zerfall in Kap. 3.8 an. Zunächst wird die in dieser Arbeit verwendete Methode zur Registrierung oszillierender Gasfreisetzungen erläutert.

3.2 Methode zur zeitlichen Verfolgung von Gasentwicklungen

Zur quantitativen zeitlichen Verfolgung von Reaktionen, die in Pulsen Gas entwickeln, bieten sich nur wenige Möglichkeiten, den Verlauf der Oszillation aufzuzeichnen.

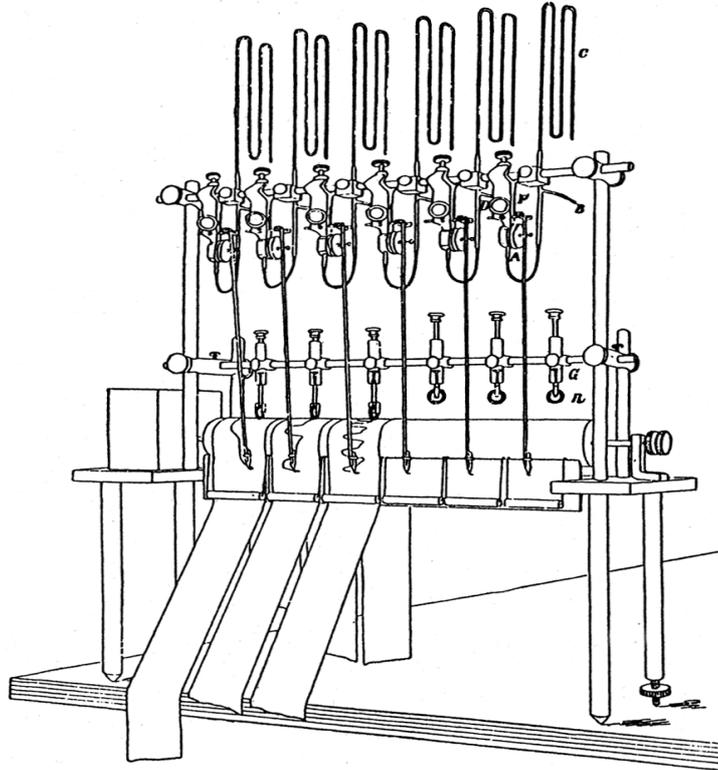


Abb. 3.1: Der Chemograph nach OSTWALD zur Aufzeichnung von Schwankungen des Druckes [KREMANN 1913]

In der vorherrschenden Methode wird der Druck über der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Dabei wird das Reaktionsgefäß über einen kapillaren Gasauslass mit der Atmosphäre verbunden. Eine nach diesem Prinzip arbeitende Apparatur zur Aufzeichnung von Druckverläufen wurde bereits durch den von W. OSTWALD entwickelten Chemographen verwirklicht [KREMANN 1913, S. 29].

Die Druckmessung bei den eigenen Untersuchungen erfolgt, wie in Abb. 3.2 dargestellt, über ein Manometer mit Kapillarsteigrohr, das mit dem Reaktionsgefäß über einen Gummischlauch verbunden ist. Am Kopf des Steigrohres wird ein Differenzdrucksensor angeschlossen, der über einen Messwandler mit dem Computer verbunden ist. Die indirekte Druckmessung über ein Steigrohrmanometer ist erforderlich, wenn im Reaktionsgefäß Gase entstehen, die die Membran des Sensors angreifen können. Außerdem kann mit diesem Aufbau die Druckänderung auch optisch verfolgt werden.

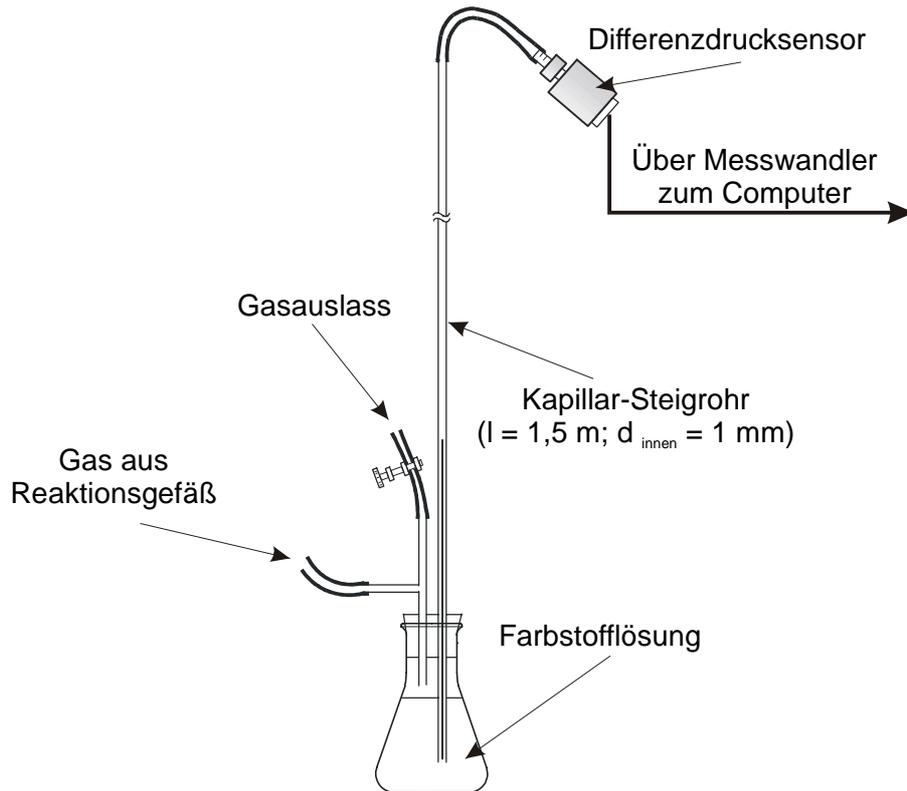


Abb. 3.2: Aufbau des Steigrohrmanometers

Durch eine Gasentwicklung in der Reaktionslösung steigt der Druck in dem darüber befindlichen Volumen an. Bei einer näherungsweisen Behandlung als ideales Gas ist in diesem Falle der Druck p proportional zur entwickelten Gasmenge n nach:

$$p = n R T V^{-1} \quad (3.1)$$

Hierbei ist T die absolute Temperatur und R die allgemeine Gaskonstante. Die Luftsäule im Manometersteigrohr zwischen Flüssigkeitsspiegel im Steigrohr und dem Drucksensor beinhaltet eine konstante Gasmenge n . Somit ist der dortige Druck $p_{\text{Luftsäule}}$ nach Gleichung (3.1) dem Volumen $V_{\text{Luftsäule}}$, welches sich bei Anstieg des Flüssigkeitsspiegels im Steigrohr ergibt, umgekehrt proportional. Die Flüssigkeitssäule steigt nun so lange an, bis der Druck über dem Reaktionsgefäß genauso groß ist wie die Summe aus dem Druck $p_{\text{Luftsäule}}$ und dem hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule im Steigrohr, gegeben durch:

$$p_{\text{hydro}} = \rho g h \quad (3.2)$$

Dabei ist ρ die Dichte der Flüssigkeit, g die Erdbeschleunigung und h die Höhe der Flüssigkeitssäule. Somit ergibt sich:

$$p = p_{\text{hydro}} + p_{\text{Luftsäule}} = \rho g h + n R T V_{\text{Luftsäule}}^{-1} \quad (3.3)$$

Der Drucksensor registriert den Druck, der dem durch das entstehende Gas aufgebauten Druck abzüglich des hydrostatischen Drucks der Säule entspricht.

Durch Einrichten eines kapillaren Gasauslasses ändert sich der Druck über dem Reaktionsgefäß in nichtlinearer Abhängigkeit von der entwickelten Gasmenge und der Zeit. Der Abfall des Differenzdrucks zwischen Atmosphärendruck und Druck im Reaktionsgefäß ist bei geringen Unterschieden unter Annahme einer laminaren Austrittsströmung exponentiell vom Druckunterschied abhängig [SMITH, NOYES, BOWERS 1983]. Weitere Nichtlinearitäten werden wichtig, wenn die Austrittsströmungen turbulent werden.

Daher lassen sich aus den nach dieser Methode aufgezeichneten p-t Diagrammen lediglich Schlüsse über den qualitativen Verlauf der Gasentwicklung in der Lösung ziehen. Zudem ist die Apparatur einer gewissen Trägheit unterworfen, da bei einer Druckänderung im Reaktionsgefäß die massenträge Flüssigkeitssäule aufgrund der Elastizität des Gases erst mit einer gewissen Zeitverzögerung reagiert. Die zeitliche Übereinstimmung der Druckänderung mit der Gasentwicklung wird weiterhin durch den Gasauslass leicht gestört. So kann sich beispielsweise ein Überdruck über einen Zeitraum abbauen, in dem in der Lösung kein Gas freigesetzt wird, d.h. der Druck ändert sich, während die Gasentwicklung konstant bleibt. Diese Verzögerungen können jedoch durch Variationen im Gasauslass minimiert werden.

Die genannten zeitlichen Verzögerungen sind klein gegenüber der Frequenz optisch verfolgbare oszillierender Gasentwicklungen, so dass trotzdem der zeitliche Verlauf in dieser Form gut repräsentiert werden kann.

Ein weiterer Effekt, mit dem diese Meßmethode auf das System rückkoppelt, ist der schwankende Druck über der Lösung. Der Partialdruck des gasförmigen Produktes der untersuchten Reaktion ändert sich zur Laufzeit der Reaktion, so dass mit steigendem Druck Rückdiffusionen begünstigt werden. Diesem Effekt wird aber durch den Gasauslass entgegen gewirkt. Da die Druckschwankungen des Systems während des oszillierenden Verlaufs jedoch nur selten 3-5 % des Gesamtdrucks ausmachen, ist auch dieser Effekt vernachlässigbar. Die Beobachtung der Oszillationen ohne eine Kopplung mit der Druckmessapparatur schließt aus, dass der Messprozess die Oszillationen hervorruft.

3.3 Dehydratisierung von Ameisensäure in konzentrierter Schwefelsäure

Eines der am besten untersuchten Systeme, das eine oszillierende Gasentwicklung zeigt, ist die Dehydratisierung von Ameisensäure in konzentrierter Schwefelsäure:



Bei dieser Reaktion, nach ihrem Entdecker auch als MORGAN-Reaktion bezeichnet, wird in Pulsen Kohlenstoffmonooxid entwickelt [MORGAN 1916].

Versuch 3.1: Gasentwicklungsozillationen bei der Dehydratisierung von Ameisensäure durch Schwefelsäure nach [BOWERS, RAWJI 1977]

Geräte und Chemikalien

Aufbau nach Abb. 3.3, Eis, konz. Schwefelsäure, $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98\%$, konz. Ameisensäure, $w(\text{HCOOH}) = 88\%$

Versuchsaufbau

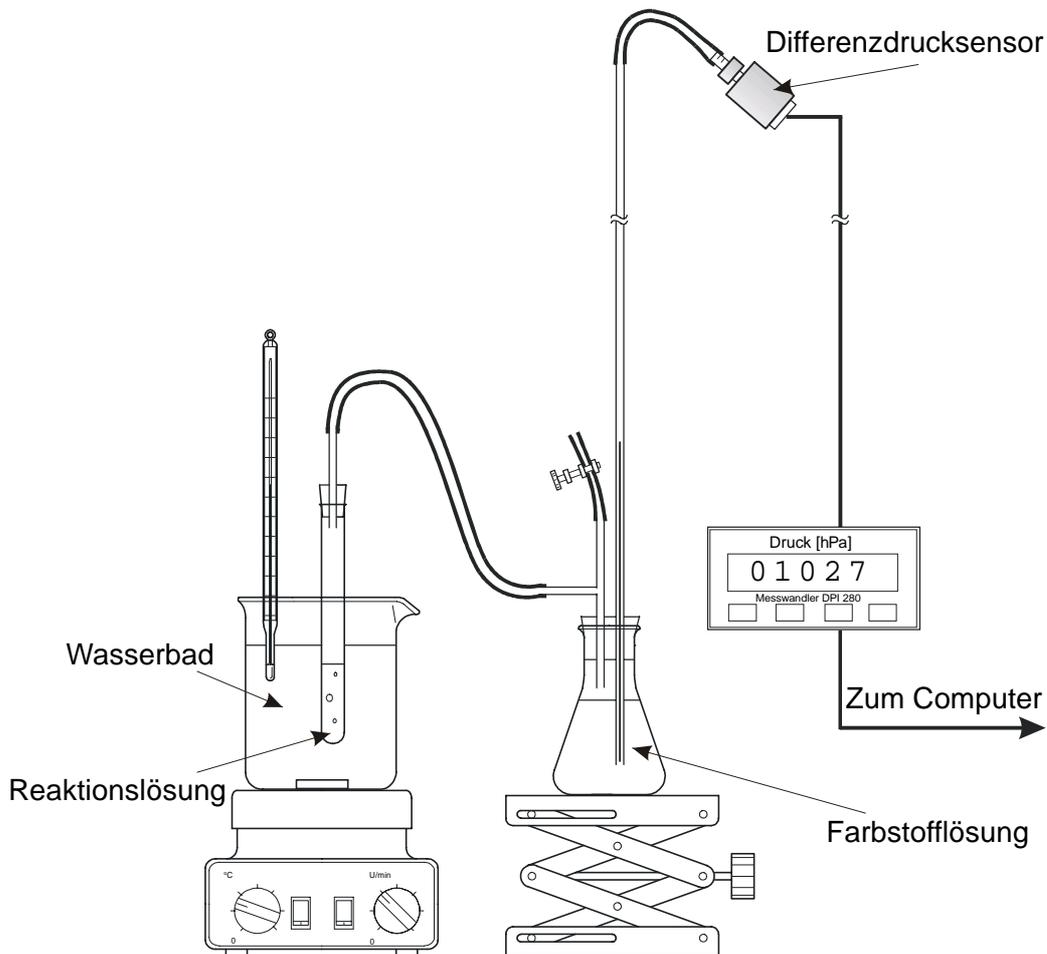


Abb. 3.3: Aufbau zur experimentellen Verfolgung der Gasentwicklungsozillation im Temperierbad mit Hilfe des Computers

Versuchsdurchführung

Der Versuch wird nach Abb. 3.3 aufgebaut. Die konzentrierte Schwefelsäure und die konzentrierte Ameisensäure werden zunächst in einem Eisbad gekühlt. Dann werden 11 mL der Schwefelsäure mit 3 mL der Ameisensäure im Reagenzglas vermischt und 30 s geschüttelt. Anschließend wird die Lösung in das auf 38 °C erwärmte Temperierbad gestellt und an die Messapparatur angeschlossen.

Versuchsbeobachtungen

Gleich nach dem Vermischen der beiden Lösungen stellt sich eine starke Gasentwicklung und Schaumbildung ein. Diese oszilliert während eines sehr langen Zeitraumes in einer Stärke, so dass die Oszillation sowohl in der Lösung als auch am Manometer gut zu verfolgen ist. Eine aufgezeichnete Messreihe ist in Abb. 3.4 dargestellt.

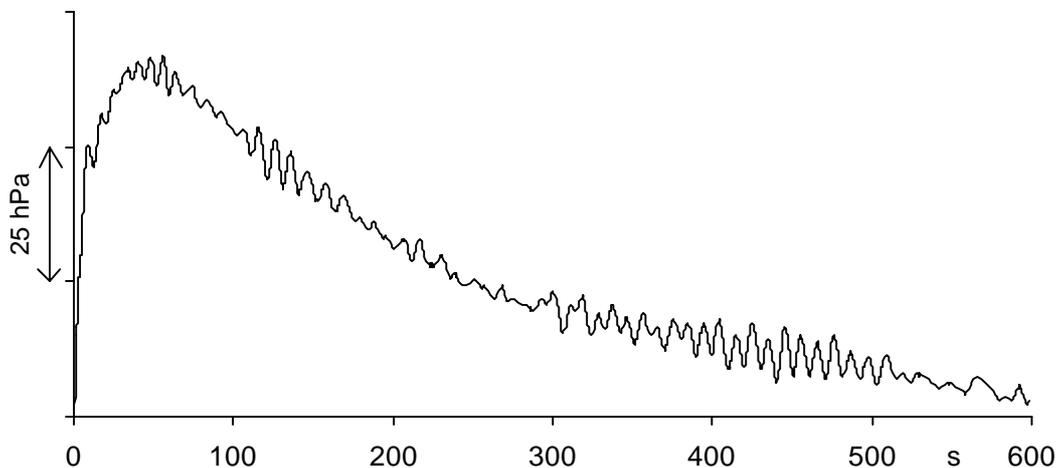


Abb. 3.4: Oszillierende CO-Bildung bei der Dehydratisierung von Ameisensäure durch Schwefelsäure bei 38 °C

Auswertung und Interpretation

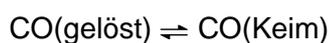
SMITH et al. dokumentieren oszillierende Gasentwicklungen über weite Temperatur- und Konzentrationsbereiche. So werden bei einer Temperatur zwischen 20 und 65 °C Oszillationen bei der Reaktion sichtbar. Die Schwefelsäure muss mindestens eine Konzentration von $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 11,5 \text{ mol/L}$ besitzen und die Konzentration der Ameisensäure muss mindestens $c(\text{HCOOH}) = 1 \text{ mol/L}$ betragen. Bei zu geringer Temperatur oder zu niedrigen Säurekonzentrationen ist ein einziger starker Gasentwicklungspuls am Anfang zu beobachten, in dessen Folge die Reaktion unter gleichmäßiger Gasentwicklung abklingt. [SMITH, NOYES, BOWERS 1983]

Zur Deutung des Oszillationsphänomens wurden verschiedene Erklärungsansätze entwickelt. Von SHOWALTER und NOYES wurde eine rein chemische Erklärung für die oszillierende Gasentwicklung angeboten, die auf verschiedenen postulierten Zwischenstufen der Reaktion beruhen, in denen Verunreinigungen der Schwefelsäure

durch Schwermetalle wichtig sind [SHOWALTER, NOYES 1978]. Diese Theorie wurde von SMITH, NOYES, BOWERS widerlegt, da die Zersetzung der Ameisensäure nicht oszillierend verläuft, während das Produkt in Pulsen freigesetzt wird [SMITH, NOYES, BOWERS 1983]. Die chemische Deutung von SHOWALTER und NOYES bot weiterhin keine Erklärungsmöglichkeit für die beobachteten Effekte, dass starke Rührung oder die Zugabe von Siedesteinchen zu der Reaktionslösung eine Oszillation verhindert. Daher wurde ein physikalisch-chemischer Vorgang definiert [BOWERS, NOYES 1985].

Die von SMITH et al. angebotene Erklärung macht die Übersättigung der Lösung für die oszillierende Gasentwicklung verantwortlich. Ein erster Hinweis auf eine Übersättigung war durch die Beobachtung gegeben, dass vor dem Einsetzen einer ersten Gasfreisetzung über einen gewissen Zeitraum kein Gas aus der Lösung entweicht. Durch Verfolgung des Ameisensäure-Zerfalls zeigt sich jedoch, dass auch während dieser Anfangszeit Kohlenstoffmonooxid gebildet werden muss. Ein weiteres Indiz für das Vorliegen einer starken Übersättigung ist, dass aus Lösungen, in denen die Reaktion durch geeignete Wahl der Konzentrationen nur langsam ablief, eine plötzliche starke Rührung große Gasmengen austreibt [SMITH, NOYES, BOWERS 1983]. Spätere Untersuchungen zeigten, dass die Konzentration des entwickelten Kohlenstoffmonooxids in der Lösung bei Übersättigung bis zu 80-mal größer ist als die Konzentration bei Sättigung [BOWERS, NOYES 1985].

Eine Übersättigung stellt sich nur dann ein, wenn das Gas durch chemische Reaktion gebildet wird und physikalisch gelöst bleibt. Ist die Übersättigungsgrenze erreicht, so ist das chemische Potential des gelösten Gases groß genug, um kleine Blasen-Keime zu bilden. Die Übersättigungsgrenze ist demnach ein Maß für die Konzentration, bei der die Keimbildung (Nukleation) aus thermodynamischen Gründen einsetzt [BOWERS, NOYES 1985].



Die in dieser Zeitspanne gebildeten Keime und deren Wachstum zu kleinen Blasen durch das Eindiffundieren von Gasmolekülen haben keinen großen Effekt auf die Gesamtkonzentration des gelösten Gases, da ständig gelöstes Gas nachgebildet wird. Daher wird die Übersättigungsgrenze nie merklich durch diese anfänglichen Prozesse unterschritten und es werden immer neue Blasenkeime gebildet, so dass eine sehr große Anzahl in der Lösung entsteht [BOWERS, NOYES 1985].



An dieser Stelle sei eine Bemerkung zur Begrifflichkeit *Blase* angebracht. Im alltäglichen Sprachgebrauch unterscheidet man nicht zwischen Blasen, die sich ähnlich einer Seifenblase in der Luft befinden und solchen in einer Flüssigkeit. Eine fachspezifische Definition differenziert hier jedoch:

„Unter Blasen versteht man Gebilde, in denen Luft und Dampf durch einen dünnen Film voneinander getrennt sind. Hohlräume sind Löcher in einer Flüssigkeit, die mit Dampf gefüllt sind. Was man normalerweise Blasen nennt (z.B. in entspanntem Mineralwasser), sind strenggenommen Hohlräume.“ [ATKINS 1990, S. 159]

In dieser Arbeit wird der Begriff der *Blase* im Sinne der Definition eines Hohlraumes verwandt, da dies der Sprachgewohnheit entspricht und somit zu einer leichteren Lesbarkeit beiträgt. Blasen im eigentlichen Sinne spielen im Zusammenhang dieser Arbeit keine Rolle. Nicht zuletzt wird auch in der angelsächsischen Literatur der Begriff „bubble“ in dieser Bedeutung verwendet.

Um eine sphärische Blase mit dem Innendruck p_{innen} in einer Lösung reversibel um dr zu vergrößern, muss Volumenarbeit W_{Volumen} gegen den äußeren Druck $p_{\text{außen}}$ verrichtet werden. Dieser ergibt sich aus den hydrostatischen Drücken der Luftsäule über der Flüssigkeit und der Flüssigkeitssäule [SMITH, NOYES 1983].

Mit dem Volumen $V_{\text{Kugel}} = 4/3 \pi r^3$ ergibt sich:

$$W_{\text{Volumen}} = p_{\text{außen}} dV = p_{\text{außen}} 4 \pi r^2 dr \quad (3.4)$$

Weiterhin wirken in der Lösung zwischen den Molekülen anziehende Kohäsionskräfte, die bedingen, dass die Moleküle der Flüssigkeit bestrebt sind, in das Flüssigkeitsinnere zu gelangen. Somit entsteht ein Bestreben zu einer möglichst kleinen Oberfläche A . Um neue Oberfläche zu schaffen, muss gegen diese Kohäsionskräfte Arbeit verrichtet werden. Dabei ist die Oberflächenspannung σ in J m^{-2} ein Maß für die nötige Energie pro Flächeneinheit bei der Erzeugung neuer Oberfläche [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 886].

Mit der Kugeloberfläche $A_{\text{Kugel}} = 4 \pi r^2$ folgt für die Oberflächenarbeit:

$$W_{\text{Fläche}} = \sigma dA = \sigma 8 \pi r dr \quad (3.5)$$

Insgesamt muss für eine Ausdehnung der Blase um dr die Arbeit $W = p_{\text{innen}} 4 \pi r^2 dr$ geleistet werden, die betragsmäßig der Summe aus Arbeit zur Oberflächenvergrößerung $W_{\text{Fläche}}$ und Volumenarbeit W_{Volumen} entspricht.

$$W_{\text{Ausdehnung}} = W_{\text{Fläche}} + W_{\text{Volumen}} \quad \Leftrightarrow \quad (3.6)$$

$$p_{\text{innen}} 4 \pi r^2 dr = \sigma 8 \pi r dr + p_{\text{außen}} 4 \pi r^2 dr \quad (3.7)$$

Da die Arbeit das Produkt aus Kraft und Weg ist, ergibt sich durch Formulierung der Gleichung als Kräftegleichgewicht und anschließender Umformung die LAPLACESche Gleichung [SMITH, NOYES 1983]:

$$p_{\text{innen}} = p_{\text{außen}} + 2 \sigma r^{-1} \quad (3.8)$$

Aus dieser Gleichung wird deutlich, dass der Druck des Gases im Blaseninneren größer ist als der von außen auf die Blase wirkende hydrostatische Druck. Aus Gleichung (3.8) kann man weiterhin schließen, dass für kleine Krümmungsradien zwischen innerem Druck p_{innen} und äußerem Druck $p_{\text{außen}}$ eine große Druckdifferenz besteht. Wird der Radius größer und damit die Oberfläche „ebener“, so nimmt auch die Druckdifferenz ab [ATKINS 1990, S. 159].

In einer ersten Näherung kann man Gleichung (3.8) unter Berücksichtigung des HENRYSchen Gesetzes,

$$c = \kappa p \quad (3.9)$$

das die Konzentration c eines Gases in der Lösung als Produkt seines Dampfdrucks p und einer Konstanten κ beschreibt, umformen zu [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986]:

$$r_{\text{krit}} = \frac{2 \kappa \sigma}{c_{\text{innen}} - c_{\text{außen}}} \quad (3.10)$$

Hierin ist c_{innen} die Konzentration, bei der der Dampfdruck des Gases mit dem Druck im Blaseninneren p_{innen} im Gleichgewicht steht. Die Konzentration $c_{\text{außen}}$ gibt entsprechend die Gleichgewichtskonzentration für den äußeren Druck $p_{\text{außen}}$ an. Diese beiden Größen, $c_{\text{außen}}$ und $p_{\text{außen}}$, sind in einem isobaren System während der Reaktion konstant. Demnach ist r_{krit} der kritische Radius einer Blase, bei dem der Druck im Inneren im Gleichgewicht mit dem Dampfdruck der Lösung steht, d.h. das gelöste Gas hat eine Konzentration von c_{innen} . In einer Lösung der Konzentration c_{innen} wird Gleichung (3.10) entsprechend jede Blase, die kleiner ist als r_{krit} , schrumpfen, da ihr innerer Druck eine Rückdiffusion des Gases in die Lösung begünstigt. Für Blasen mit einem größeren Radius werden weitere Gasmoleküle in sie hineindiffundieren, da hier der Dampfdruck des gelösten Gases höher ist, als der innere Druck der Blase. Blasen die genau den Radius r_{krit} besitzen befinden sich in einem instabilen Gleichgewicht. Bewegt sich durch eine Fluktuation ein Gasmolekül in die Blase hinein, wird deren Radius größer und der Druck geringer (evtl. entgegen einer ersten Intuition). Die Blase beginnt dann weiter zu wachsen. Der umgekehrte Fall gilt für Blasen mit Radius r_{krit} aus denen durch Fluktuationen ein Gasmolekül herausdiffundiert [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986].

An der Übersättigungsgrenze beträgt der kritische Radius in diesem System etwa 15 nm. In einem solchen Blasenkeim befinden sich dann etwa $3 \cdot 10^4$ Moleküle Kohlenstoffmonooxid [BOWERS, NOYES 1985].

Um einen Keim des Radius r in der Lösung zu erzeugen, muss das chemische Potential so groß sein, dass die notwendige Arbeit dafür zur Verfügung gestellt werden kann. Diese muss gegen den hydrostatischen Druck und die Oberflächenenergie (Oberflächenenergie ist das Produkt aus Oberflächenspannung und Fläche) verrichtet

werden, um einen Freiraum in der Lösung zu schaffen. Es ergibt sich [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986]:

$$W_{\text{Keim}} = 4 \sigma \pi r^2 + p_{\text{außen}} \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (3.11)$$

Da bei sehr kleinen Blasen die Oberfläche stark gekrümmt ist, muss der Druck im Innern der sich ergebenden Blase erheblich größer sein als der von außen wirkende hydrostatische Druck. Der Term des äußeren Drucks kann daher vernachlässigt werden [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986]:

$$\text{Mit } W_{\text{Keim}} = p_{\text{innen}} \frac{4}{3} \pi r^3 \quad \text{gilt für } p_{\text{innen}} \gg p_{\text{außen}} :$$

$$W_{\text{Keim}} = 4 \sigma \pi r^2 \quad (3.12)$$

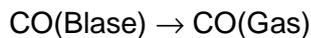
Abschätzungen von BOWERS, BAR-ELI und NOYES ergaben, dass eine spontane Bildung von Blasenkeimen mit $3 \cdot 10^4$ Molekülen in endlicher Zeit in einer homogenen Lösung aufgrund der hohen dafür nötigen Energie W_{Keim} nicht möglich sei. Aus den im Experiment ermittelten Konzentrationen für die Übersättigungsgrenze, bei der homogene Blasenbildung einsetzt, resultiert ein chemisches Potential, das hierfür nicht groß genug ist. Für die Keimbildung werden daher Konstrukte angenommen, sogenannte ‚Blobs‘, deren Bildung thermodynamisch günstiger ist, so dass die hohen Bildungsenergien für eine Blase mit kritischem Radius umgangen werden. Man stellt sich einen ‚Blob‘ als ein intermediäres Gebilde ohne wohldefinierte Phasengrenzfläche vor, so dass sich das Problem der hohen nötigen Energie W_{Keim} zur Schaffung der Oberfläche nicht ergibt. Eine mögliche Anschauung eines solchen Gebildes ist die durch Fluktuationen in der Lösung stattfindende temporäre Konzentrationserhöhung des gelösten Gases in einem Volumenteil der Flüssigkeit. Wenn dadurch dort das chemische Potential auf das nötige Niveau gehoben wird, entsteht eine Blase aus derselben Anzahl von Gasmolekülen, wie sie vorher im ‚Blob‘ enthalten waren. Dabei muss das Volumen der entstehenden Blase nicht gleich dem ‚Blob‘-Volumen sein.

Das zweite Modell eines ‚Blobs‘ besteht in der Annahme eines blasenähnlichen Konstruktes, das eine physikalisch unscharfe Grenzfläche besitzt, die sich über eine Breite in der Größenordnung von 10 Moleküldurchmessern in die Lösung hinein erstreckt. Mit steigender Übersättigung wird die Grenzfläche zwischen den gelösten Molekülen und der Flüssigkeit zunehmend unschärfer und die effektive Oberflächenspannung wird dadurch herabgesetzt. Daher kann hier spontane Blasenbildung bereits bei geringeren Konzentrationen einsetzen. Die entstehenden Blasen besitzen dann wieder eine definierte Phasengrenzfläche. [BOWERS, BAR-ELI, NOYES 1996]

Das weitere Blasenwachstum erfolgt durch Diffusion von weiteren Molekülen des gelösten Gases in die bereits vorhandenen kleinen Blasen und Keime, deren Radius größer ist als der kritische Radius r_{krit} . Beim Wachsen der Blase nimmt ihre Oberfläche mit größer werdendem Radius quadratisch zu. Dadurch wird die Diffusionsrate des gelösten Gases immer größer, so dass die Geschwindigkeit, mit der Gas aus der

Lösung heraus diffundiert, größer wird als die Gasbildungsgeschwindigkeit. Da bei der Nukleation eine sehr große Anzahl Blasenkeime gebildet wird, findet diese schnelle Oberflächenvergrößerung vielfach statt. Die Konzentration des gelösten Gases nimmt dann schnell unter Bildung größerer Blasen ab, so dass die Übersättigungsgrenze wieder unterschritten wird. Die homogene Nukleation von weiteren Keimen wird dann wieder thermodynamisch unmöglich. Blasen, deren Radius nach dem Konzentrationsabfall kleiner als r_{krit} ist, beginnen aufgrund ihres hohen Innendrucks zu schrumpfen. Da der Druck in großen Blasen geringer ist, wachsen diese weiter und setzen die Konzentration des gelösten Gases noch weiter herab. [BOWERS, NOYES 1985]

Die größeren Blasen steigen nun auf und die Lösung wird in der Folge blasenfrei.



Die Rate J_r , mit der spontan in einer Volumeneinheit einer Lösung Blasen des Radius r gebildet werden, kann nach Aussage von KAUSHIK *et al.* mit derzeit vorhandenen Theorien nicht exakt bestimmt werden. Es wird jedoch folgende Form für eine Beschreibung von J_r angenommen [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986]:

$$J_r = \alpha e^{-\frac{W_{\text{Keim}}}{k_B T}} \quad (3.13)$$

Hierbei ist $k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ die BOLTZMANNkonstante und T die absolute Temperatur. Der Koeffizient α gibt die maximal mögliche Nukleationsrate an [KAUSHIK, NOYES 1985].

Da sich gebildete Blasen mit einem geringeren Radius als r_{krit} wieder auflösen, muss dieser Parameter für eine Beschreibung der beobachtbaren Blasenbildung mit in die Gleichung einfließen. Bei Kombination der Gleichungen 3.10, 3.12 und 3.13 erhält man daher eine von der Konzentration des gelösten Gases abhängige Beschreibung für die Nukleationsrate J_r . Dazu werden die vorhandenen Konstanten und die absolute Temperatur im Exponenten zu einer einzigen Konstante $\beta = 16 \pi \kappa^2 \sigma^3 k_B^{-1} T^{-1}$ zusammengefasst [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986]:

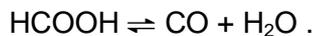
$$J_r = \alpha e^{-\frac{\beta}{(c_{\text{innen}} - c_{\text{außen}})^2}} \quad (3.14)$$

Sobald der Term $c_{\text{innen}} - c_{\text{außen}}$ größere Werte als $\beta^{1/2}$ annimmt, findet ein rasanter Anstieg der Nukleationsrate pro Konzentrationsintervall statt [KAUSHIK, NOYES 1985]. Ab der kritischen Konzentration von c_{innen} , bei der die Blasenbildung thermodynamisch möglich wird, steigen die Werte für J_r sprunghaft an, d.h. es werden schlagartig sehr viele Blasen gebildet. Aufgrund der starken Steigung der Funktion jenseits der kritischen Konzentration können die Werte für α und β in einem gewissen Rahmen vari-

ieren, ohne am relevanten Parameter, der kritischen Konzentration, große Änderungen hervorzurufen ($\beta > 10^{-6} \text{ mol}^2 \text{ cm}^{-6}$ und α wird so gewählt, dass bei der kritischen Konzentration eine den experimentellen Werten entsprechende Nukleationsrate resultiert) [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986].

Der entscheidende Schritt in diesem Mechanismus besteht darin, dass aus dem Wachstum der massiv entstandenen Blasen eine Konzentrationsherabsetzung folgt, die eine neue Blasenbildung verhindert. Hierin verbirgt sich die für Oszillationen notwendige Rückkopplung.

Eine weitere Rückkopplung geschieht auf chemischem Wege durch die Einstellung eines Gleichgewichts in der sonst beim Entweichen des Gases irreversibel verlaufenden Reaktion [SMITH, NOYES, BOWERS 1983]



Durch die extreme Übersättigung mit Kohlenstoffmonooxid spielt die Rückreaktion eine zunehmend wichtigere Rolle. Es stellt sich ein „Pseudo-Gleichgewicht“ ein, das aufgrund der hohen Übersättigung metastabil ist [SMITH, NOYES, BOWERS 1983]. Dieser Effekt wurde von SMITH bei Versuchen mit geringen Säurekonzentrationen beobachtet. Um eine in einer übersättigten Lösung oszillierende, auf homogene Effekte zurückgehende Gasentwicklung zu erhalten sind gewisse kinetische Parameter zu beachten. Es müssen bestimmte Temperaturen und Konzentrationsgrenzen eingehalten werden, so dass die einzelnen Reaktionen mit den nötigen Geschwindigkeiten ablaufen. Ist z.B. die Gasbildungsreaktion zu langsam, so entwickeln sich an der Übersättigungsgrenze in mäßiger Anzahl kontinuierlich Blasen, da der Gastransport aus der Lösung schneller als die Bildung gelösten Gases ist. Erst wenn die Gasbildung schneller ist als die Gasfreisetzung, setzt eine massive Blasenbildung und damit die signifikante Konzentrationsherabsetzung ein. Verläuft die Gasbildung andererseits so schnell, dass die Konzentrationsherabsetzung in der Lösung rascher kompensiert wird als die Blasen aus der Lösung entweichen, ist lediglich eine heftige kontinuierliche Gasfreisetzung zu beobachten.

Durch künstliche Konvektion kann das System entscheidend beeinflusst werden. Bei sehr starker Rührung werden Oszillationen unterbunden, und die Konzentration des gelösten Kohlenstoffmonooxids geht auf die Sättigungsgrenze zurück. Dahingegen begünstigt eine mäßige Rührung eine gleichmäßig verlaufende Oszillation [KAUSHIK, RICH, NOYES 1985].

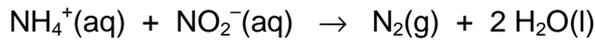
Im Experiment kann immer festgestellt werden, dass auch in ruhigen Abschnitten der Reaktion, in denen kein Gasentwicklungspuls stattfindet, stets Blasen von den Behälterwänden aufsteigen. Die Nukleation dort ist heterogen durch die Grenzfläche zum Behälter oder zu Beginn der Reaktion durch Staubpartikel bedingt. Das Aufsteigen dieser wenigen Blasen durch die Lösung und die Diffusion von Gas in die Blasen hinein hat jedoch kaum Auswirkungen auf das System, denn ein Molekül diffundiert in

einer Zeit t um eine Strecke von $s = (6 D t)^{1/2}$. Dabei ist der Diffusionskoeffizient D für kleine Moleküle in wässriger Lösung in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Bei einer Zeit von etwa 10 s zwischen zwei Pulsen der Oszillation beträgt die zurückgelegte Strecke etwa 0,1 mm. Von einer solchen Blase wird also nur die umgebende Lösung in diesem Umkreis betroffen, so dass man bei der geringen Anzahl annehmen kann, dass der Großteil der Lösung im Lösungsinnen übersättigt bleibt [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986].

Diese auf dem Auf- und Abbau einer Übersättigung beruhende Deutung der oszillierenden Gasfreisetzung wird im Folgenden von mir verkürzend als ‚*Übersättigungstheorie*‘ bezeichnet.

3.4 Oszillierende Entwicklung von Stickstoff aus Ammoniumnitrit

Ein weiteres System mit periodischer Gasfreisetzung ist die Stickstoffbildung aus Ammoniumnitrit:



Diese Reaktion läuft ab, nachdem man eine schwefelsaure Ammoniumsulfat-Lösung und eine wässrige Lösung aus Natriumnitrit sowie Natriumperchlorat zusammengegeben hat. Ein von KAUSHIK, YUAN und NOYES entwickeltes Experiment konnte reproduziert werden (siehe Anhang Vers. A.1) [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986] und liefert den in Abb. 3.5 gezeigten Oszillationsverlauf.

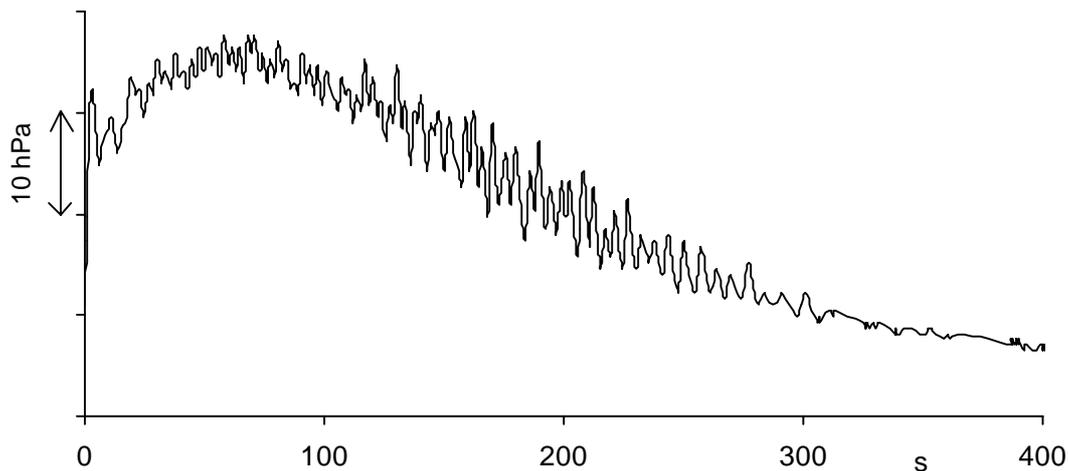


Abb. 3.5: Oszillierende Stickstoff-Bildung aus Ammoniumnitrit in schwefelsaurer Lösung ($c(\text{NaNO}_2) = 2 \text{ mol/L}$, $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaClO}_4) = 2 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 0,1 \text{ mol/L}$) ohne Temperierbad und ohne Rührung im Reagenzglas, siehe Vers. A.1

RUBIN, NOYES und SMITH vermuteten zunächst chemische Rückkopplungseffekte durch Stickstoffoxid, weil Stickstoffoxid in der Gasphase nach einem Gasentwicklungspuls nachgewiesen werden konnte. Der Transport in die Gasphase geschieht während des Pulses zusammen mit dem gebildeten Stickstoff. Da die Konzentration von gelöstem Stickstoffoxid wichtig für die Stickstoffbildung ist, wäre eine Rückkopplung möglich. Sie sehen diesen Effekt jedoch aus kinetischen Überlegungen als vernachlässigbar an, weil der aus der Lösung transportierte Anteil des Stickstoffoxides zu gering ist. [RUBIN, NOYES, SMITH 1987]

RUBIN et al. gehen daher von einem physikalischen Mechanismus aus, der analog dem zur Erklärung der MORGAN-Reaktion ist. Die Übersättigung der Lösung spielt hier also wieder die entscheidende Rolle. Die Konzentration des gelösten Stickstoffs ist an der

Übersättigungsgrenze etwa 19-mal größer als die Sättigungskonzentration [RUBIN, NOYES 1987]. Die im Vergleich zur 80-fachen Sättigungskonzentration bei Übersättigung in der MORGAN-Reaktion deutlich geringere Übersättigungskonzentration in diesem System, ist nicht durch das unterschiedliche Gas zu erklären. Da Stickstoff kein Dipolmoment und Kohlenstoffmonooxid nur ein sehr schwaches besitzen und beide Moleküle durch nahezu gleiche Masse und isoelektronische Eigenschaften vergleichbar sind, könnte die geringere Übersättigungskonzentration von Stickstoff in diesem Versuch durch das polarere Lösungsmittel bedingt sein. Andererseits besteht die Möglichkeit, dass sich im Falle der MORGAN-Reaktion Wasserstoffbrücken zum Sauerstoffatom im Kohlenstoffmonooxid ausbilden, so dass dort eine Blasenbildung erschwert wird. [RUBIN, NOYES, SMITH 1987]

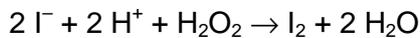
Durch Variation der Ammonium-Ionenkonzentration wiesen RUBIN et al. nach, dass sich die Übersättigungsgrenze auch bei dreifacher Erhöhung der Konzentration nicht signifikant ändert. Das führt zu dem Schluss, dass die Übersättigungsgrenze unabhängig von Änderungen in der Zusammensetzung der Lösung ist, solange die physikalischen Eigenschaften erhalten bleiben. Die Änderung der Zusammensetzung kann dabei jedoch sehr wohl einen Effekt auf die Frequenz und das grundsätzliche Auftreten der Oszillationserscheinungen haben. [RUBIN, NOYES, SMITH 1987]

RUBIN et al. erkannten durch Variationen der Rührgeschwindigkeit, dass die Übersättigungsgrenze mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit des Rührers immer weiter abnimmt, bis schließlich bei starker Rührung nur noch eine Gaskonzentration vorhanden ist, die durch das HENRYsche Gesetz als Sättigungsgrenze berechnet werden kann [RUBIN, NOYES, SMITH 1987].

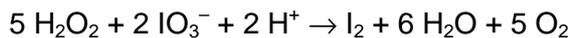
3.5 Die BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion

Bei der 1921 von BRAY gefundenen oszillierenden Wasserstoffperoxid-Zersetzung durch Iodat schwanken die Konzentrationen des freigesetzten Sauerstoffs, des intermediär gebildeten Iods und Iodid-Ionen sowie der Oxonium-Ionen über einen längeren Zeitraum periodisch [BRAY 1921]. Für dieses System wird ein Mechanismus diskutiert, der ohne den bei der MORGAN-Reaktion beschriebenen physikalischen Rückkopplungseffekt auskommt. Dennoch existiert noch kein im Detail akzeptierter Mechanismus. Die Wasserstoffperoxid-Zersetzung erfolgt nach dem Gesamtgleichungssystem [BAXENDALE 1952; NOYES 1980]:

Oxidierende Wirkung des Wasserstoffperoxids:



Reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxids:



Die im Folgenden dargestellten Bedingungen und Ergebnisse zur Erklärung der BRAY-Reaktion beziehen sich auf eine Publikation von TREINDL und NOYES [TREINDL, NOYES 1993].

Die Reaktion findet in einer mäßig gerührten Lösung aus Wasserstoffperoxid, Kaliumiodat und Schwefel- oder Perchlorsäure statt, die auf 50 bis 60 °C temperiert ist. Typischerweise werden Wasserstoffperoxid-Konzentrationen zwischen $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$ gewählt. Die Reaktion ist sehr empfindlich gegenüber Änderungen der Säurekonzentration in der Lösung, so dass hier sehr enge Konzentrationsgrenzen eingehalten werden müssen. Ebenso ist die Kaliumiodat-Konzentration für die Reaktion wichtig: Ist die Konzentration der Iodat-Ionen geringer als $c(\text{IO}_3^-) = 0,1 \text{ mol/L}$ oder liegt die Konzentration der Oxonium-Ionen nicht zwischen $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,4 \text{ mol/L}$ und $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,6 \text{ mol/L}$, so stellt sich ebenso kein periodisches Verhalten des Systems ein. In solchen Konzentrationsbereichen findet durch die Iodat-Ionen lediglich eine nicht oszillierende katalytische Wasserstoffperoxid-Zersetzung statt.

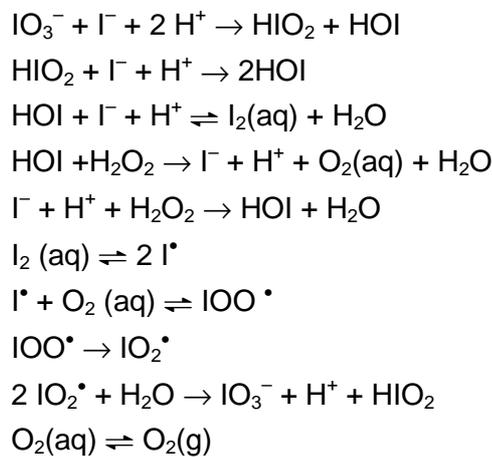
Die Konzentration der Oxonium-Ionen ändert sich synchron mit der Iod-Konzentration in der Lösung, wobei die Iod-Konzentration ansteigt, wenn die Oxonium-Ionenkonzentration absinkt. In gleicher Weise verhält sich die Sauerstoff-Konzentration in der Lösung zur Iod-Konzentration. Weiterhin begünstigt Lichteinstrahlung die Umwandlung von Iod in Iodat.

Die fortschreitende Wasserstoffperoxid-Zersetzung und damit die Sauerstoffbildung läuft immer dann schneller ab, wenn die Iod-Konzentration ihr Maximum erreicht hat und abnimmt. Der Zerfall verläuft langsamer, während die Iod-Konzentration wieder ansteigt. Somit variiert bei dieser Oszillation die Geschwindigkeit, mit der das Gas

gebildet wird und nicht wie bei der MORGAN-Reaktion lediglich die Geschwindigkeit, mit der das Gas die Lösung verlässt.

Dennoch liegt auch bei dieser Reaktion eine Übersättigung der Lösung mit dem Reaktionsprodukt Sauerstoff vor, die für den Ablauf der Oszillation wichtig ist. Es muss also eine gewisse Konzentration gelösten Sauerstoffs vorhanden sein. TREINDL und NOYES erkannten dieses, indem sie durch starkes Rühren sehr viel Sauerstoff aus der Lösung entfernten. Während der starken Rührphasen konnte kein oszillierender Verlauf der Reaktionen an den iodsensitiven Elektroden festgestellt werden. Nachdem wieder eine moderate Rührgeschwindigkeit eingestellt wurde, war erneut oszillierendes Verhalten der Reaktionen zu verfolgen. In dieser Tatsache wird auch der wesentliche Rückkopplungsschritt der Reaktion vermutet.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse entwarfen sie den folgenden Mechanismus [TREINDL, NOYES 1993]:



Das Gleichungssystem berücksichtigt die pH-Abhängigkeit verschiedener Gleichgewichte, die reversiblen Gleichgewichtsreaktionen für die Iodid-Iod-Umwandlung sowie den Phasenübergang des Sauerstoffs vom physikalisch gelösten zum gasförmigen Zustand. Durch die radikalischen Schritte wird der beobachtete Einfluss des Lichts deutlich [TREINDL, NOYES 1993].

3.6 Das Experiment von BRANDL zur BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion

In einer von BRANDL verfassten Versuchsvorschrift zur BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion wird von der ursprünglichen Eduktzusammensetzung stark abgewichen. Hier werden in konzentrierte Wasserstoffperoxid-Lösung ($w(\text{H}_2\text{O}_2) = 30\%$) einige Tropfen Lugolsche Lösung gegeben, bis die Lösung rotbraun gefärbt ist. Es wird dann nach kurzer Induktionszeit in Pulsen Gas frei, wobei die Lösung jeweils stark aufschäumt. Durch die exotherme Reaktion erwärmt sie sich schnell bis zum Sieden [BRANDL 1987, S. 44]. Ein nach dieser Vorschrift durchgeführtes Experiment ist im Anhang A.2 beschrieben und der Verlauf der Gasentwicklung in Abb. 3.6 dargestellt.

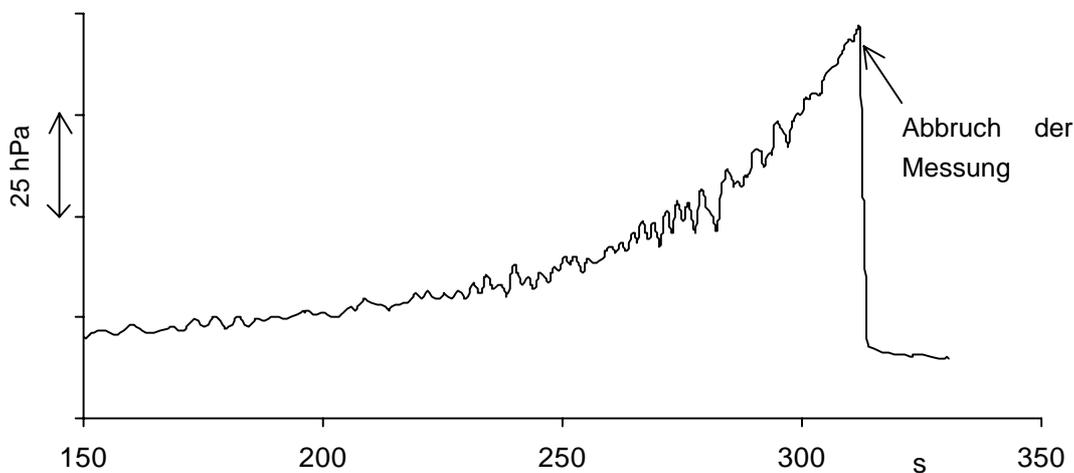


Abb. 3.6: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall durch Zugabe von Lugolscher Lösung mit dem Abbruch der Messung beim Überschäumen, siehe Vers. A.2

Im Gegensatz zur ursprünglichen BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion wurden hier die Reaktionsbedingungen durch konzentrierte Lösungen so gewählt, dass die Reaktion bedeutend stürmischer verläuft. Während sich in diesem Versuch unter Schäumen Gas entwickelt, ist die Gasentwicklung bei moderateren Ansätzen auf wenige Blasen beschränkt. Das Verhalten dieser Reaktion entspricht nach eigenen Beobachtungen eher solchen, die mit dem Auf- und Abbau einer Übersättigung zu beschreiben bzw. erklären sind. Es liegt die Vermutung nahe, dass unter den oben genannten Bedingungen die Oszillation auf eine Mischtheorie auf Basis der chemischen Erklärung für die BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion und der physikalisch-chemischen Übersättigungstheorie zurückzuführen ist.

3.7 Oszillationen bei der durch Kupfer(II)-Ionen katalysierten Reaktion zwischen Wasserstoffperoxid und Kaliumthiocyanat

Ein weiteres System, in dem Wasserstoffperoxid als wesentlicher Reaktionspartner dient, wurde von ORBÁN entdeckt. Bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Kaliumthiocyanat unter dem katalytischen Einfluss von Kupfer(II)-Ionen oszilliert sowohl die Gasentwicklung als auch die Farbe der Lösung und das elektrochemische Potential (siehe Abb. 3.7). Die Lösung ist alkalisch ($\text{pH} \geq 9$), enthält eine geringe Konzentration an Kaliumthiocyanat, $c(\text{KSCN}) = 0,005 - 0,01 \text{ mol/L}$, und einen geringen Überschuss an Wasserstoffperoxid, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,1 - 0,5 \text{ mol/L}$, sowie Kupfer(II)-sulfat in geringer Konzentration, $c(\text{CuSO}_4) = 5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$. Mit Hilfe einer Platinelektrode kann das Potential in der Lösung gegen eine Referenzhalbzelle verfolgt werden. [ORBÁN 1986]

Die in der Literatur beschriebene Potentialkurve konnte exakt reproduziert werden (siehe Vers. A.3 im Anhang).

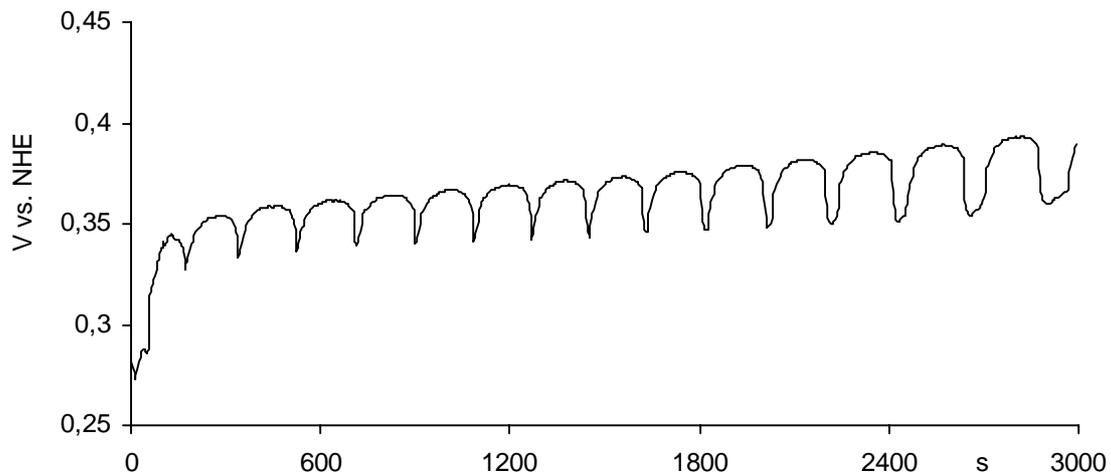


Abb. 3.7: Potentialverlauf gegen NHE der Kupfer(II)-Ionen katalysierten Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Kaliumthiocyanat bei 25 °C, siehe Vers. A.3

ORBÁN beobachtete, dass bei der Reaktion von Kaliumthiocyanat und Wasserstoffperoxid in alkalischer Lösung die Oxidation des Thiocyanats an der Platinelektrode zu verfolgen ist, die in Abwesenheit von Kupfer(II)-Ionen ohne Oszillationserscheinungen verläuft. Der pH-Wert der Lösung zeigt einen monoton fallenden Verlauf. [ORBÁN 1986] Wird derselbe Versuch in Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen durchgeführt, so können Oszillationen des Potentials verfolgt werden. Der pH-Wert bleibt dabei konstant. Es lassen sich in der Lösung ebenfalls periodische Farbvertiefung und -aufhellung beobachten, die nach ORBÁNs Angaben bis zur Farblosigkeit der Lösung gehen können. Farbvertiefung und Anstieg des Potentials geschehen jeweils synchron. Die vom Autor aufgezeichneten Gasentwicklungspulse treten immer dann auf, wenn das Potential ein

Maximum erreicht hat. Die Gasentwicklung ist aber nur sehr schwach und daher schwer zu verfolgen. [ORBÁN 1986]

Für die gelbe Farbe der Lösung ist Kupfer(I)-peroxid verantwortlich, das sich bei Überschuss an Wasserstoffperoxid in alkalischen Lösungen aus Kupfer(II)-peroxid bildet. Kupfer(II)-peroxid bildet sich aus dem in alkalischer Lösung vorliegenden Kupfer(II)-hydroxid bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid. LOU, ORBÁN, KUSTIN und EPSTEIN bieten einen aus 30 Teilgleichungen bestehenden Mechanismus an, in dem das Kupfer(I)-peroxid eine wesentliche Rolle spielt. Auf Basis der beschriebenen Beobachtungen wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um eine ausschließlich chemisch hervorgerufene Oszillation handelt, bei der eine Übersättigung der Lösung keine Rolle spielt. [LOU et al. 1989]

3.8 Untersuchungen zu oszillierenden Gasfreisetzungen beim Wasserstoffperoxid-Zerfall

Von GANAPATHISUBRAMANIAN und NOYES wurden beim katalytischen Zerfall von Wasserstoffperoxid durch Eisen(III)-Ionen Oszillationen dokumentiert (siehe Abb. 3.8).

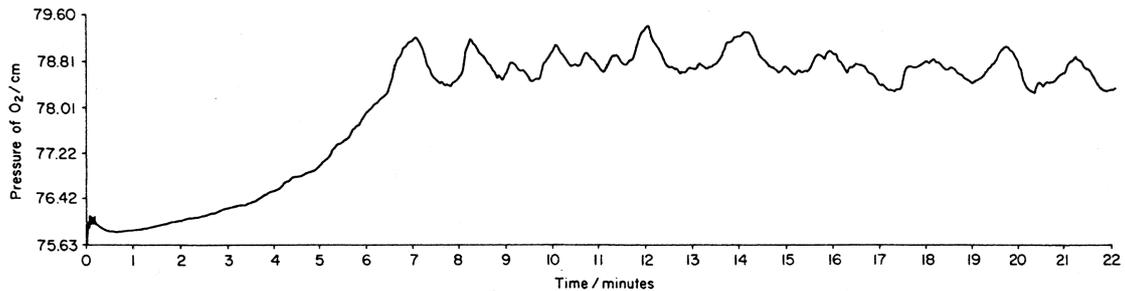
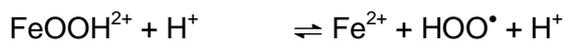


Abb. 3.8: Gasentwicklungsverlauf beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 2 \text{ mol/L}$) in schwefelsaurer Eisen(III)-sulfat-Lösung ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,86 \text{ mol/L}$, $c(\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3) = 0,065 \text{ mol/L}$) bei 37°C [GANAPATHISUBRAMANIAN, NOYES 1981]

Diese Oszillationen bestehen aus der Variation des Gasdrucks während der Reaktion, der innerhalb einer Minute um etwa 20 % schwankt. Zur Erklärung des Zerfalls von Wasserstoffperoxid durch die Eisen(III)-Ionen wird auf den HABER-WEISS-Mechanismus verwiesen [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 467]:

Start:



Kette:



Eine endgültige Deutung des Phänomens wird nicht angeboten, jedoch favorisieren die Autoren die Übersättigungstheorie als Erklärungsansatz in diesem System. Dabei wird zu bedenken gegeben, dass die Gasentwicklungsstärke in diesem System deutlich geringer ist als z.B. bei der MORGAN-Reaktion [GANAPATHISUBRAMANIAN, NOYES 1981].

Aufgrund der bekannten Tatsache, dass die Zersetzung des Wasserstoffperoxidmoleküls durch rauhe Oberflächen oder Staubpartikel heterogen oder homogen durch Metallkationen wie z.B. Eisen(III)- oder Kupfer(II)-Ionen sowie Nichtmetallionen wie z.B. Iodat-, Iodid- oder Hydroxid-Ionen katalysiert wird [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S.

467] und der von GANAPATHISUBRAMANIAN und NOYES beobachteten Phänomene wurde nach neuen Reaktionsansätzen gesucht, die Gasentwicklungsozillationen ermöglichen. Dazu sind neuartige Untersuchungen mit Kupfer(II)-Ionen-haltigen Lösungen unternommen worden. Die in diesem Kapitel diskutierten Ergebnisse der eigenen experimentellen Untersuchungen sind in Zusammenarbeit mit Herrn Falko JOHANNMEYER, Staatsexamenskandidat in der Arbeitsgruppe Didaktik der Chemie an der Universität Oldenburg, gewonnen worden.

Versuch 3.2: Untersuchung der Gasentwicklung bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in perchlorsaurer Kupfer(II)-perchlorat-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Perchlorsäure, $c(\text{HClO}_4) = 9,2 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-perchlorat Hexahydrat, Wasserstoffperoxid, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau wird gemäß Abb. 3.3 gestaltet. Es wird eine Kupfer(II)-perchlorat-Lösung, $c(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2) = 0,04 \text{ mol/L}$, in Perchlorsäure angesetzt. Von dieser Lösung werden 5 mL mit 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung in ein Reagenzglas gegeben und in das Wasserbad gestellt. Der Versuch wird bei Wasserbadtemperaturen von 40 °C bis 90 °C durchgeführt.

Versuchsbeobachtungen

Bis zu einer Temperatur von 60 °C sind Gasentwicklungsozillationen sehr schwach und die Druckschwankungen bewegen sich im Bereich der Auflösungsgrenze des Messwandlers. Die Blasenbildung ist nur sehr vereinzelt, eine Schaumkrone ist nicht zu beobachten. Bei 70 und 80 °C ist die Blasenentwicklung bereits etwas lebhafter, Oszillationen sind jedoch nur sehr schwach ausgeprägt. Erst bei einer Temperatur von 85 °C wird eine Oszillation beobachtet, die sehr stark ausgeprägte Amplituden aufweist. In Pulsen wird hier die gesamte Lösung von den sich bildenden Blasen durchsetzt und danach wieder nahezu völlig blasenfrei. Bei 90 °C ist eine Oszillation deutlicher zu beobachten als bei 85 °C.

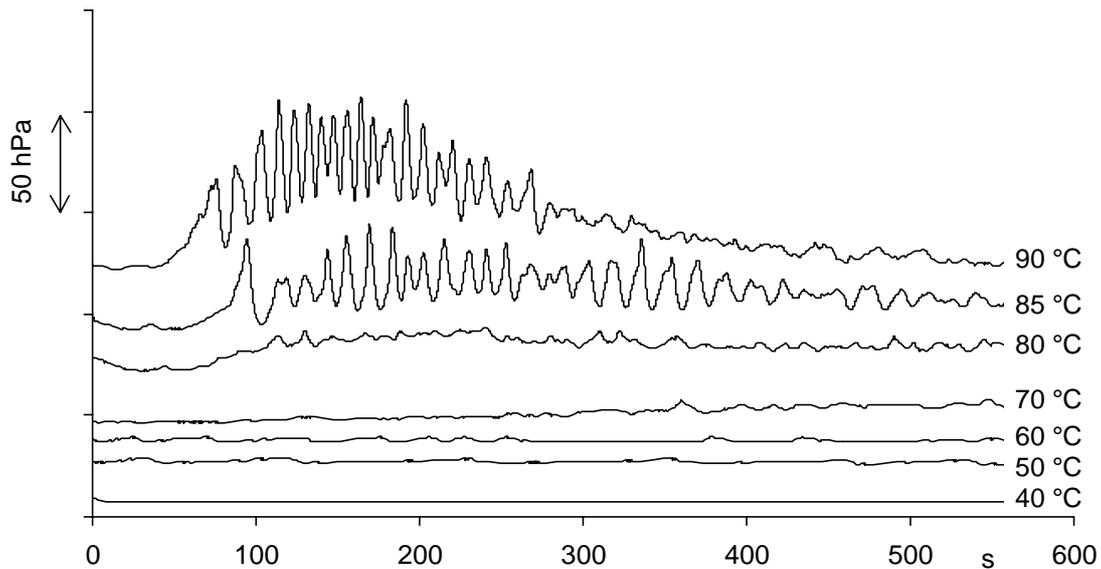


Abb. 3.9: Gasentwicklungszillation beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in perchlorsaurer Kupfer(II)-perchlorat-Lösung ($c(\text{HClO}_4) = 4,6 \text{ mol/L}$, $c(\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2) = 0,02 \text{ mol/L}$) bei unterschiedlichen Temperaturen

Auswertung und Interpretation

Analog zu dem Versuch von GANAPATHISUBRAMANIAN und NOYES wird hier im sauren Milieu gearbeitet, jedoch bei deutlich konzentrierteren Bedingungen. Als Säure dient Perchlorsäure, da so von einer geringen Reaktivität des Anions ausgegangen werden kann. Der Abb. 3.9 ist zu entnehmen, dass unter den angegebenen Bedingungen ab Temperaturen von 85 °C die oszillierende Gasentwicklung sehr ausgeprägt eintritt.

Hierbei lässt sich beobachten, dass direkt nach dem Ansetzen der Reaktionslösung die durch die Vermischung der einzelnen Eduktlösungen eingebrachten Gasblasen aufsteigen. Nach einer Induktionszeit von etwa 100 s, in der die Blasenbildung durch heterogene Wasserstoffperoxid-Zersetzung an den Gefäßwänden etwas zunimmt, setzt der erste Gasentwicklungspuls ein. Es entstehen schlagartig im gesamten Lösungsvolumen Gasblasen und es baut sich in deren Folge rasch eine Schaumkrone auf. Diese Gasblasen steigen unter Wachstum auf und entweichen aus der Lösung. Dann ist in der Lösung für einen gewissen ‚ruhigen‘ Zeitabschnitt lediglich die heterogen katalysierte Gasentwicklung zu beobachten, bis erneut starke Blasenbildung einsetzt. Dieser Vorgang wiederholt sich innerhalb der folgenden 10 Minuten mehrmals, wobei die Frequenz der Pulsationen langsam abnimmt. Im darauf folgenden Verlauf der Reaktion ist dann lediglich ein kontinuierlicher Gasentwicklungsverlauf zu beobachten.

Die Frequenzabnahme kann mit der abnehmenden Konzentration des Wasserstoffperoxids zusammenhängen. WOODSON und LIEBHAFSKY dokumentierten eine solche Abhängigkeit auch bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in der BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion [WOODSON, LIEBHAFSKY 1969].

Die Temperaturabhängigkeit zeigt, dass bei Erhöhung der Temperatur die Gasbildung und -freisetzung zunehmend heftiger verläuft bzw. die auftretenden Oszillationen in ihrer Frequenz zunehmen.

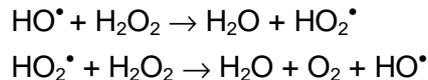
Obwohl die Zerfallsreaktion von Wasserstoffperoxid stark exotherm ist,



zerfällt es bei Zimmertemperatur nur unmerklich. Dieses ist durch den energieaufwendigen ersten Schritt der Spaltung begründet, der Thermolyse des Moleküls in zwei HO^\bullet Radikale [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 467]:



Bei Zimmertemperatur befinden sich daher sowohl reines Wasserstoffperoxid als auch die wässrigen Lösungen in einem metastabilen Zustand. Durch Erwärmen der Lösung setzt die Thermolyse ein, es wird eine Radikalkettenreaktion ausgelöst. Hierbei kann es bei hochkonzentrierten Lösungen zu explosionsartiger Sauerstoffentwicklung kommen [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 467]:



Um der Zersetzung durch Verunreinigungen von Metallkationen und heterogener Katalyse an der Gefäßoberfläche entgegenzuwirken, werden dem handelsüblichen Wasserstoffperoxid geringe Mengen Stabilisatoren zugesetzt, wie z.B. Harnsäure, Phosphorsäure oder Natriumdiphosphat [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 468].

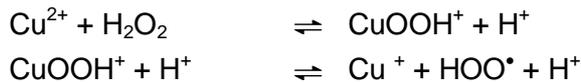
Um ausschließen zu können, dass es sich bei den oben beschriebenen Beobachtungen um ein Phänomen handelt, das auf den thermischen Zerfall des Wasserstoffperoxids zurückzuführen ist, wurde eine Untersuchungsreihe in Abwesenheit von Kupfer(II)-Ionen durchgeführt. Dazu wurden 5 mL Perchlorsäure, $c(\text{HClO}_4) = 9,2 \text{ mol/L}$, und 5 mL Wasserstoffperoxid-Lösung $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, in einem Reagenzglas gemischt. Selbst bei 90°C kann aber keinerlei Blasenbildung beobachtet werden.

Zu beachten ist hierbei, dass von BOUCHAL *et al.* ein gewisser Einfluss der Perchlorat-Ionen auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxids dokumentiert wird [BOUCHAL *et al.* 1980]. Da in den eigenen Untersuchungen jedoch stets mit handelsüblichem stabilisiertem Wasserstoffperoxid gearbeitet wird, scheint der katalytische Einfluss der Ionen auf den Zerfall vollständig unterdrückt zu werden.

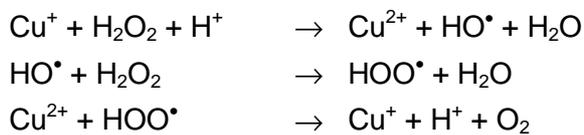
Auch bei Ersetzung der Perchlorsäure durch Schwefelsäure gleicher Konzentration sind keine Oszillationen zu beobachten. Selbst bei 90°C steigen in den Lösungen nur an der Gefäßwand vereinzelt Blasen auf, im deutlichen Unterschied zu den heftig

schäumenden Gasentwicklungspulsen der Reaktion in Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen. Somit ist eindeutig der katalytische Effekt der Kupfer(II)-Ionen auf die Reaktion gegeben, der unter den genannten Bedingungen sogar zu Gasentwicklungssoszillationen führt. Für die Katalyse wird eine zum HABER-WEISS-Mechanismus analoge Reaktionskette für Kupfer-Ionen angenommen [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 467], wobei die im Kettenmechanismus auftretenden Kupfer(I)-Ionen nicht als freie hydratisierte Ionen sondern als Intermediate im Mechanismus zu betrachten sind:

Start:



Kette:



Auswirkungen von Variationen des Anions auf die oszillierende Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall

Zur Untersuchung des Einflusses, den die Anionen der Kupfersalze bzw. der Säuren auf die oszillierende Gasentwicklung nehmen, werden salpetersaure Kupfer(II)-nitrat-Lösung und salzsaure Kupfer(II)-chlorid-Lösung verwendet, wobei für beide Systeme das gleiche Reagenzglas und der gleiche Gasauslass wird.

Versuch 3.3: Untersuchung der Gasentwicklung bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur

Geräte und Chemikalien:

Aufbau analog Vers. 3.1, Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 9 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-nitrat Trihydrat, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau wird gemäß Abb. 3.3 aufgebaut und eine Kupfer(II)-nitrat-Lösung der Konzentration $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 1,25 \text{ mol/L}$ in Salpetersäure angesetzt. Von dieser Lösung werden 5 mL zusammen mit 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung in ein Reagenzglas gegeben. In verschiedenen Versuchsteilen wird die Wasserbadtem-

peratur von 30 bis 80 °C in Schritten zu 10 °C erhöht und jeweils eine Messreihe aufgenommen.

Versuchsbeobachtung

Während bei einer Temperatur von 30 °C nur eine leichte Blasenbildung, aber keine Oszillation beobachtet werden kann, sind bereits bei 40 °C Oszillationen geringer Amplitude sichtbar. Bei einer Temperatur von 50 °C können Oszillationen mit sehr großen Amplituden beobachtet werden und das oszillierende Verhalten ist auch in der Reaktionslösung durch Blasenbildungspulse gut erkennbar. Bei höheren Temperaturen werden die Reaktionen immer heftiger und die Gasentwicklung verläuft bei 70 °C und 80 °C bereits so stürmisch, dass keine Oszillationen beobachtet werden können.

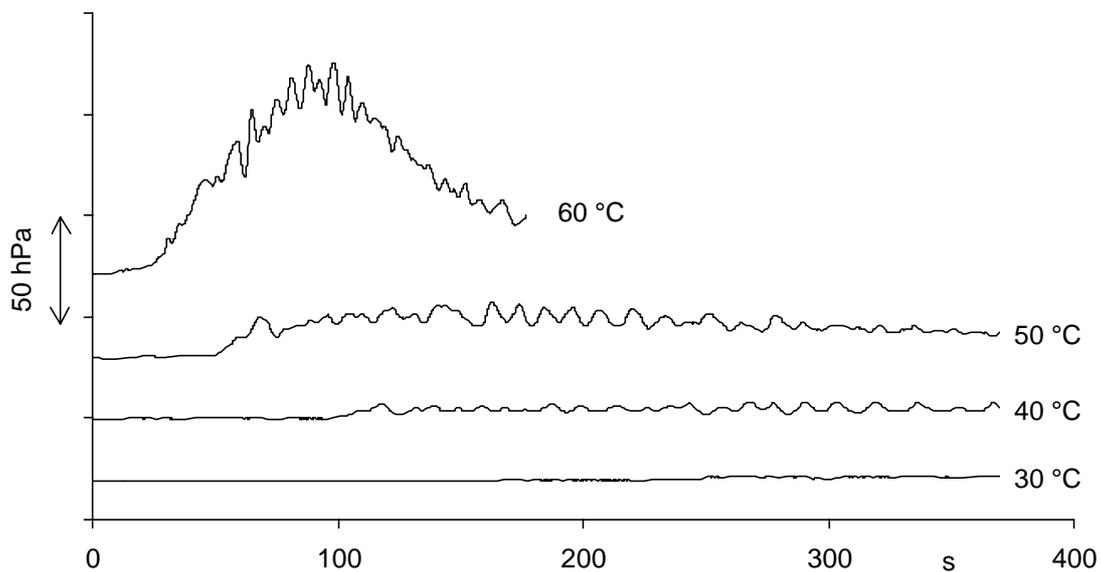


Abb. 3.10: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat-Lösung ($c(\text{HNO}_3) = 4,5 \text{ mol/L}$, $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,625 \text{ mol/L}$) bei unterschiedlichen Temperaturen

Auswertung und Interpretation

Das Temperaturintervall, in dem Oszillationen möglich sind, ist hier recht groß, wobei das Optimum für die Reproduzierbarkeit und optische Verfolgung bei 50 °C liegt. Bei geringerer Temperatur werden die Amplituden deutlich kleiner. Der Gasentwicklungsverlauf bei höherer Temperatur verläuft hingegen mit größerer Oszillationsfrequenz sehr stürmisch, so dass die Reaktion sehr schnell beendet ist. Die ruhigen Abschnitte zwischen zwei Pulsen werden so kurz, dass bereits eine neue starke Gasentwicklung einsetzt, bevor die Blasen des vorigen Pulses aufgestiegen sind. In diesem System ist wiederum zu beobachten, dass die Frequenz der Oszillation im Verlauf abnimmt. Nach etwa 15 Minuten ist die Oszillation beendet und es stellt sich eine fast kontinuierlich verlaufende langsame Blasenbildung ein.

Versuch 3.4: Untersuchung der Gasentwicklung bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung in Abhängigkeit von der Temperatur

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 9 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-chlorid Dihydrat, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau wird gemäß Abb. 3.3 gestaltet und eine Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 1,25 \text{ mol/L}$, in Salzsäure angesetzt. Von dieser Lösung werden 5 mL mit 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung in ein Reagenzglas gegeben. Der Versuch wird bei Wasserbadtemperaturen von 20 bis 60 °C im Abstand 5 - 10 °C wiederholt und jeweils eine Messreihe aufgenommen.

Versuchsbeobachtung

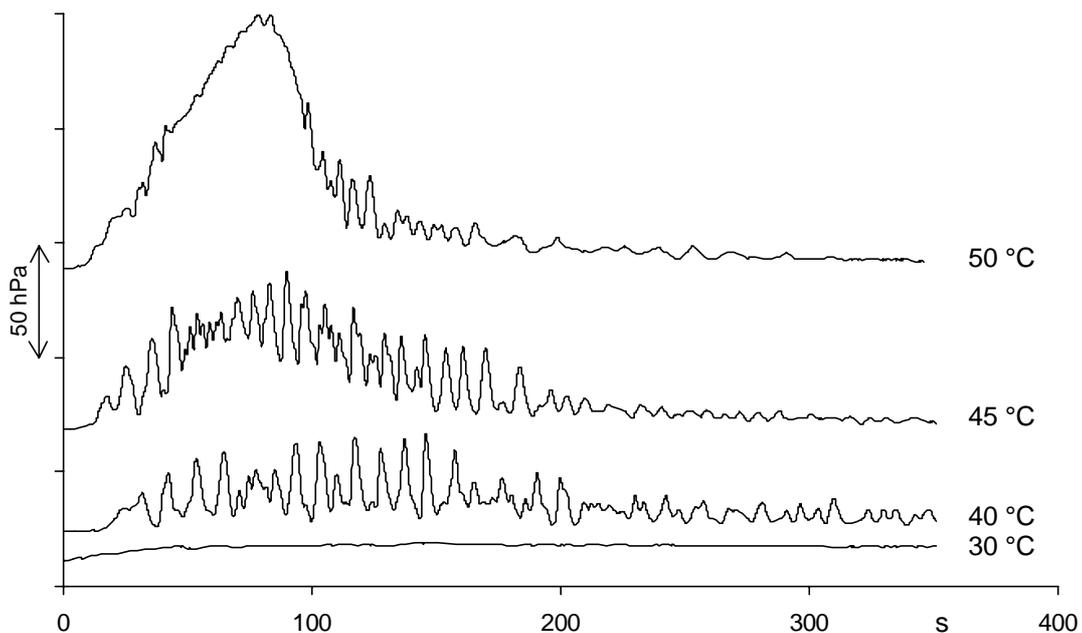


Abb. 3.11: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 4,5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,625 \text{ mol/L}$) bei unterschiedlichen Temperaturen

Es ist eindeutig erkennbar, dass bei 30 °C die Reaktion zu langsam abläuft, so dass nur eine gleichmäßige Gasfreisetzung resultiert. Im Temperaturbereich zwischen 40 und 50 °C beobachtet man ausgeprägte Amplituden. Bei Temperaturen oberhalb von 50 °C verläuft die Zersetzungsreaktion so heftig, dass die Sauerstofffreisetzung sehr stürmisch und eher gleichmäßig erfolgt, was durch den Kurvenverlauf wiedergegeben wird.

Auswertung und Interpretation

Aus der Versuchsbeobachtung geht hervor, dass sich bei einer Wasserbadtemperatur von 40 °C Oszillationen verfolgen lassen. Die Reaktion verläuft hier heftiger als im salpetersauren Kupfer(II)-nitrat-System und die Oszillationen sind hochfrequenter.

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit zwischen dem salzsauren Kupfer(II)-chlorid-Ansatz und dem salpetersauren Kupfer(II)-nitrat-Ansatz bei gleichen Konzentrationen legen die Vermutung nahe, Bedingungen ausfindig machen zu können, die ohne Temperierung zu oszillierendem Verhalten führen. Dies wäre auch im Hinblick auf eine möglichst einfache Handhabung für den Chemieunterricht wünschenswert.

Versuch 3.5: Untersuchung der Gasentwicklung bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ohne Temperierbad

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 9 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-chlorid Dihydrat, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird abweichend von der Abb. 3.3 ohne Temperierbad aufgebaut und eine Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 1,25 \text{ mol/L}$, in Salzsäure angesetzt. Von dieser Lösung werden 5 mL mit 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung in ein Reagenzglas gegeben und dieses ohne Temperierbad an die Messapparatur angeschlossen.

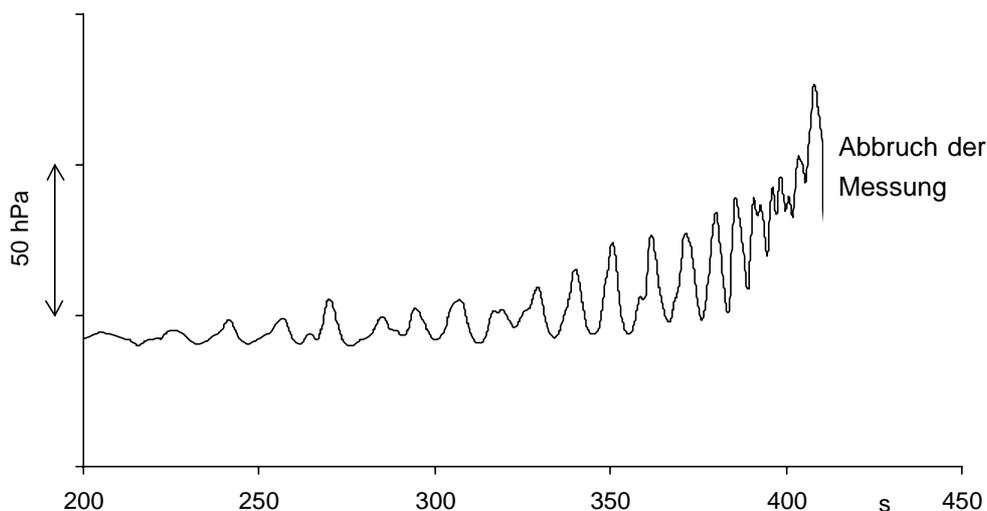
Versuchsbeobachtungen

Abb. 3.12: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 4,5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,625 \text{ mol/L}$) ohne Temperierbad

Nach etwa 4 Minuten, in denen die Blasenbildung ständig zunimmt, beginnt die Gasentwicklung in Pulsen zu verlaufen. Die Temperatur der Lösung steigt bis zum Siedepunkt an und die Reaktion wird in Folge dessen immer heftiger, bis schließlich das Wasserstoffperoxid verbraucht ist und die Gasentwicklung schnell zum Erliegen kommt. Die in Abb. 3.12 abgebildete Messung wurde beim Überschäumen des Reagenzglases abgebrochen.

Auswertung und Interpretation

Untersuchungen der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ohne Temperierbad ergeben, dass sich das System durch den exothermen Reaktionsverlauf selbst so weit erwärmt, dass der optimale Temperaturbereich zur Beobachtung ausgeprägter Oszillationen erreicht und durchlaufen wird.

Der Gasentwicklungsverlauf in diesem Experiment zeigt starke Parallelen zu dem bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in dem von BRANDL beschriebenen Ansatz zur BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion (vergl. Abb. 3.6).

Es liegt damit auch ein Ansatz vor, der bei Raumtemperatur beginnend das pulserende Verhalten sehr gut sichtbar werden lässt, wodurch ein Einsatz im Chemieunterricht sehr leicht möglich wird, siehe dazu Vers. 3.11.

Die Gasfreisetzung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat-Lösung oder perchlorsaurer Kupfer(II)-perchlorat-Lösung ohne Temperierbad, d.h. bei Raumtemperatur, verlaufen hingegen auch nach Stunden kontinuierlich. Dabei ist lediglich eine leichte heterogene Blasenbildung an der Reagenzglaswand zu beobachten.

Aus diesem Grund muss von einem wesentlichen Einfluss der Säureanionen auf die Reaktion ausgegangen werden. Zur Überprüfung dieses Einflusses wurden die bislang eingesetzten Säuren mit Wasserstoffperoxid bei konstanter Temperatur zur Reaktion gebracht.

Versuch 3.6: Untersuchung der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in Salpetersäure in Abhängigkeit von der Temperatur

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 9 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau erfolgt analog zu Abb. 3.3. Es werden jeweils 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, und 5 mL Salpetersäure in einem Reagenzglas vermischt und in das Temperierbad gestellt. Die Reaktion wird jeweils bei Temperaturen zwischen 40 °C und 90 °C durchgeführt.

Versuchsbeobachtung

Bis zu einer Temperatur von 60 °C ist praktisch keine Blasenentwicklung festzustellen. Bei höheren Temperaturen wird die Blasenbildung heftiger und es sind ab 70 °C Oszillationen zu beobachten, deren Frequenz mit steigender Temperatur zunimmt. Die Induktionszeit zur ersten Blasenbildung nimmt mit steigender Temperatur ab.

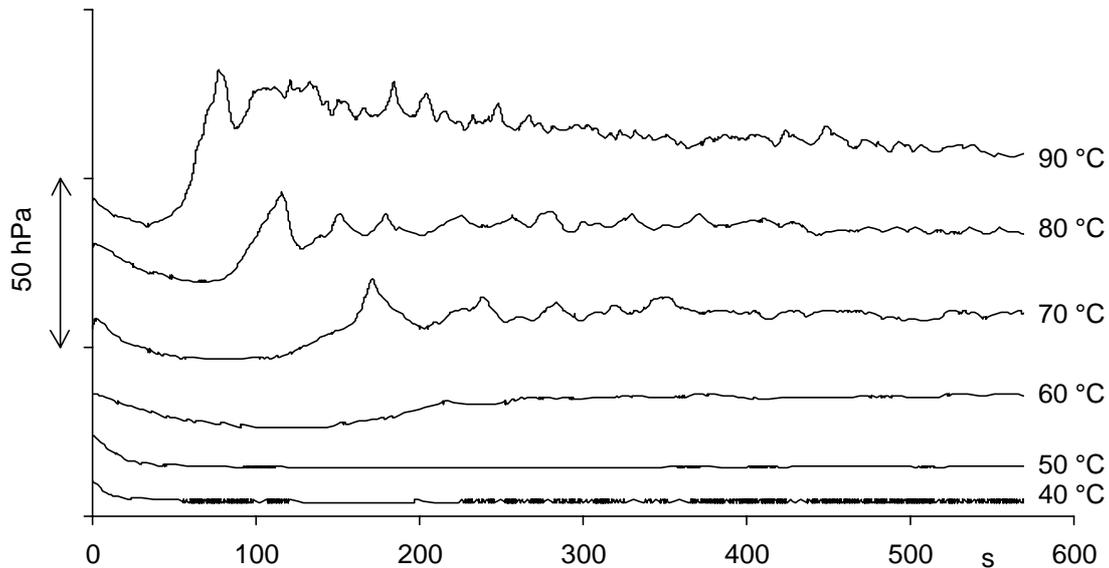


Abb. 3.13: Gasentwicklungsverlauf beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in Salpetersäure ($c(\text{HNO}_3) = 4,5 \text{ mol/L}$) bei unterschiedlichen Temperaturen

Auswertung und Interpretation

Auch in Abwesenheit der Kupfer(II)-Ionen in salpetersaurer Lösung setzt eine Gasentwicklung ein, die ab 70 °C oszillierend verläuft. Die Oszillationen sind jedoch sehr unregelmäßig und von geringer Frequenz. Auch bei weiterer Erhöhung der Temperatur ändert sich dieses im Wesentlichen nicht.

Versuch 3.7: Untersuchung der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in Salzsäure in Abhängigkeit von der Temperatur

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 8,6 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau wird nach zu Abb. 3.3 erstellt. Jeweils 5 mL der Salzsäure und 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, werden in einem Reagenzglas vermischt und in das Temperierbad gestellt. Das Experiment wird jeweils bei

Temperaturen zwischen 40 °C und 90 °C durchgeführt. Für die Oszillationsverfolgung bei hohen Temperaturen ist aufgrund der starken Schaumbildung und Gasentwicklung der Einsatz eines geringeren Reaktionsvolumens nötig. Daher werden bei 60°C lediglich 3 mL der Säure mit 3 mL Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Bei noch höheren Temperaturen werden nur jeweils 2 mL der Lösungen in das Reagenzglas gegeben.

Versuchsbeobachtungen

Nachdem bei 40°C eine sehr leichte kontinuierliche Blasenbildung und ein leichter Druckanstieg (siehe Abb. 3.14) beobachtet werden kann, wird diese mit steigender Temperatur heftiger. Bereits bei 50 °C sind deutliche Oszillationen sichtbar, deren Frequenz sich bei 60 °C noch erhöht. Ab 70°C werden die Reaktionen so heftig, dass es hier zu einer stärker werdenden kontinuierlichen Gasentwicklung kommt, die nach Verbrauch des Wasserstoffperoxids wieder geringer wird.

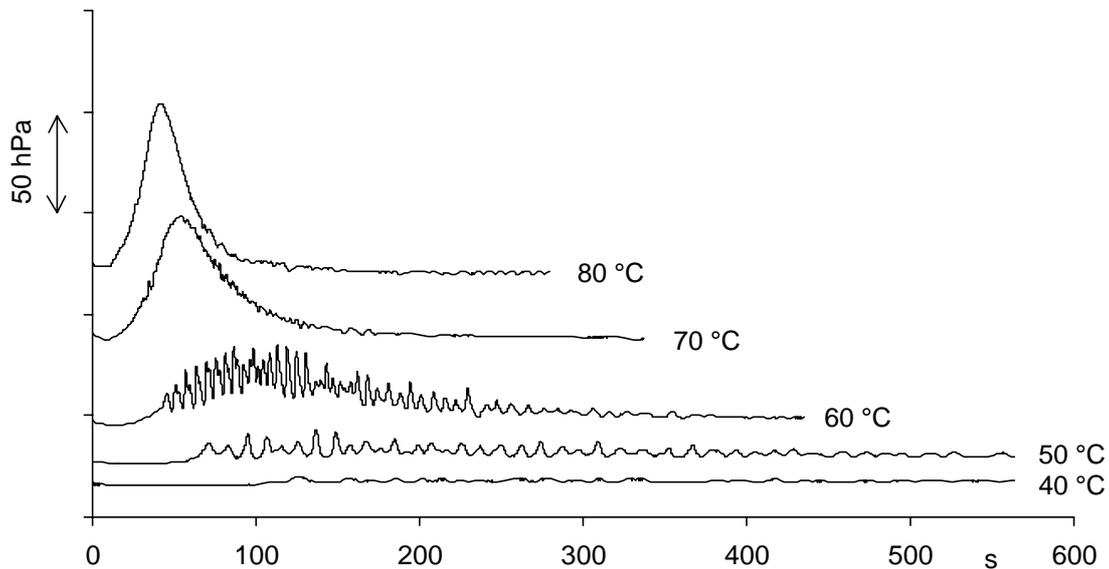


Abb. 3.14: Gasentwicklungsverlauf beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 4,3 \text{ mol/L}$) bei unterschiedlichen Temperaturen

Auswertung und Interpretation

Beim Wasserstoffperoxid-Zerfall in Salzsäure beginnt bereits bei geringeren Temperaturen eine in Pulsen verlaufende Gasfreisetzung. Hier zeigen sich bei 60 °C erste Oszillationen, die bei zunehmender Temperatur in Frequenz und Amplitude ansteigen. Im Vergleich zum Wasserstoffperoxid-Zerfall in Salpetersäure sind die Oszillationen hier sehr viel regelmäßiger.

Betrachtet man vergleichend die Temperaturabhängigkeit der oszillierenden Gasentwicklungen bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in verschiedenen Säuren und den Einfluss der Kupfer(II)-Ionen, so fällt auf, dass in allen drei Systemen durch die Zugabe von Kupfer(II)-Ionen die für Oszillationen nötige Temperatur absinkt. Hierbei ist zu

beachten, dass durch den Kupfer(II)-Ionenzusatz immer auch ein Anionenzusatz verbunden ist, der bei vergleichender Messung ohne Kupfer(II)-Ionen nicht ausgeglichen wurde. Diese Konzentrationserhöhung der Säureanionen-Konzentration bei Kupfer(II)-Salzzugabe ist jedoch im perchlorsauren System mit $\Delta c(\text{ClO}_4^-) = 0,04 \text{ mol/L}$ gering im Verhältnis zur Gesamtkonzentration von Säure ($c(\text{HClO}_4) = 9,2 \text{ mol/L}$). Weiterhin ist das Perchlorat-Anion wenig reaktiv, so dass der Effekt im perchlorsauren System allein den Kupfer(II)-Ionen zuzuschreiben ist. Daraus lässt sich schließen, dass die katalytische Wirkung der Kupfer(II)-Ionen eine Oszillation bereits bei geringerer Temperatur zulässt. Unter der Voraussetzung, dass für einen oszillierenden Verlauf der Gasentwicklung eine bestimmte Reaktionsgeschwindigkeit notwendig ist, die von der Aktivierungsenergie und der Temperatur abhängig ist, kann die Temperatur hier somit als Maß für die Herabsetzung der Aktivierungsenergie durch den Katalysator dienen. Im salpetersauren und salzsauren System wird die für Gasentwicklungsozillationen nötige Temperatur ebenfalls durch Zugabe des jeweiligen Kupfer(II)-Salzes herabgesetzt. Die Erhöhungen der Anionen- wie auch der Kupfer(II)-Ionenkonzentration ist größer als bei der Untersuchung im perchlorsauren Milieu. Daher kann ein zusätzlicher Einfluss durch die erhöhte Anionen-Konzentration nicht ausgeschlossen werden. Die Konzentrationen der Säureanionen in den einzelnen untersuchten Systemen ist in den drei Messungen vergleichbar hoch, so dass sich eine klare Tendenz in den Auswirkungen der Anionen auf die Reaktion ablesen lässt. Sowohl Nitrat-Ionen als auch Chlorid-Ionen begünstigen einen Reaktionsverlauf bei niedrigerer Temperatur. Dabei üben Chlorid-Ionen einen deutlich stärkeren Effekt auf das System aus. In der Tab. 3.1 sind die Temperaturen eingetragen, bei denen eine Oszillation gut verfolgt werden kann.

Säure:	HClO ₄	HNO ₃	HCl
ohne Cu ²⁺ -Ionen:	keine Oszillation	70 °C	60 °C
mit Cu ²⁺ -Ionen:	85 °C	50 °C	45 °C

Tab. 3.1: Übersicht über die optimalen Temperaturbereiche bei unterschiedlichen Katalysatoren zur Wasserstoffperoxid-Zersetzung

Nähere Untersuchungen zum Einfluss des Chlorid-Ions

In einem weiteren Experiment wurde die Wasserstoffperoxid-Zersetzung in konzentrierter Salzsäure verfolgt. Hierzu werden jeweils 5 mL konzentrierte Salzsäure $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/L}$, und Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, in einem Reagenzglas vermischt (siehe Vers. A.4). Die Lösung färbt sich dann schnell gelblich-grün und es steigt Chlorgas auf. Von MAASS und HIEBERT konnte gezeigt werden, dass es für jede Wasserstoffperoxid-Konzentration eine kritische Salzsäure-Konzentration existiert, bei der in nennenswertem Maß Chlor in entsteht. Unterhalb dieser wird nur Wasserstoffperoxid zersetzt [MAASS, HIEBERT 1924].

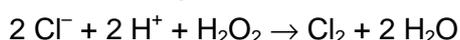
Es setzt eine Gasblasenentwicklung ein, die allmählich stärker wird. Aufgrund der exothermen Reaktion erwärmt sich die Lösung. Nachdem eine gewisse Gasentwicklungsstärke erreicht ist, verläuft die Gasfreisetzung in periodischen Pulsen. Bei dem während der Oszillationen freigesetzten Gas handelt es sich nicht um Chlor sondern um Sauerstoff. Wird dem Aufheizen der Lösung durch ein Temperierbad mit Raumtemperatur entgegengewirkt, so bleibt der Gasentwicklungsverlauf kontinuierlich. Aufgrund dieses Experimentes kann der starke Einfluss der Chlorid-Ionen auf die Wasserstoffperoxid-Zersetzung bestätigt werden. Im Gegensatz zu der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salpetersaurer Lösung in Anwesenheit von Kupfer(II)-Ionen wird bei der Reaktion so schnell Wärme frei, dass die Wärmeabfuhr an die Umgebung zu langsam erfolgt und sich das Reaktionsgemisch aufheizt.

Bei einer näheren Untersuchung des salzsauren Systems soll entschieden werden, ob der veränderte Gasentwicklungsverlauf zwischen Perchlorsäure und Salzsäure tatsächlich auf die Chlorid-Ionen und nicht auf die unterschiedlichen Aktivitäten der Säuren zurückzuführen ist. Dazu werden in einem Reagenzglas 2,5 mL Perchlorsäure, $c(\text{HClO}_4) = 9,2 \text{ mol/L}$, 2,5 mL Natriumchlorid-Lösung, $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol/L}$, und 5 mL Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, gemischt. Zum Vergleich werden in ein zweites Reagenzglas 5 mL Perchlorsäure und 5 mL Wasserstoffperoxid gegeben (siehe Vers. A.5). Die Reagenzgläser wurden nicht temperiert. Es zeigt sich im Vergleich der beiden Lösungen, dass in Anwesenheit der Chlorid-Ionen die Gasentwicklung stärker ist. Dadurch ist zunächst gezeigt, dass eindeutig durch Chlorid-Ionen die Gasentwicklung begünstigt wird.

In einem zweiten Versuch wurde in neutralem Milieu gearbeitet und vergleichend die Wasserstoffperoxid-Zersetzung in Natriumchlorid-Lösung, $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol/L}$, bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ im Temperierbad und bei Raumtemperatur betrachtet (siehe Vers. A.6). Hierbei zeigt sich, dass in beiden Fällen eine kontinuierliche Gasblasenbildung einsetzt, die jedoch in der wärmeren Lösung stärker ist. Bei Ansäuerung der Lösungen mit einigen Tropfen Perchlorsäure wird in beiden Lösungen die Gasentwicklung heftiger. Eine Abhängigkeit von der Oxonium-Ionenkonzentration muss daher ebenfalls gegeben sein.

Der Einfluss der Chlorid-Ionen kann auf einen katalytischen Effekt ähnlich dem in der BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion formulierten Gesamtmechanismus beruhen, der folgendermaßen aufgestellt werden kann [MAKOWER 1934]:

Oxidierende Wirkung des Wasserstoffperoxids:



Reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxids:



Ob hierbei eine Oszillation im Sinne des von TREINDL und NOYES vorgeschlagenen, ausschließlich chemischen Mechanismus zur BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion vorliegt, bleibt fraglich, ist jedoch aufgrund der analogen Gesamtreaktion denkbar.

Zur weiteren Überprüfung der eventuellen Parallele zur BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion wird in perchlorsaure Wasserstoffperoxid-Lösung Chlorgas eingeleitet (siehe Vers. A.7). Nach dem Einleiten können leichte Blasenbildungen beobachtet werden, die nach Einleitung von Luft nicht auftreten. Somit wird durch das Chlorgas ebenfalls die Gasbildungsreaktion beschleunigt. Dieses ist zusammen mit der oben genannten Chlorgasentwicklung bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in konzentrierter Salzsäure ein Indiz für einen chemischen Mechanismus der Oszillation, analog dem der BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion.

Es ist jedoch auch ein auf der Übersättigungstheorie beruhender Ansatz denkbar, so dass dem Chlorid, bzw. dem eingeleiteten Chlorgas lediglich ein katalytischer Effekt zuzusprechen ist, der die kinetischen Bedingungen schafft, um die Gasbildungsreaktion in der nötigen Geschwindigkeit ablaufen zu lassen. In dieser Weise wirken auch Iod, Iodat- und Iodid-Ionen in der BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion, wenn die äußerst engen Konzentrationsgrenzen der Edukte, die für einen chemisch oszillierenden Verlauf Bedingung sind, verlassen werden.

Einleitung von Stickstoffoxiden in saure Wasserstoffperoxid-Lösung

Analog der Chloreinleitung in eine perchlorsaure Wasserstoffperoxid-Lösung wurden Stickstoffoxide in eine perchlorsaure Wasserstoffperoxid-Lösung eingeleitet. Dabei setzt direkt nach dem Einleiten eine Blasenbildung ein. Nach weiterer Gaseinleitung treten über eine kurze Zeitspanne Oszillationen in der Gasentwicklung auf. Wird weiteres Gas in die Lösung gebracht, so wiederholt sich dieses oszillierende Verhalten (siehe Vers. A.8).

Dies bedeutet, dass auch durch Stickstoffoxide eine pulsierende Freisetzung des Gases erzeugt werden kann. Die geringe Zeitspanne, in der eine Oszillation in der Lösung auftritt, kann dadurch begründet werden, dass beim Aufsteigen der Gasblasen, die durch den katalysierten Wasserstoffperoxid-Zerfall entstehen, die eingeleiteten Stickstoffoxide mitgerissen werden und somit aus dem Reaktionsgefäß entfernt werden.

Vermutlich lässt sich ebenfalls ein chemischer Mechanismus aufstellen, in dem Nitrat-Ionen und gelöste Stickstoffoxide eine Rolle spielen, insbesondere, da in konzentrierter Salpetersäure auch stets Stickstoffdioxid vorhanden ist.

Aber auch in diesem System ist ein Mechanismus auf Basis der Übersättigungstheorie wahrscheinlich, in dem durch die katalytischen Effekte der Nitrat-Ionen und der eingeleiteten Stickstoffoxide lediglich kinetische Voraussetzungen für eine pulsierende Gasfreisetzung geschaffen werden.

Bei einer Deutung der Oszillationen im Sinne der Übersättigungstheorie können die beobachtbaren Frequenzerhöhungen bei steigender Temperatur wie folgt erklärt werden: Durch die erhöhte Temperatur laufen die katalysierten Gasbildungsreaktionen für das gelöste Gas schneller ab. Wird nun bei einem Gasentwicklungspuls die Kon-

zentration des gelösten Gases herabgesetzt, so erfolgt die Kompensation dieser Herabsetzung durch die erhöhte Bildungsgeschwindigkeit in kürzerer Zeit. Dadurch wird das schnellere Aufeinanderfolgen der Pulse ermöglicht.

Ebenso lässt sich die Frequenzabnahme im Verlauf der Oszillationen erklären. Da durch die fortschreitende Zersetzung die Konzentration des Wasserstoffperoxids herabgesetzt wird, nimmt die Gasbildungsgeschwindigkeit mit der Zeit immer weiter ab. Eine Kompensation der durch die Gasentwicklungspulse verursachten Konzentrationsherabsetzung des gelösten Gases erfolgt nun langsamer, so dass die Übersättigungsgrenze, an der neue homogene Blasenbildung einsetzt, später erreicht wird.

Abhängigkeit der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salpetersauren Kupfer(II)-nitrat-Lösungen von der Säurekonzentration

Um festzustellen, welchen Einfluss die Säurekonzentration auf den Reaktionsverlauf der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat-Lösung hat, wurde eine Messreihe mit unterschiedlicher Salpetersäure-Konzentration aufgezeichnet (siehe Vers. A.9). In einem Konzentrationsbereich von $c(\text{HNO}_3) = 3$ bis 5 mol/L können Oszillationen in der Lösung verfolgt werden. Hierbei ist zu beachten, dass sich mit der Säurekonzentration auch gleichzeitig die Nitrat-Ionenkonzentration ändert, so dass die beobachtbare Verstärkung der Amplituden und die Frequenzerhöhung bei höheren Konzentrationen nicht zwangsläufig von der Änderung der Oxonium-Ionenkonzentration abhängen muss, sondern ebenfalls mit der Nitrat-Ionenkonzentration zusammenhängen kann. Dennoch ist der relativ große Konzentrationsbereich ein Indiz dafür, dass eine rein chemische Erklärung der Oszillation unwahrscheinlich ist. Bei der BRAY-LIEBHAFSKY-Reaktion ist das Säurekonzentrationsintervall mit $c(\text{H}_3\text{O}^+) = 0,4$ bis $0,6 \text{ mol/L}$, in dem Oszillationen möglich sind, eine Größenordnung kleiner.

Starke Veränderungen im pH-Wert wirken sich jedoch auf den Gasentwicklungsverlauf aus, wie gezeigt werden kann, wenn man zu einer neutralen Lösung aus Natriumchlorid und Wasserstoffperoxid einige Tropfen konzentrierte Perchlorsäure gibt (siehe Vers. A.6). Die Gasentwicklung nimmt dann merklich zu. Daraus folgt, dass durch die Oxoniumionen-Zugabe die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids erhöht wird. Eine solche Abhängigkeit wurde bereits von ROTH et al. durch Untersuchungen des Zerfalls in verschiedenen Säuren beschrieben. [ROTH, SHANLEY 1953] Im Sinne einer Deutung des Oszillationsmechanismus durch die Übersättigungstheorie sind bestimmte Bereiche der Säurekonzentration erforderlich, um die kinetischen Bedingungen zu schaffen, damit eine Oszillation ablaufen kann. Die Geschwindigkeit der Gasbildung muss somit in einem bestimmten Bereich liegen, wie bereits bei der Erklärung zur MORGAN-Reaktion beschrieben. Selbstverständlich sind auch in Systemen, die auf einem rein chemischen Mechanismus beruhen, gewisse kinetische Parameter zu berücksichtigen. Ein solcher Ansatz ist in den vorliegenden Systemen auf-

grund der großen Konzentrationsbereiche, in denen Oszillationen auftreten, eher unwahrscheinlich.

Einfluss künstlicher Konvektion auf das System

Zur Entscheidung, ob die Oszillationen durch die Übersättigungstheorie erklärt werden können oder ein chemischer Mechanismus vorliegt, ist die Untersuchung des Einflusses von Rührung von Interesse.

Versuch 3.8: Untersuchung zum Einfluss künstlicher Konvektion auf die Gasentwicklungsozillation bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-chlorid Dihydrat, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, Rührkern ($l = 10 \text{ mm}$, $\varnothing = 6,5 \text{ mm}$)

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau wird gemäß Abb. 3.3 gestaltet und eine Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, in der Salzsäure angesetzt. Von dieser Lösung werden 5 mL mit 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung in ein Reagenzglas mit Rührkern gegeben. Der Versuch wird bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ im Wasserbad bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten zwischen 0 und 1000 UpM in 100-200er Schritten durchgeführt.

Versuchsbeobachtung

Das Verhalten bei unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten lässt sich aus Abb. 3.15 entnehmen. Keine und schwache Rührung (bis 100 UpM) liefern im Wesentlichen die gleiche Oszillationscharakteristik. Bei Rührgeschwindigkeiten zwischen 200 und 600 UpM beobachtet man regelmäßige, ausgeprägte Amplituden.

Sehr starke künstliche Konvektion (über 600 UpM) verhindert die pulsierende Gasfreisetzung und man beobachtet eine starke kontinuierliche Sauerstofffreisetzung.

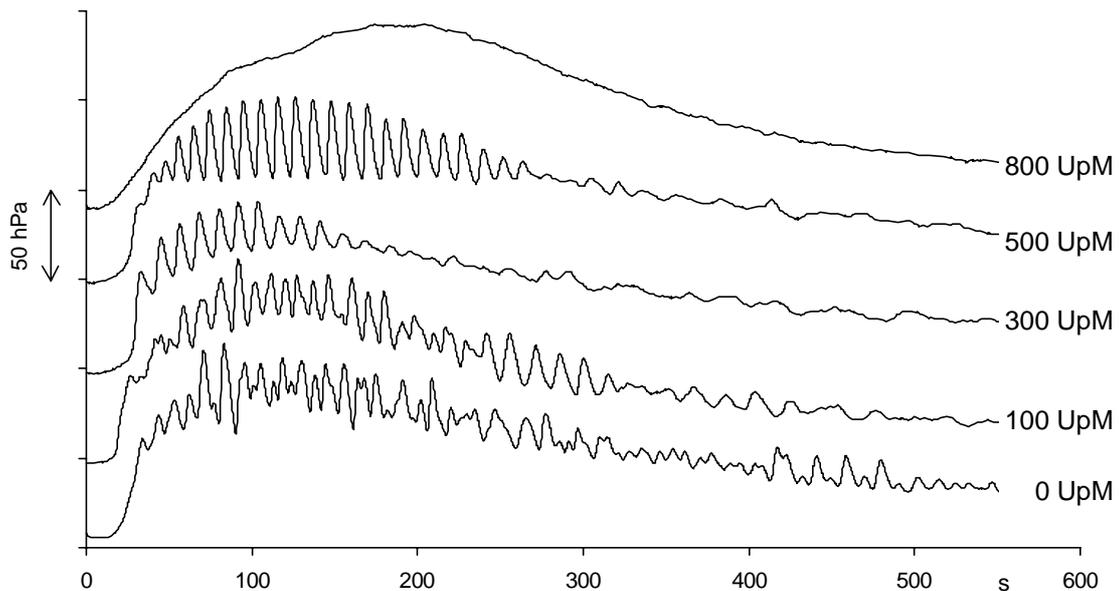


Abb. 3.15: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$) bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Rührgeschwindigkeiten

Auswertung und Interpretation

Die Verhinderung von Oszillationen durch starke Rührung ist ein eindeutiger Hinweis auf das Vorliegen eines Mechanismus, wie er durch die Übersättigungstheorie beschrieben wird. Durch die starke Konvektion wird aus übersättigten Lösungen das gelöste Gas bis zur Sättigungsgrenze ausgetrieben, so dass sich keine Übersättigung mehr aufbauen kann und somit eine pulsierende Gasfreisetzung unterbunden wird. Dieser Effekt wurde von BOWERS et al. anhand der Wasserstoffperoxid-Zersetzung durch Iodid-Ionen beschrieben und dient zur experimentellen Ermittlung des Konzentrationsunterschiedes zwischen der Übersättigungsgrenze und der Sättigungsgrenze [BOWERS, HOFSTETTER, LETTER, TOOMEY 1995].

Eine Erklärung der Begünstigung regelmäßiger Oszillationsverläufe bei mäßiger Rührung von 200 bis 500 UpM kann darin gesehen werden, dass bei dieser Rührgeschwindigkeit die künstliche Konvektion gerade so groß ist, dass die Lösung gut durchmischt wird und somit überall als vollständig homogen betrachtet werden kann. Etwaige durch Fluktuationen und statistische Effekte entstehende Konzentrationsgradienten des gelösten Gases innerhalb des Lösungsvolumens werden so abgebaut und die Übersättigungsgrenze wird in allen Teilen der Lösung gleichzeitig erreicht. Somit tritt eine konzertierte Blasenbildung in der gesamten Lösung auf. Die Konvektion ist aber bei der optimalen Rührgeschwindigkeit noch nicht so groß, dass eine Übersättigung der Lösung verhindert wird. Da die Konzentration an der Übersättigungsgrenze für Sauerstoff allgemein in wässriger Lösung etwa 100- bis 150-mal größer ist als die Sättigungskonzentration [BOWERS, BAR-ELI, NOYES 1996], ist erst eine relativ heftige Rührung in der Lage, eine Übersättigung der Lösung vollständig zu verhindern.

Versuch 3.9: Untersuchung der Gasentwicklungszillation bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung im Ultraschallbad

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Ultraschallbad, Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-chlorid Dihydrat, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau wird gemäß Abb. 3.3 gestaltet, wobei das Wasserbad durch ein Ultraschallbad ersetzt wird. Es werden 5 mL einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, in Salzsäure mit 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung in einem Reagenzglas vermischt. Dieses wird dann in das Ultraschallbad mit einer Wasserbadtemperatur von etwa $30 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht. Zu beachten ist, dass das Reagenzglas nicht fest justiert werden darf, damit die Schwingungsenergie auf das Reagenzglas übertragen werden kann.

Versuchsbeobachtung

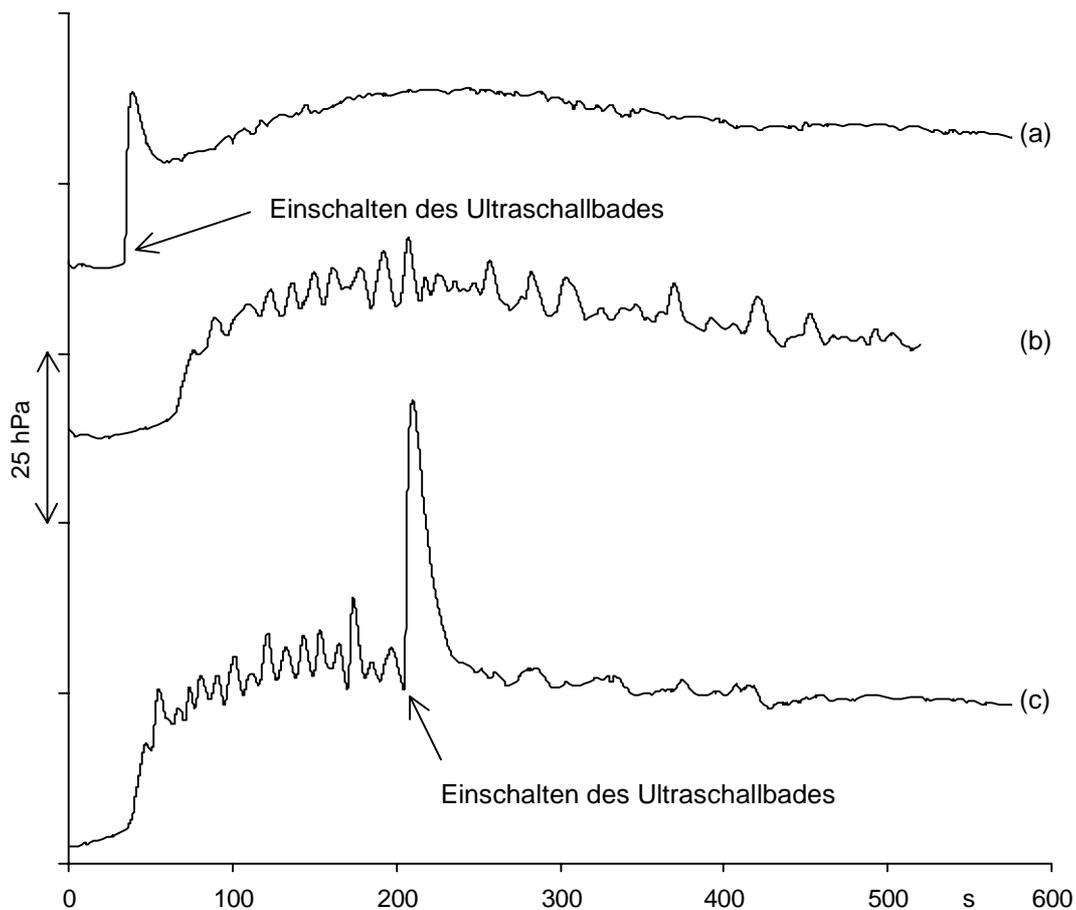


Abb. 3.16: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$).
 (a) mit Ultraschallbad, (b) Vergleichsmessung ohne Ultraschallbad und
 (c) Einschalten des Ultraschallbades während der Oszillation

Der Abb. 3.16 ist zu entnehmen, dass das oszillierende Verhalten mit dem Einschalten des Ultraschallbades vollkommen unterdrückt wird. Man beobachtet direkt nach dem Einschalten zunächst einen Druckanstieg, der durch die plötzliche Freisetzung des gelösten Sauerstoffs bedingt ist. Im weiteren Verlauf wird das Gas kontinuierlich freigesetzt, so dass keine Oszillationen mehr auftreten.

Auswertung und Interpretation

Die Durchführung des Experiments in einem Ultraschallbad liefert letztlich einen entscheidenden Hinweis, da durch die ständige Energiezufuhr stets an der Sättigungsgrenze Blasen entstehen, wodurch keine Übersättigung auftreten kann. Es wird verständlich, dass es nicht zur pulsierenden Gasfreisetzung kommen kann, wenn man die Übersättigungstheorie als Erklärung zugrunde legt.

Auswirkungen der Geometrie und der Füllhöhe der Reaktionsgefäße auf den Gasentwicklungsverlauf

Um herauszufinden, ob eine Änderung der Gefäßgeometrie, vor allen Dingen die Gefäßbreite, einen Effekt auf die Oszillationserscheinungen ausübt, wurden Reagenzgläser verschiedener Durchmesser für die Experimente verwendet. In den einzelnen Messreihen wurde zusätzlich die Füllhöhe in den Reaktionsgefäßen variiert. Die Geometrie des Lösungsvolumens wurde somit einerseits in horizontaler und andererseits in vertikaler Richtung geändert. Diese Unterscheidung ist notwendig, da die vertikale Richtung im Gegensatz zu den beiden möglichen horizontalen eine Vorzugsrichtung wegen der in dieser Richtung wirkenden Gewichtskraft darstellt.

Versuch 3.10: Einfluss der Gefäßgeometrie und der Füllhöhe auf die Gasentwicklungsozillation beim Zerfall von Wasserstoffperoxid in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-chlorid Dihydrat, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, verschiedene Reagenzgläser mit Durchmessern von 1 bis 3 cm

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau wird gemäß Abb. 3.3 gestaltet. Es werden entsprechend der erforderlichen Menge zur Einstellung der bestimmten Füllhöhe jeweils gleiche Volumina einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, in der Salzsäure mit der Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt, so dass die Ausgangskonzentration der Lösung immer identisch ist. Die Temperatur sollte etwa $30 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen.

Versuchsbeobachtung

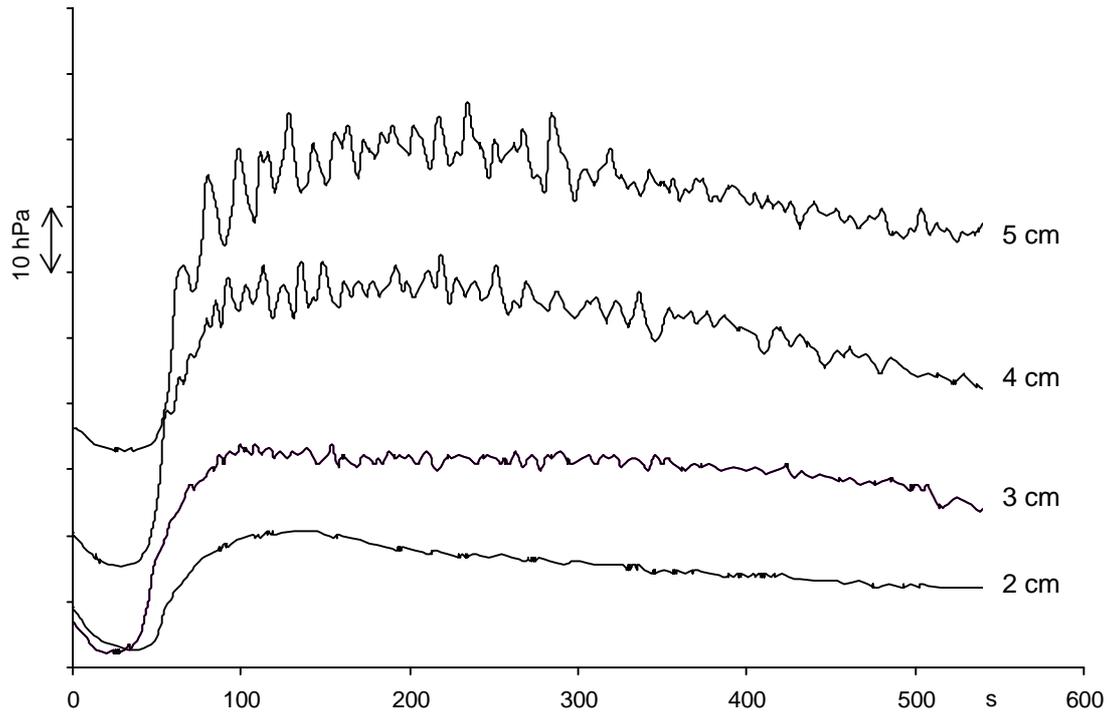


Abb. 3.17: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$) bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Füllhöhen in einem Reagenzglas mit $\varnothing_{\text{innen}} = 15 \text{ mm}$

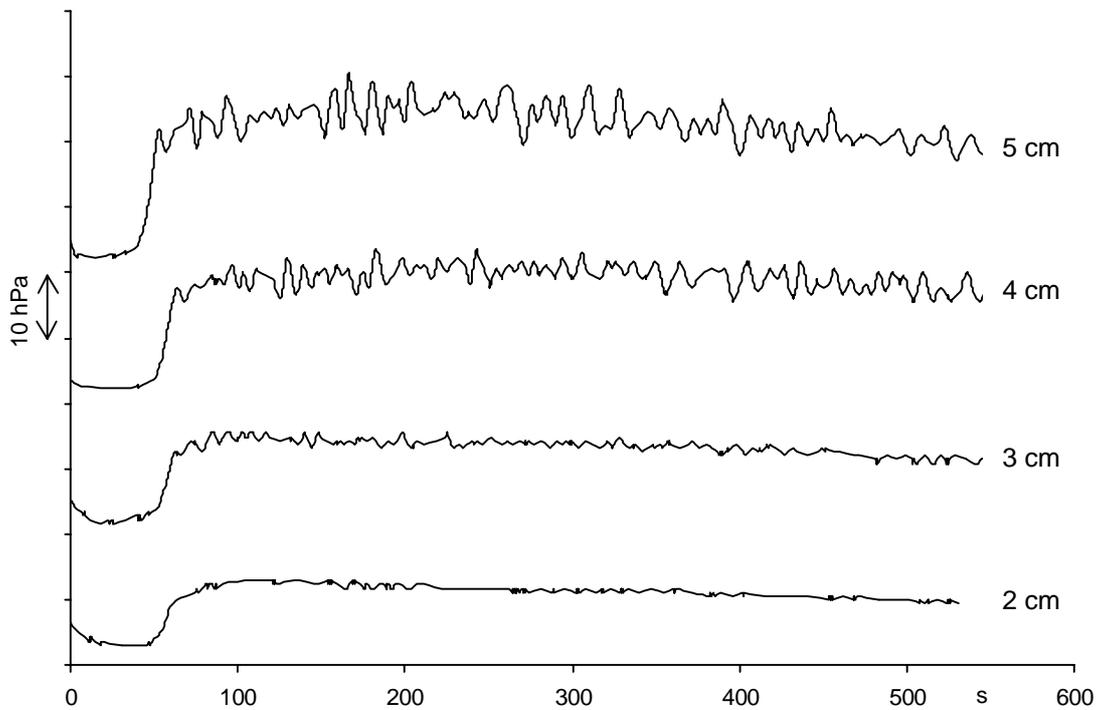


Abb. 3.18: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$) bei $30 \text{ }^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Füllhöhen in einem Reagenzglas mit $\varnothing_{\text{innen}} = 17 \text{ mm}$

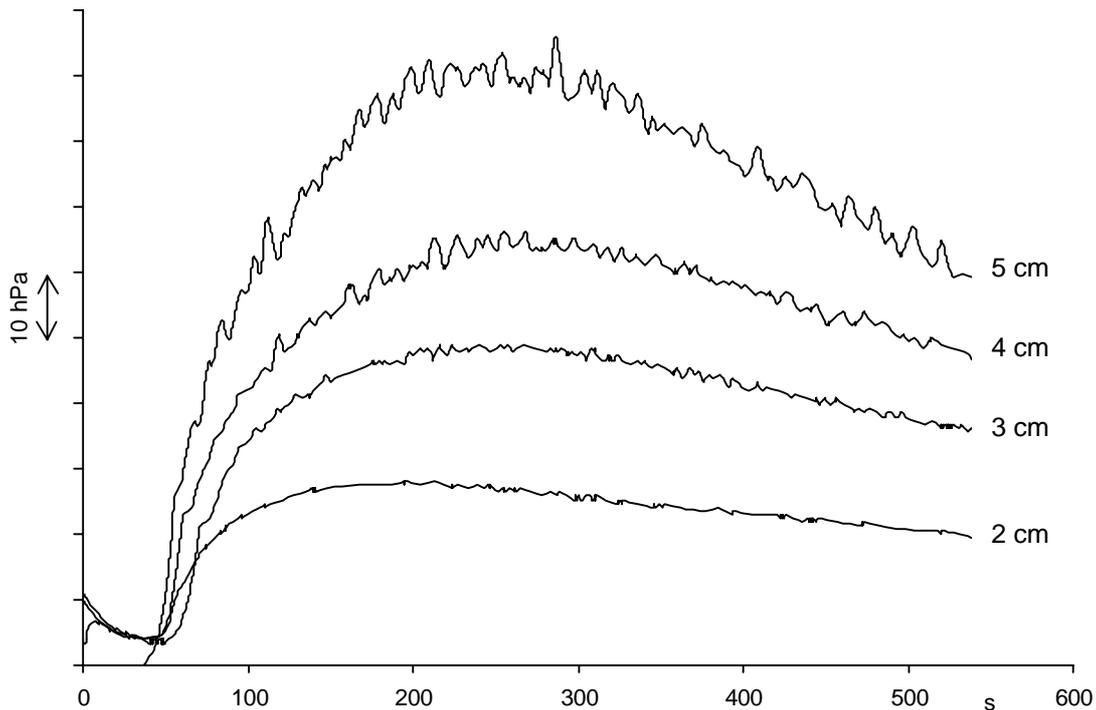


Abb. 3.19: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$) bei 30 °C und unterschiedlichen Füllhöhen in einem Reagenzglas mit $\varnothing_{\text{innen}} = 27 \text{ mm}$

In den Abb. 3.17 bis 3.19 sind Gasentwicklungsverläufe unterschiedlicher Füllmengen für drei Reagenzgläser mit unterschiedlichem Durchmesser dargestellt.

Anhand der Oszillationsverläufe wird deutlich, dass die Füllstandshöhe einen wesentlich größeren Einfluss ausübt als der Durchmesser des Reagenzglases. Die Oszillation wird mit größerer Füllhöhe bei gleicher Gefäßbreite jeweils deutlicher zu beobachten. Mit breiter werdendem Gefäß wird die Oszillation bei annähernd gleicher Füllhöhe undeutlicher, d.h. die Amplituden sind nicht mehr so stark ausgeprägt.

Dieses Verhalten beobachtet man auch beim Wasserstoffperoxid-Zerfall in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat-Lösung, siehe Vers. A.10.

Auswertung und Interpretation

Aus den Messreihen lässt sich schließen, dass immer dann die Oszillationen durch große Amplituden ausgezeichnet sind, wenn die Füllhöhe im Verhältnis zur Gefäßbreite recht groß ist.

In einen chemischen Mechanismus lassen sich diese Ergebnisse kaum einordnen, da die Gefäßgeometrie keine Auswirkungen auf die chemischen Reaktionen nehmen sollte. Vielmehr können diese Ergebnisse im Sinne der Übersättigungstheorie eingeordnet werden. Durch die steigende Füllhöhe legen die aufsteigenden Blasen einen längerer Weg durch die Lösung zurück. Es erfolgt so eine stärkere Konzentrationsherabsetzung des gelösten Gases durch Diffusion der Moleküle in die Blasen hinein, da die Blasen einerseits über einen größeren Zeitraum in der Lösung wachsen können

und andererseits eine größere Blasenanzahl pro Fläche durch die Oberfläche tritt. Dabei ist zu beachten, dass durch den oberen Teil der Lösung mehr Blasen aufsteigen, da die unten gebildeten Blasen ebenfalls die oberen Lösungsschichten passieren. Zusätzlich ergibt sich durch das Aufsteigen der Blasen jedoch eine gewisse Konvektion in der flüssigen Phase, so dass die Lösung zu jedem Zeitpunkt als homogen betrachtet werden kann.

Auswirkungen der Gefäßbeschaffenheit auf die oszillierende Gasfreisetzung bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung

Es wurde bei den Untersuchungen beobachtet, dass einige, insbesondere alte Reagenzgläser zur Erzeugung von Gasentwicklungsozillationen ungeeignet sind. Aufgrund zu starker (heterogener) Gasblasenbildung an der Reagenzglaswandung, die weit unterhalb der Übersättigungsgrenze einsetzt, wird eine Übersättigung der Lösung unterbunden, da beim Aufsteigen der Blasen weitere Gasmoleküle aus der gesamten Lösung in die Blase diffundieren können und so die Konzentration des gelösten Gases herabgesetzt wird. Eine Gasentwicklungsozillation, die nach dem Mechanismus der Übersättigungstheorie abläuft, kann dann nicht stattfinden bzw. kann im Rauschen des Systems nicht beobachtet werden.

Um dem entgegen zu wirken, wurden solche Reagenzgläser für die Dauer von 12 h mit konzentrierter Natronlauge befüllt. Dies bewirkt, dass die Glasoberfläche insbesondere an „rauh“ Stellen abgetragen wird, so dass an diesen Orten keine heterogene Gasblasenkeimbildung mehr stattfinden kann. Die Reagenzgläser sind dann für die Erzeugung von Oszillationen verwendbar.

Untersuchungen zur Wasserstoffperoxid-Zersetzung mit den genannten Ansätzen in einem Polypropylen-Reagenzglas haben gezeigt, dass auch dort Oszillationen auftreten. Dies zeigt, dass alle die Materialien als Reaktionsgefäße geeignet sind, deren heterogene Blasenkeimbildung (Rauschen des Systems) nicht zu stark ist, um den Aufbau einer Übersättigung zu verhindern. Im Idealfall sollte das Gefäß keinerlei Keimpunkte aufweisen, so dass dort beim Erhitzen von Wasserstoffperoxid auch keine Gasentwicklung auftritt.

Alternative Messmethoden zur Verfolgung homogener gasentwickelnder Oszillationen

Es wurden verschiedene Versuche unternommen, in den betrachteten eigenen Systemen die Oszillationen bei der katalysierten Wasserstoffperoxid-Zersetzung über andere Messgrößen zu verfolgen. So wurde mit einem Platindraht versucht, die Potentialänderungen in der Lösung gegen eine Referenzhalbzelle zu messen. Da die Konzentra-

tion des gelösten Sauerstoffs periodisch schwankt, ist zu erwarten, dass das Oxidationspotential der Lösung sich ebenso zeitlich ändert.

Es konnten im Experiment leichte Schwankungen des Potentials festgestellt werden, die jedoch in keiner Weise mit den beobachtbaren Oszillationsphänomenen korrelierten. Diese Schwankungen sind wahrscheinlich zum einen auf die Blasenbelegung des Platindrahtes zurückzuführen und zum anderen auf den vom Platin selbst katalysierten Wasserstoffperoxid-Zerfall.

Ein prinzipielles Problem beim Einbringen von Elektroden und Salzbrücken in das Reaktionsgefäß ist die heterogene Blasenbildung an den Elektroden und Fritten, die durch die zusätzliche Oberfläche verstärkt auftritt. Durch diese zu starke heterogene Blasenentwicklung wird der Aufbau einer Übersättigung wie bereits beschrieben verhindert, eine Oszillation bleibt aus.

Zusammenfassung der Ergebnisse und Bewertung

Die beschriebenen chemischen Wasserstoffperoxid-Zerfallsreaktionen bilden Sauerstoff, der zunächst gelöst ist. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs steigt an, bis eine bestimmte Grenzkonzentration erreicht ist und die Blasenbildung einsetzt. Dabei nehmen die Blasen auf ihrem Weg durch die Lösung gelösten Sauerstoff auf und setzen ihn an Flüssigkeitsoberfläche frei. Dies bedingt, dass die Grenzkonzentration zur Blasenbildung wieder unterschritten wird, und sich die Blasenbildung abschwächt. Danach kann durch die fortlaufende Zerfallsreaktion die Sauerstoffkonzentration wieder ansteigen und ein neuer Zyklus beginnen.

Zu beachten ist, dass die Oberfläche der aufsteigenden Sauerstoffblasen mit dem Radius zum Quadrat, also nicht linear, anwächst. Somit können immer mehr Moleküle pro Zeit in die Blase übertreten, solange die Blase noch nicht aus der Lösung entwichen ist.

Dadurch wird erreicht, dass die Sauerstoffkonzentration in der Lösung schneller abnimmt als der Zerfallsmechanismus für Nachschub sorgt.

Der entscheidende Schritt in diesem Mechanismus ist somit der, dass aus dem Wachstum der zahlreich entstandenen Blasen eine Konzentrationsherabsetzung folgt, die eine neue Blasenbildung vorübergehend verhindert. Zur Verdeutlichung der Erklärung kann das Schema in Abb. 3.20 herangezogen werden.

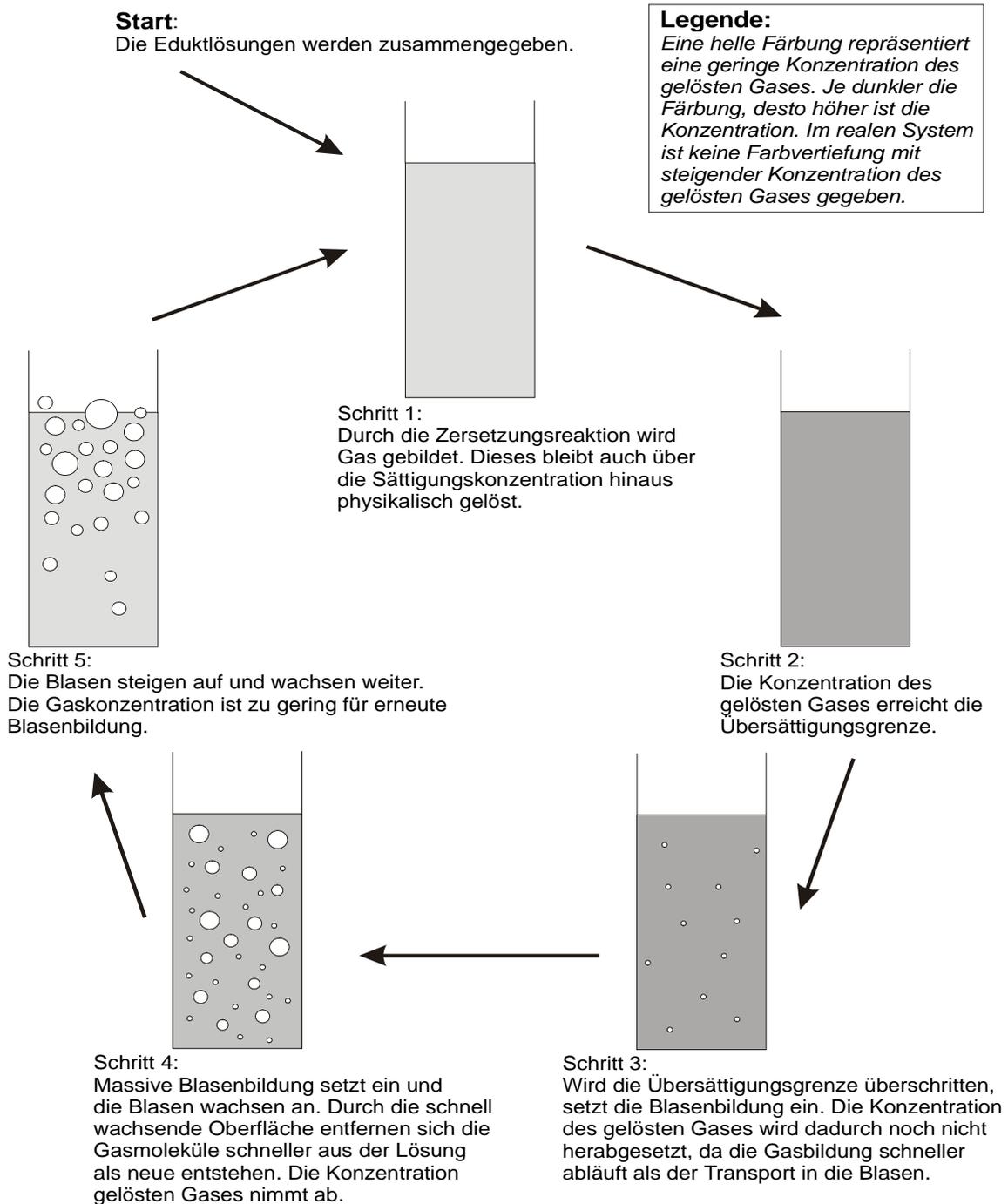


Abb. 3.20: Vereinfachte schematische Darstellung des Mechanismus

Deutlich herausgestellt werden soll an dieser Stelle das Rückkopplungsprinzip, das unter ganz bestimmten Bedingungen (Konzentrationen, Rührung, Temperatur) für die pulsierende Gasfreisetzung verantwortlich ist.

Die Beobachtungen bei Versuchen zum Einfluss von Rührung passen zu den oben vorgestellten mechanistischen Überlegungen, denn starke Rührung verhindert eine Übersättigung der Lösung.

Mittlere Rührgeschwindigkeiten führen zu homogenen Lösungen und dies zu konzentrierten Blasenbildungen, die im ungerührten System durch statistische Fluktuationen an dem ein oder anderen Ort in der Lösung früher einsetzen als an anderen und so zu einer unregelmäßigeren Charakteristik führen.

Oszillationen bei langsamer Rührung sind schlecht zu beobachten, weil der Rührkern eine zusätzliche heterogene Blasenkeimfläche darstellt und dadurch das Rauschen noch verstärkt.

Damit ist auch das Hauptproblem bei der Reproduktion dieses Phänomens genannt. Gläser, in denen die Oszillationen beobachtet werden sollen, müssen eine sehr glatte Oberfläche besitzen. Dies kann man durch Einwirken konzentrierter Natronlauge mit einer Dauer von etwa 12 h erreichen. Die Glasoberfläche ist dann ausreichend geglättet und das Systemrauschen, also die störende kontinuierliche Blasenbildung an der Glasoberfläche, wird deutlich zurückgedrängt.

An dieser Stelle muss auch zwischen heterogener und homogener Blasenbildung unterschieden werden, denn während des Pulsierens liegt der Schwerpunkt der Blasenbildung im Lösungsinnen.

Die Erklärung orientiert sich damit an der von SMITH, NOYES und BOWERS für die MORGAN-Reaktion aufgestellten Theorie [SMITH, NOYES, BOWERS 1983], deren Mechanismus von NOYES auch als *Bubbleator* bezeichnet wurde, in Anlehnung an die Modelle zur Erklärung der BZ-Reaktion, den *Oregonator* und den *Brüsselator*.

Dieses oszillierende Phänomen offenbart die wesentliche mechanistische Grundbedingung *Rückkopplung* in Form des nichtlinearen Blasenwachstums.

Da die Oszillationen nur in einem beschränkten Zeitfenster des Reaktionsablaufes beobachtbar sind, wird auch die notwendige Bedingung der Gleichgewichtsferne erkennbar, da das Phänomen im Gleichgewichtszustand nicht beobachtbar ist.

In Anbetracht des faszinierenden Phänomens der pulsierenden Gasfreisetzung wurde nach einer Versuchsführung gesucht, die den Effekt auch für den Schulunterricht motivierend einbringen lässt. Dazu wird eine Versuchsdurchführung in einem Sektstielglas vorgeschlagen [KUNZ, JOHANNSMEYER, OETKEN 2000].

Versuch 3.11 Das „pulsierende Sektglas“

Geräte und Chemikalien

Sektstielglas (Höhe 25 cm, Außendurchmesser am Boden 1,5 cm, an der Öffnung 7,8 cm; zur Form auch siehe Abb. 3.21), zwei 10 mL Kolbenpipetten, ein 50 mL Messzylinder, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, Salzsäure $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-chlorid-dihydrat, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Versuchsdurchführung



Abb. 3.21: Das „pulsierende Sektglas“

Das Sektglas sollte vor dem Versuch für einen Zeitraum von etwa 12 Stunden mit konzentrierter Natronlauge, ($w(\text{NaOH}) = 32\%$), gefüllt ruhen und anschließend sorgfältig mit destilliertem Wasser ausgespült werden.

Es werden 10 mL der salzsauren Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$ in der Salzsäure mit 10 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung in einem Becherglas gemischt und sofort in das Sektstielglas gegeben.

Versuchsbeobachtung

Innerhalb der ersten 2-3 Minuten wird die Gasentwicklung in der Lösung langsam stärker, es bildet sich eine Schaumkrone aus, wobei sich die Lösung kontinuierlich erwärmt. Dann können über einen Zeitraum von mehreren Minuten oszillierende Gasfreisetzungsschübe in der Lösung beobachtet werden, bei denen sich auch die Schaumkrone in Pulsen vergrößert und wieder zusammenfällt. Im weiteren Verlauf nimmt die Frequenz der Oszillation zu und die Temperatur steigt bis zum Siedepunkt der Lösung. Dabei überlagern sich die Gasfreisetzungsschübe, in dem bereits eine erneute Gasfreisetzung einsetzt, bevor die Blasen aus dem vorherigen Schub aufgestiegen sind. Häufig wird dann nur noch eine starke kontinuierliche Gasentwicklung beobachtet. Es entweichen Salzsäuredämpfe und die Gasentwicklung kommt nach dem Verbrauch des Wasserstoffperoxids zum Erliegen. Die heiße Lösung ist nach Versuchsende deutlich dunkelgrün gefärbt. Nach der Abkühlung liegt wieder die Ausgangsfärbung vor. Der Film *Sektglas.mpg* zeigt eine Aufnahme der Oszillation in 4facher Geschwindigkeit.

Auswertung und Interpretation

Zur Erklärung dieses Phänomens wird die Übersättigungstheorie herangezogen, da die bisherigen Ergebnisse der verschiedenen Parameteruntersuchungen dies als Mechanismus näher legen als einen rein chemischen Mechanismus.

Die Farbvertiefung bei Temperaturerhöhung erklärt sich durch eine Verschiebung im Kupfer(II)-chloro - Kupfer(II)-aqua – Komplexgleichgewicht. Bei hoher Temperatur wird das Gleichgewicht zur endothermen Seite unter Einbindung von weiteren Chlorid-Ionen in die Ligandensphäre verschoben, was zur Farbvertiefung im vorliegenden Fall führt. Im Falle einer reinen Kupfer(II)-chlorid-Lösung kann bei Erwärmung die Farbverschiebung von blau nach grün beobachtet werden. Diese Farbveränderung stellt sich bei Raumtemperatur gleichwohl auch durch Chlorid-Zugabe ein.

Zur konzeptionellen Einbindung in den Unterricht siehe Kap. 7.5 [KUNZ, JOHANNMEYER, OETKEN 2001]. Für eine Anknüpfung im Themenbereich Reaktionskinetik wäre die Möglichkeit der Bestimmung der Reaktionsordnung am Beispiel des verwendeten Reaktionsansatzes sehr wünschenswert.

Versuch 3.12: Untersuchung der Zerfallskinetik bei der Reaktion von Wasserstoffperoxid in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien

Versuchsaufbau nach Abb. 3.22, zwei 5 mL Kolbenpipetten, Stoppuhr, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, Salzsäure $c(\text{HCl}) = 10 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-chlorid Dihydrat

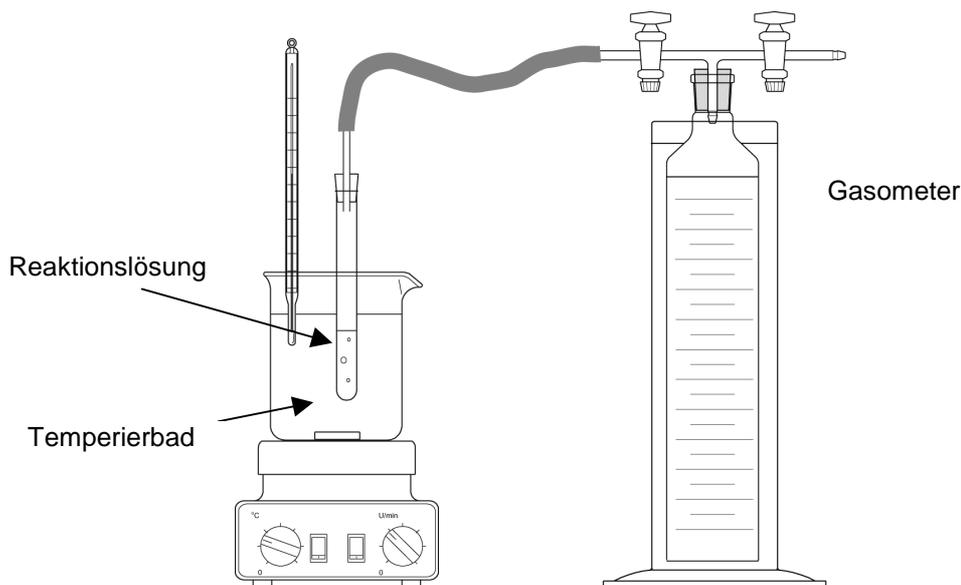
Versuchsaufbau

Abb. 3.22: Aufbau zur Messung freierwerdender Gasvolumina

Versuchsdurchführung

Die Apparatur wird gemäß Abb. 3.22 aufgebaut. Die Temperatur des Wasserbades sollte etwa bei Raumtemperatur liegen und zur Wärmeableitung mit etwa 500 UpM gerührt werden. 5 mL einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, in der Salzsäure werden mit 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung in einem Reagenzglas vermischt und sofort mit dem Gasometer verbunden. Das entstandene Gasvolumen wird in 10 mL Schritten notiert.

Versuchsbeobachtung

Es setzt eine Gasentwicklung in der Lösung ein, die mit der Reaktionsdauer sehr langsam schwächer wird. Die Abb. 3.23 zeigt die Volumenentwicklung in Abhängigkeit von der Zeit. Das Abflachen der Steigung ist im dargestellten Zeitfenster nur schwach zu erkennen, weil es sich um einen im Vergleich zur Gesamtreaktionsdauer von über 20 h kurzen Reaktionsabschnitt handelt. Trotzdem ist durch die eingezeichnete Gerade deutlich zu erkennen, dass der Zerfall nicht nach 0. Ordnung verläuft.

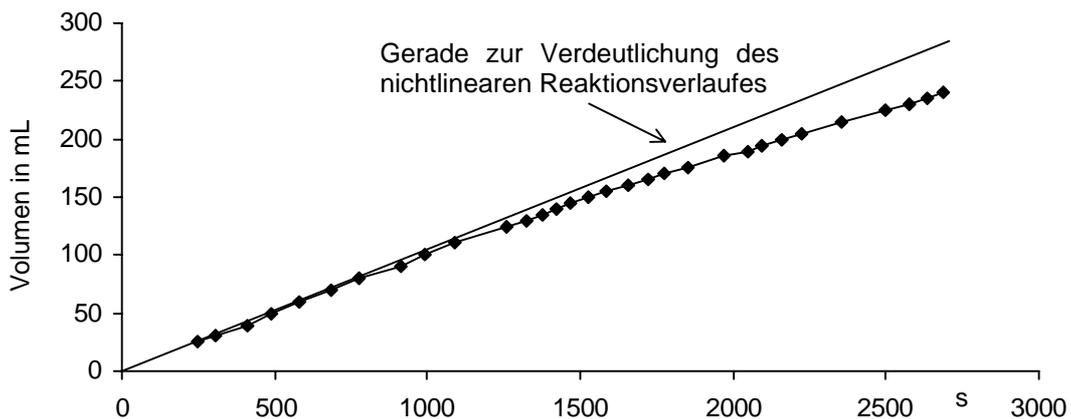


Abb. 3.23: Volumen des bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid freiwerdenden Sauerstoffs gegen die Zeit

Auswertung und Interpretation

Die Auswertung erfolgt nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. In Abb. 3.24 ist der natürliche Logarithmus der Volumendifferenz zwischen V_{Ende} und $V_{(t)}$ gegen die Zeit aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k . Für das Endvolumen V_{Ende} wird der theoretisch zu erwartende Wert eingesetzt, der aus dem eingesetzten Volumen Wasserstoffperoxid resultiert. Im Falle der verwendeten Wasserstoffperoxid-Lösung beträgt $V_{\text{Ende}} = 701 \text{ mL}$.

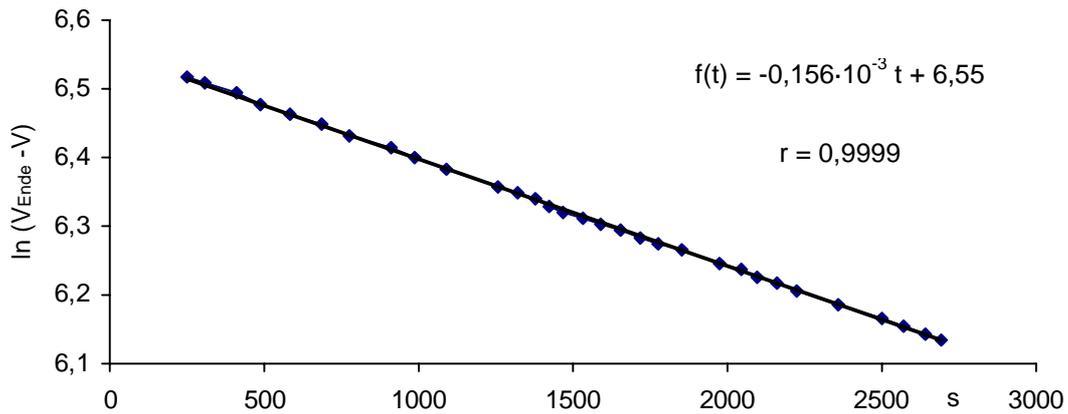


Abb. 3.24: Natürlicher Logarithmus der Volumendifferenz zwischen dem Endvolumen und dem Volumen zum Meßzeitpunkt gegen die Zeit

Wie aus Abb. 3.24 hervorgeht, beträgt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k = 0,156 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($r = 0,9999$) bei 20°C .

In Anbetracht des Wertes für den Korrelationskoeffizienten r kann man die Kinetik des salzsauren Kupfer(II)-chlorid-katalysierten Wasserstoffperoxid-Zerfalls mit dem Zeitgesetz 1. Ordnung ausgezeichnet beschreiben.

Die nachfolgende Abb. 3.25 zeigt den aus der gewonnenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten errechneten Gasentwicklungsverlauf bis zum Endvolumen, wobei im unterlegten Bereich der zum in Abb. 3.23 dargestellten realen Verlauf analoge errechnete Kurvenlauf hervorgehoben ist.

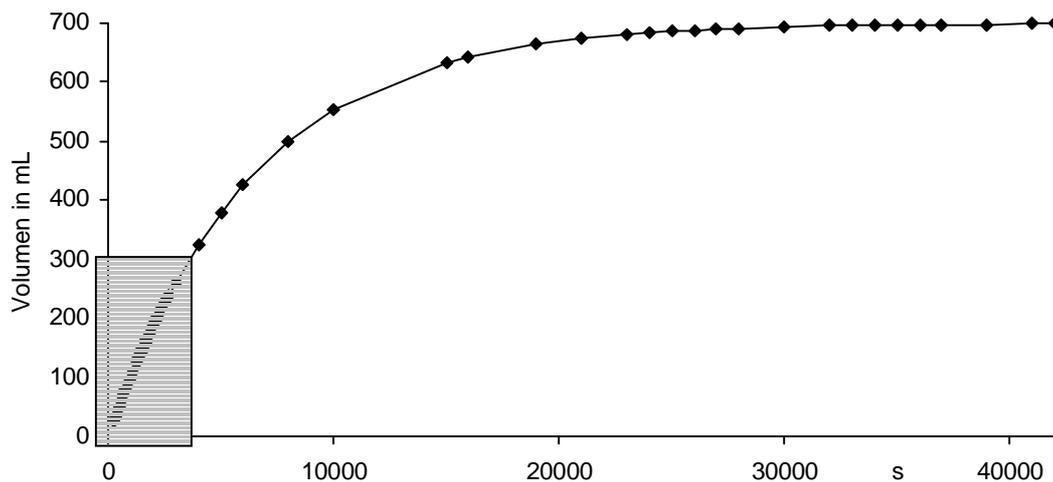


Abb. 3.25: Errechneter Kurvenverlauf bis zum theoretischen Versuchsende

Ergebnisse weiterer Untersuchungen zur Suche nach oszillierender Gasfreisetzung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall

Im Rahmen weiterer Untersuchungen zum katalysierten Wasserstoffperoxid-Zerfall konnten Bedingungen ermittelt werden, die das Phänomen der pulsierenden Gasfreisetzung auch mit Natronlauge und Kaliumiodid als Katalysator sichtbar werden lassen. Die Konzentration der Natronlauge muss dabei zwischen $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$ und 6 mol/L liegen und im Volumenverhältnis 1:1 mit Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, gemischt werden. Das optimale Temperaturintervall, in dem sich ausgeprägte Oszillationen beobachten lassen, liegt zwischen $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und etwa $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Exemplarisch ist die in Abb. 3.26 dargestellte Gasentwicklungsoszillation.

Für die Zersetzungsexperimente mit Kaliumiodid-Lösung wurde als geeignetster Ansatz eine Mischung im Verhältnis 1:5 aus Kaliumiodid-Lösung, $c(\text{KI}) = 0,1 \text{ mol/L}$, und Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, gefunden. Dabei ist eine Erwärmung der Reaktionslösung zu verhindern, so dass die Temperatur auf 20°C gehalten werden muss. Eine exemplarische Oszillation dieses Systems ist in Abb. 3.27 zu sehen.

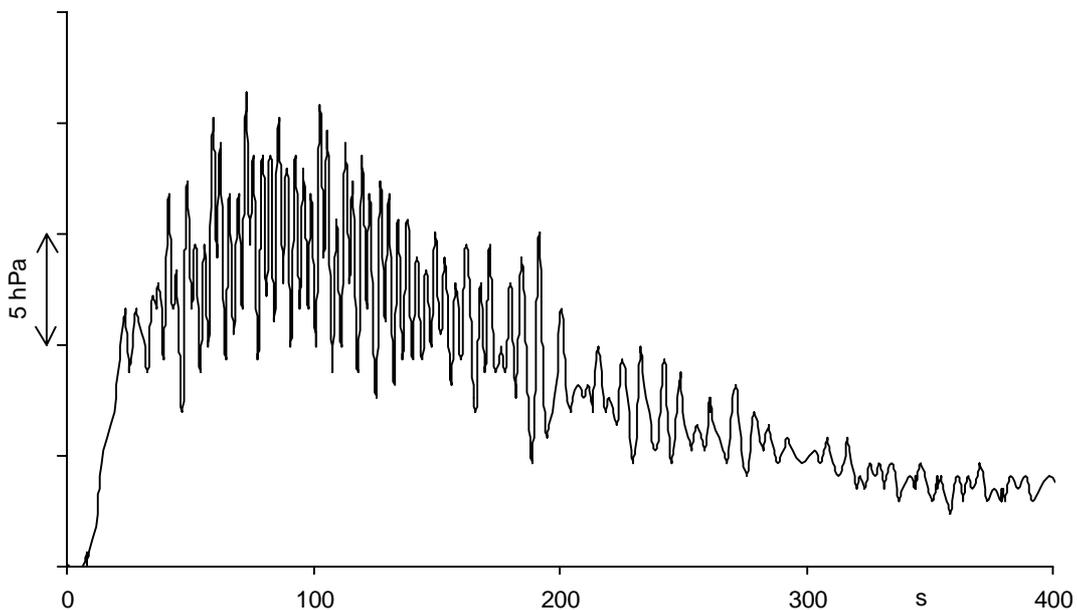


Abb. 3.26: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$, in Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 3 \text{ mol/L}$, bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$

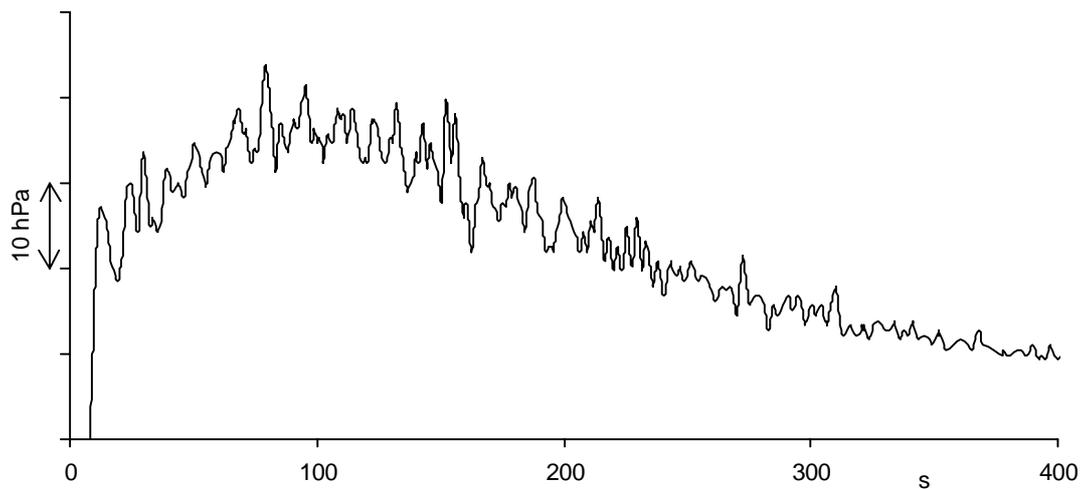


Abb. 3.27: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 9,7 \text{ mol/L}$, in Kaliumiodid-Lösung, $c(\text{KI}) = 0,05 \text{ mol/L}$, bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Prüfung der Parameter Rührung, Geometrie und Füllhöhe liefern qualitativ die gleichen Ergebnisse wie sie für die o.g. Reaktionen beschrieben wurden. Nicht zuletzt dadurch kann die Übersättigungstheorie als Erklärung für das beschriebene pulsierende Gasfreisetzungsverhalten untermauert werden. Sie ist als universellere Theorie einem möglichen rein chemischen Mechanismus, über den es bislang keine ausreichenden Erkenntnisse gibt, vorzuziehen.

4. RÄUMLICHE MUSTERBILDUNGSPHÄNOMENE

4.1 Einführung

Im vorangegangenen Kapitel sind zeitliche Musterbildungen präsentiert worden. Die dort vorgestellten temporären Strukturbildungen können, wie im Fall der oszillierenden Gasfreisetzungen, vom Betrachter ohne weitere Hilfsmittel visuell verfolgt werden. Viele zeitliche Prozesse, insbesondere elektrochemische Oszillationen, gewinnen ihre Anschaulichkeit i. d. R. aber erst durch die Darstellung einer Messgröße in Abhängigkeit von der Zeit. Die Kategorien der räumlichen und raum-zeitlichen Musterbildungen (vgl. Kap.2) weisen ihre Merkmale *Strukturiertheit* – *Gliederung* – *Ordnung* dagegen augenfällig aus, wenngleich dies bei einigen Systemen ebenfalls nur mit elektronischen Hilfsmitteln möglich ist.

In der Chemie sind Musterbildungen seit langer Zeit bekannt. Eine spontane Entstehung räumlicher Strukturen in chemischen Systemen beschrieb erstmals F. F. RUNGE im Jahre 1850. Diese bilden sich durch periodisches Aufbringen einer Lösung auf ein mit einer zweiten Lösung imprägniertes Papier aus [RUNGE 1850; 1855]. Ein Beispiel für die schönen farbigen Muster aus schwerlöslichen Niederschlägen (sog. *Professorenkleckse*) ist in Abb. 4.1 dargestellt.

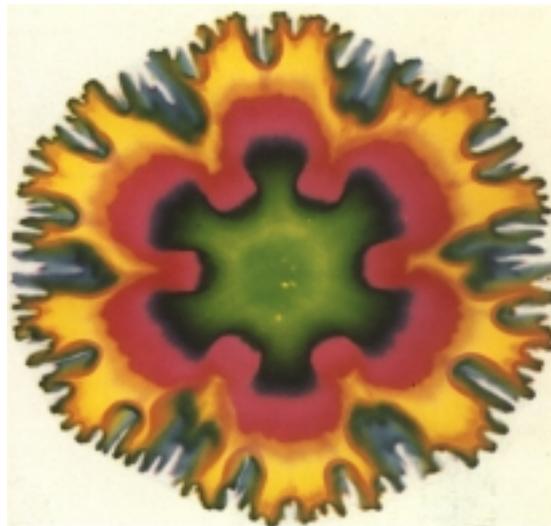


Abb. 4.1: RUNGE-Bild [aus: HARSCH, BUSSEMAS 1985, S.103]

Erwähnt seien weiterhin die Ergebnisse der Arbeiten LIESEGANGS [LIESEGANG 1896]. Die nach ihm benannten Figuren, die LIESEGANGSchen Ringe, bilden periodische

Niederschlagsmuster aus Fällungsreaktionen, z.B. Silberchromat aus Kaliumdichromat und Silbernitrat in einer Gelatinematrix, siehe Abb. 4.2.

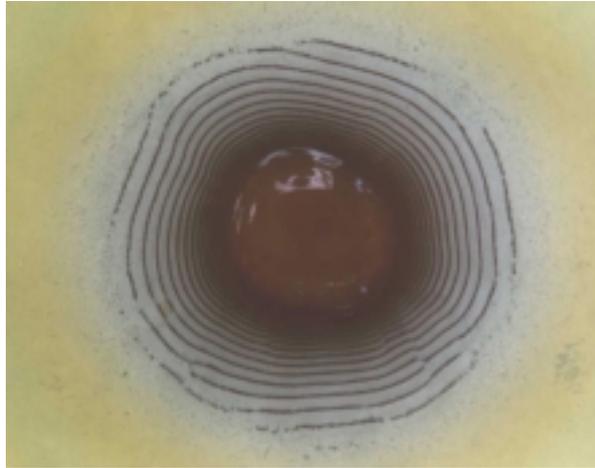


Abb. 4.2: LIESEGANGSche Ringe aus Silberchromat [aus: DUCCI et al. 1999]

Sehr eindrucksvolle LIESEGANGSche Ringe lassen sich auch im Reagenzglas erzeugen, siehe Abb. 4.3. Es handelt sich um eine periodische Fällung von Cobalhydroxid aus Cobaltchlorid und Ammoniak in Gelatine [DUCCI, MÜLLER, OETKEN 1999].

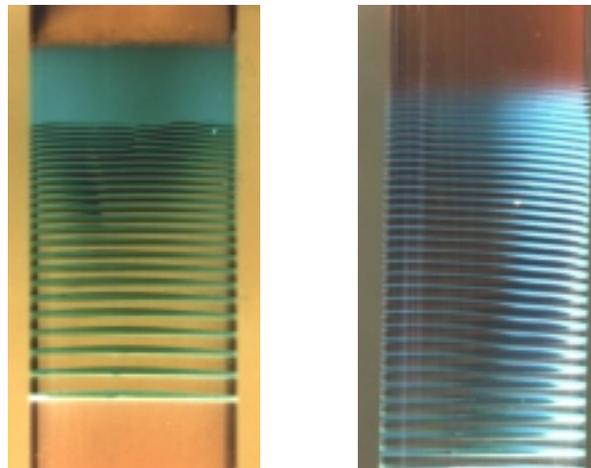


Abb. 4.3: Periodische und spiralförmige Fällung von Cobalhydroxid [aus: DUCCI et al. 1999]

Die sicherlich beeindruckendste Strukturbildung ist die raum-zeitliche Musterbildung bei der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion, siehe Abb. 4.4 sowie *BZ-Film.avi*. Betrachtet man den Reaktionsverlauf, so kann man sich nur schwer der Faszination dieses chemischen Prozesses entziehen. Es bilden sich aus einem homogenen (gestaltlosen) Zustand zu Beginn der Reaktion spiralförmige und konzentrische Ringmuster aus, die sich wellenartig durch den Reaktionsraum ausbreiten. Nach zahl-

reichen Zyklen erreicht das System den homogenen Gleichgewichtszustand, in dem keinerlei Anzeichen der offenbarten Strukturen zurückgeblieben sind [ZAIKIN, ZHABOTINSKY 1970; WINFREE 1972].

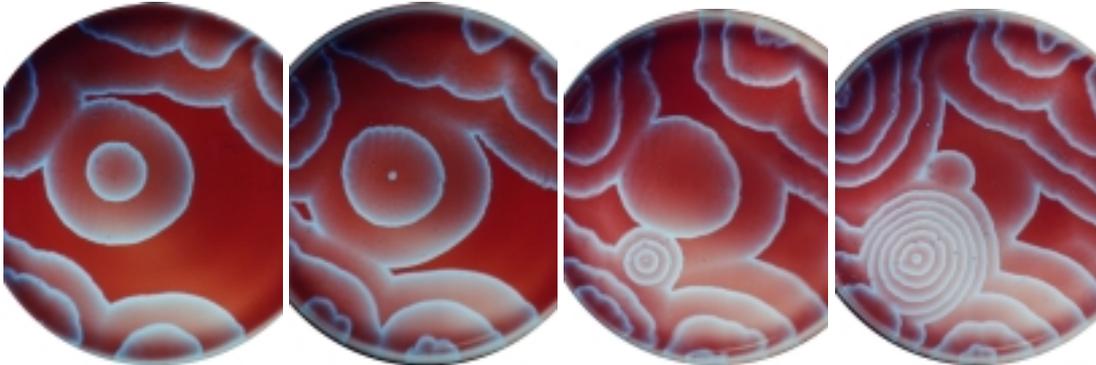


Abb. 4.4: Fotosequenz der Ausbildung raum-zeitlicher Strukturen bei der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion

Auch in der angewandten chemischen Forschung stößt man auf Katalyseprozesse, deren Mechanismen raum-zeitlicher Art sind. So bilden sich bei der katalytischen Kohlenstoffmonoxid-Oxidation an Platinkatalysatoren spiralförmige Reaktionsfronten, die sich über die Katalysatoroberfläche ausbreiten [ERTL 1990; 1991].

Wendet man sich biologischen Systemen zu und betrachtet ihre Gestaltbildung (Morphologie), so repräsentieren letztlich die *Pflanzen* und *Lebewesen* in prägnanter Form *Struktur* und *Ordnung*.

Beginnend beispielsweise mit der Aggregation des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum*, siehe Abb. 4.5 [SIEGERT, STEINBOCK 1994], es handelt es sich um

„spiralförmige Verteilungen eines Signalbotenstoffs [zyklisches Adenosin-Monophosphat] in den Amöbenkolonien des Schleimpilzes, die sich als Folge der Signalwirkung dieses Stoffes zum Zentrum der Spirale hinbewegen, um dort zu einem vielzelligen Lebewesen zusammenzuwachsen.“ [MÜLLER, PARISI 1998]

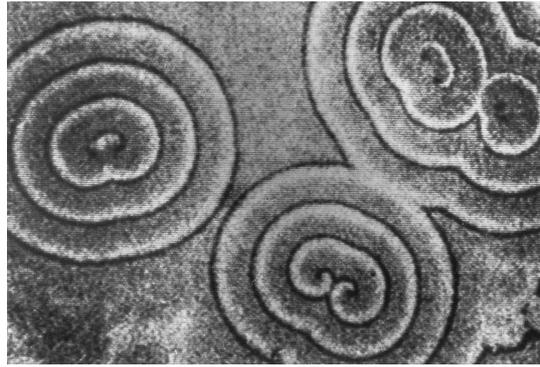


Abb. 4.5: Spiralwellen von *Dictyostelium discoideum* während der Aggregationsphase unter Dunkelfeldbedingungen [aus: SIEGERT, STEINBOCK 1994, S.75]

Studien zur Spiralwellenausbreitung spielen auch und gerade im medizinischen Bereich eine bedeutende Rolle. Stellvertretend sei die Forschung an Herzmuskelgewebe genannt, wodurch man sich Erkenntnisse und Therapiemöglichkeiten zum Prozess des Herzflimmerns erhofft [MÜLLER, PARISI 1998].

Unabhängig vom speziellen System sind die *Struktur, Ordnung* und der *ästhetische Reiz* als generelle äußere Erscheinungen *Strukturbildender Prozesse* zu konstatieren. Daher werfen diese zahlreichen, aus verschiedenen Bereichen stammenden Strukturbildungen ganz unweigerlich die Frage auf, wie sie in Anbetracht des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik entstehen können, da freiwillig ablaufende Prozesse eine *Entropiezunahme* verlangen.

Dieser Streitpunkt, der (wie in Kap. 2 ausgeführt) durch die Fachwissenschaft erst vergleichsweise spät beseitigt wurde, stellt in dieser Arbeit eine zentrale Rolle bei der Konzipierung eines Vorschlages zur Integration *Strukturbildender Prozesse* in einen zeitgemäßen Chemieunterricht dar, vgl. Kap. 7.

Aus diesem Grund sind schulisch einsetzbare chemische Experimente erforderlich, die über ihren ästhetischer Reiz eine faszinierende und motivierende Wirkung ausüben und die zudem beim Betrachter die beschriebene Dissonanz auslösen. Wünschenswert ist ferner die Thematisierbarkeit ihrer Deutung im Unterricht.

Die Ausbildung der Wellenstrukturen in der BZ-Reaktion erfüllt zweifelsfrei die Forderung nach motivierender Wirkung, jedoch lassen sich die verantwortlichen Prozesse kaum auf eine schulisch einsetzbare Erklärung reduzieren.

Daher werden in Kap. 4.3 die im Rahmen dieser Arbeit neu entdeckten dissipativen räumlichen bzw. raum-zeitlichen Musterbildungen vorgestellt.

Zur Einführung in die Thematik wird jedoch zunächst in Kap. 4.2 ein *physikalisches Paradebeispiel* für die Ausbildung gleichgewichtsferner Strukturen vorgestellt, das nicht nur aufgrund augenscheinlicher Ähnlichkeiten zur Erklärung der chemischen Strukturbildungen herangezogen wird.

4.2 Der BÉNARD-Effekt

Erwärmt man eine viskose Flüssigkeit, z.B. Siliconöl, in dem ein Metallpulver suspendiert ist, auf einer Heizplatte, so lässt sich anfangs keine äußerliche Veränderung beobachten. Erst nach einer gewissen Zeitspanne, d.h. beim Erreichen einer bestimmten Temperaturdifferenz zwischen oberer (Luft) und unterer Begrenzung (Heizplatte) kommt es zu einer plötzlichen Strukturbildung, siehe Abb. 4.6 und *Benard-Film.avi*. Das Metallpulver dient der Sichtbarmachung des Phänomens, das auch ohne den Zusatz auftritt.

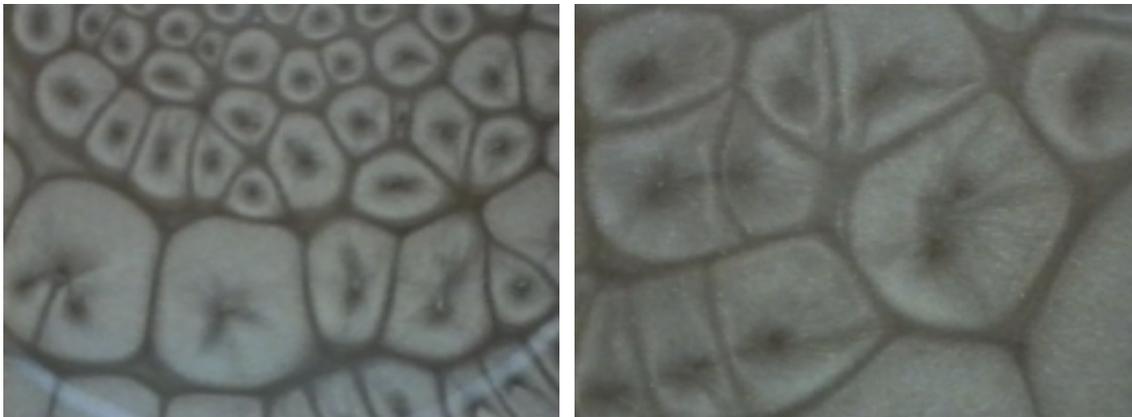


Abb. 4.6: Konvektionszellen beim Erhitzen einer Suspension von Aluminium in Siliconöl, siehe auch *Benard-Film.avi*

Es bilden sich somit Muster in der Suspension, die aus gegeneinander abgegrenzten Zellen bestehen. In deren Mitte steigt die Flüssigkeit auf, um an den Rändern, also den Grenzen zu den benachbarten Zellen, wieder abzusinken.

Dieses Phänomen wurde im Jahre 1900 von BÉNARD untersucht und trägt daher seinen Namen BÉNARD-Effekt. Er begegnet uns im Alltag häufig, wird aber selten bewusst wahrgenommen, so z.B. beim Erhitzen von Öl in einer Pfanne oder beim Blick in eine ungerührte Kaffeetasse, nachdem Milch hineingegeben wurde.

Die MARANGONI-Theorie zur Deutung des Phänomens

Bei der Erhitzung der Flüssigkeit wird die Wärmeenergie von unten nach oben zunächst durch die mikroskopische und damit unsichtbare Stoßbewegung der Teilchen transportiert. Der Temperaturgradient bewirkt, dass die Dichte der Flüssigkeit mit zunehmender Entfernung von der unteren Platte zunimmt, weil dort die Temperatur relativ geringer ist. Dieser instabile Zustand kann durch Fluktuationen leicht gestört und

Volumenelemente aus der unteren Schicht können durch den Auftrieb nach oben gefördert werden.

Wie aus den Beobachtungen hervorgeht, setzt die makroskopische Bewegung aber erst ein, wenn der Temperaturunterschied zwischen unterer und oberer Begrenzung einen bestimmten kritischen Wert überschreitet. Denn bei einem kleineren Temperaturgradienten bewegen sich die Volumenelemente langsam und die Zeit ist ausreichend, um mit der neuen Umgebung ins thermische Gleichgewicht zu kommen, so dass die Triebkraft (Auftriebskraft) für eine weitere Bewegung entfällt.

Oberhalb der kritischen Temperaturdifferenz wird die durch zufällige Fluktuationen in Gang gesetzte Bewegung so schnell, dass das System nicht ins Gleichgewicht gelangt und in der Folge – ähnlich einem Vulkanausbruch – „Kamine“ aufbrechen. Durch diese „Schlote“ gelangen sehr warme Volumenelemente zur Oberfläche.

Entscheidend für die BÉNARD-Konvektion ist nun die Tatsache, dass die physikalische Eigenschaft *Oberflächenspannung* von der Temperatur abhängt. Somit baut sich auf der Oberfläche ein Gradient in der Oberflächenspannung auf, der von den heißen Zonen der Flüssigkeit in den Zellmitten zu den kalten am Zellrand gerichtet ist, siehe Abb.4.7. Die Triebkraft für die Bewegungen auf der Oberfläche ist damit im Gradienten der Oberflächenspannung zu finden [VELARDE, NORMAND 1980].

Das Aufsteigen der Lösung und die Strömung an der Oberfläche ziehen naturgemäß auch wieder ein Absinken in die Lösung, hier an den Zellrändern, nach sich, wodurch es zu einer Art Rollenbewegung kommt. Es bilden sich Zellgeometrien aus, die hauptsächlich von der Füllhöhe der Schale und von einer homogenen Erwärmung durch die Heizplatte abhängen. Man beobachtet drei- bis siebeneckige Zellen.

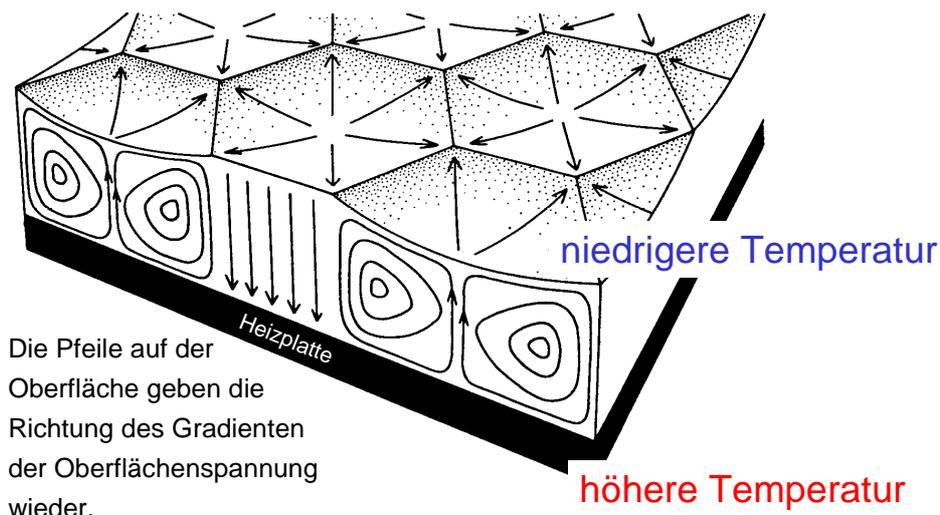


Abb. 4.7: Schematische Darstellung der Strömungsbewegungen bei der BÉNARD-Konvektion [verändert nach: VELARDE, NORMAND 1980]

Das System wird also von Energie *durchflossen* und gibt diese an seine Umgebung ab. Sobald der Temperaturunterschied einen bestimmten Wert überschreitet, das System also weit vom Gleichgewicht entfernt ist, erfolgt eine Strukturierung. Diesen Übergang bezeichnet man auch *kinetischen Phasenübergang*, vergleichbar mit einem Aggregatzustandswechsel [KAMMER, SCHWABE 1985, S. 74].

„Die durch den Temperaturgradienten bewirkte Triebkraft (Gradient der Oberflächenspannung) muß die dissipativen Effekte Reibungskraft in der Flüssigkeit (Viskosität) und Wärmeleitung übertreffen.“ [KAMMER, SCHWABE 1985, S. 106]

Diese qualitative Beschreibung des Verhaltens wurde von MARANGONI mathematisch formuliert, in dem er die Effekte zueinander ins Verhältnis setzt. Dabei erhält man einen dimensionslosen Quotienten, der als MARANGONI-Zahl M bezeichnet wird:

$$M = \frac{\left(-\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_{\xi} d^2}{\eta \chi}$$

$\frac{\partial \gamma}{\partial T}$: Gradient der Oberflächenspannung

ξ : Temperaturgradient

d : Dicke der Schicht

η : Viskosität

χ : Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit

Mit Hilfe der MARANGONI-Zahl lässt sich der charakteristische *kritische Punkt* eines bestimmten Systems, bei dem die Strukturbildung eintritt, quantifizieren.

Das strukturierte Konvektionsverhalten oberhalb der kritischen Temperaturdifferenz ist für dieses System die effektivste Form des Entropieexportes.

Die temperaturgetriebene BÉNARD-Konvektion dient daher als Paradebeispiele für Strukturbildende Prozesse in der Physik.

Die RAYLEIGH-Theorie

Betrachtet man dagegen eine erwärmte Flüssigkeit, die sich zwischen zwei begrenzenden Platten befindet und folglich keine freie Oberfläche besitzt, so registriert man ebenfalls die Ausbildung von Konvektionsrollen, siehe Abb. 4.8.

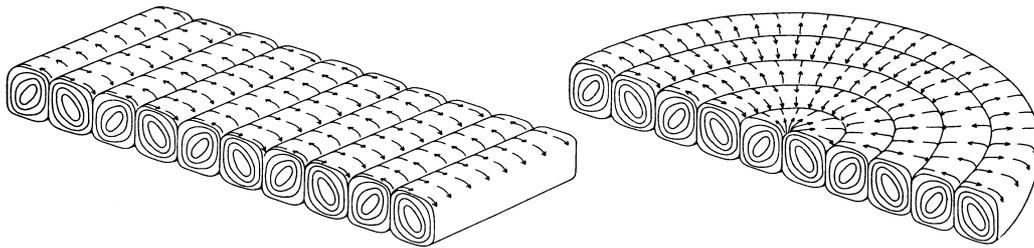


Abb. 4.8: Walzenförmige Zellen in einer durch Platten oben und unten begrenzten Flüssigkeitsschicht [aus: VELARDE, NORMAND 1980]

In diesem Fall ist die Triebkraft jedoch nicht im Gradienten der Oberflächenspannung zu suchen, sondern besteht in der Auftriebskraft, die zum Aufsteigen warmer Lösung notwendig ist.

„Damit Konvektion einsetzt, muß die durch den Temperaturgradienten bestimmte Auftriebskraft die hemmenden (dissipativen) Effekte der Viskosität und Wärmeleitung überwinden. Mit anderen Worten: Die Gravitationsenergie, die die Strömung bewirkt, muß größer sein als die Energie, die durch die Viskosität der Flüssigkeit und die Wärmeleitung dissipiert wird.“
[KAMMER, SCHWABE 1985, S. 101]

Setzt man die drei Effekte (Auftriebskraft, Viskosität und Wärmeleitung) ins Verhältnis, so erhält man die RAYLEIGH-Zahl Ra [KAMMER, SCHWABE 1985, S. 101]:

$$Ra = \frac{g \alpha \xi \rho}{\chi \eta} d^4$$

g : Gravitationskonstante
 α : thermischer Ausdehnungskoeffizient
 ξ : Temperaturgradient
 ρ : Dichte
 d : Dicke der Schicht
 η : Viskosität
 χ : Koeffizient der Wärmeleitfähigkeit

Mit der RAYLEIGH-Zahl kann das Verhalten des Systems gedeutet werden. Für den Fall, dass der Temperaturgradient Null ist, existiert keine Auftriebskraft und der Zustand ist stabil.

„Ist die RAYLEIGH-Zahl so groß, daß der Auftrieb alle dissipierenden Effekte übertrifft, kann das System seine Energie nur minimieren durch die Ausbildung einer konvektiven Strömung, die nun stabil ist. Unter dieser Bedingung werden im Ruhezustand alle Strömungen verstärkt, der Ruhezustand ist instabil, das System geht in den (stationären) Zustand der kon-

vektiven Strömung über. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es einen Zustand, in dem sich Auftriebskraft und dissipierende Kräfte im Gleichgewicht befinden. Diesem Zustand entspricht eine kritische RAYLEIGH-Zahl. Unterhalb des kritischen Wertes von Ra ist daher der strömungslose Zustand stabil, oberhalb des kritischen Wertes wird der Zustand der Ruhe instabil, es setzt die Konvektion ein.“ [KAMMER, SCHWABE 1985, S. 101]

Die Theorie zur Erklärung des Konvektionsverhaltens einer eingeschlossenen Flüssigkeit geht auf RAYLEIGH zurück, der seine grundlegenden Annahmen bereits 1916 äußerte. Die Erklärung des Konvektionsverhaltens für das BÉNARD-Phänomen stammt von MARANGONI und wird daher auch häufig als MARANGONI-Effekt bzw. BÉNARD-MARANGONI-Effekt bezeichnet.

Diese Bedeutung der Hydrodynamik und der Auftriebskräfte

„has application to atmospheric motion at both local and large-scale levels, to vertical ocean currents, and to motion of Earth’s liquid mantle. On a smaller scale, convective patterns are important in paint technology“.
[BORCKMANS et al. 1987]

4.3 Untersuchungen zur Bildung dissipativer räumlicher Strukturen

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der eigenen experimentellen Untersuchungen dargestellt. Dabei handelt es sich um Reaktionssysteme, in denen ein gasförmiges Edukt mit einem bereits gelösten Edukt zur Reaktion kommt. Der zur Reaktion zunächst notwendige Durchtritt durch die Phasengrenze erfordert daher eine offene Oberfläche. Aufgrund der Analogien der entstehenden Muster zum BÉNARD-Effekt und den Ergebnissen u.a. von AVNIR und KAGAN bei Untersuchungen an verwandten Reaktionssystemen erfolgt die Diskussion der Ursachen für die Strukturbildung im Anschluss an die Präsentation der einzelnen Experimente gesondert in Kap. 4.3.4. Die bei dem jeweiligen Versuch vorgenommene Auswertung enthält daher nur die für die spezielle Reaktion charakteristischen Deutungen.

Die Ergebnisse wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Stefan WÄHLER, Staatsexamenskandidat in der Arbeitsgruppe Didaktik der Chemie an der Universität Oldenburg, gewonnen [KUNZ, WÄHLER, DUCCI, OETKEN 2000].

4.3.1 Bildung dissipativer Strukturen verschiedener Indikatoren in Wasser

Versuch 4.1: Das *Neutralrot*-System

Geräte und Chemikalien

Redox-Indikator *Neutralrot*, Natriumdithionit-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$, Petrischale ($\varnothing = 9 \text{ cm}$), 25 mL Messzylinder, 50 mL Becherglas, Glasstab

Versuchsdurchführung

10 mg *Neutralrot* werden in 25 mL Wasser gelöst und mit 17 mL der Natriumdithionit-Lösung versetzt, gerührt und in eine Petrischale gegeben.

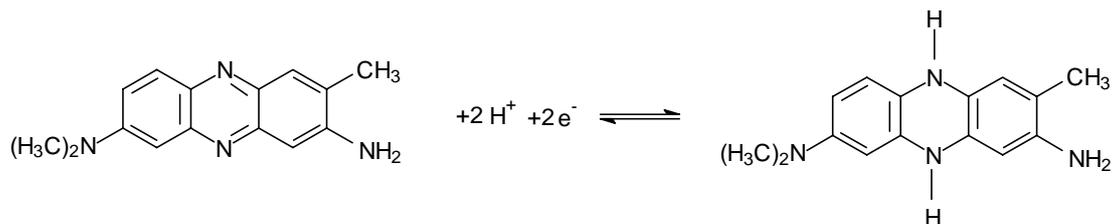
Versuchsbeobachtung

Mit Zugabe der Natriumdithionit-Lösung färbt sich die anfänglich rote *Neutralrot*-Lösung gelb-orange. Bereits nach wenigen Minuten bilden sich deutliche, stark voneinander abgegrenzte rote Strukturen, insbesondere Linien mit einigen Verknüpfungspunkten aus. Die Dynamik ist gering, so dass man die Muster als „stehende Strukturen“ wahrnimmt. Nach einiger Zeit können weitere voneinander abgegrenzte Zonen erkannt werden. Die intensiv rot gefärbten Farbstränge sind von hellroten Zonen umgeben und diese grenzen sich wiederum scharf von der orange-gelben Lösung ab, siehe Abb. 4.9.

Abb. 4.9: Das *Neutralrot*-System*Auswertung und Interpretation*

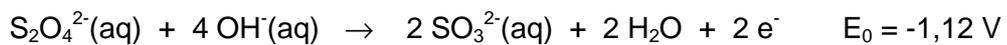
Die Natriumdithionit-Lösung reduziert den Farbstoff Neutralrot nach folgenden Teilreaktionen:

Reduktion des Neutralrots:

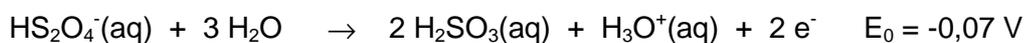


kurz: Indikator (ox) + e⁻ ⇌ Indikator (red) E₀ = -0,29 V

Die Oxidation des Dithionit-Ions in alkalischem Medium verläuft nach [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 518]:

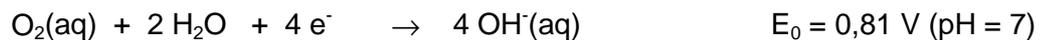
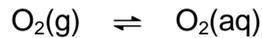


Eine saure dithionige Lösung reagiert dagegen schwächer reduzierend:



Im vorliegenden Fall wurde eine neutrale Lösung verwendet, die das erforderliche Redoxpotential zur Umfärbung des Indikators Neutralrot mit $E_0 = -0,29 \text{ V}$ ($\text{pH} = 7$) unterschreitet.

Nach dem Aussetzen der Lösung an der Luft erfolgt die Oxidation des Neutralrots durch den eindiffundierenden Sauerstoff. Dieser löst sich zunächst physikalisch in Wasser und ist danach in der Lage den Farbstoff zu oxidieren, da das Redoxpotential für $\text{pH} = 7$ bei $E_0 = 0,81 \text{ V}$ liegt:



Die ablaufenden chemischen Reaktionen erklären damit noch nicht die Ausbildung der Strukturen. Es müssen sich infolge der Reaktionen weitere Parameteränderungen (z.B. Dichte oder Oberflächenspannung) ergeben, die für die Erklärung der Strukturbildung genutzt werden können. Diese Diskussion erfolgt für alle hier vorgestellten Experimente zur räumlichen Musterbildung in Kapitel 4.3.4 gemeinsam.

Versuch 4.2: Das Methyleneblau-System

Geräte und Chemikalien

Redox-Indikator Methyleneblau, Natriumdithionit-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4) = 0,1 \text{ mol/L}$, Petrischale ($\varnothing = 9 \text{ cm}$), 25 mL Messzylinder, 50 mL Becherglas, Glasstab

Versuchsdurchführung

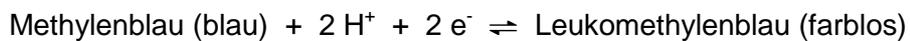
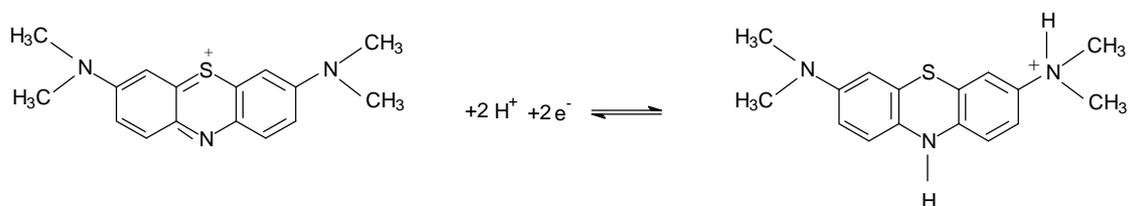
1,1 mg Methyleneblau werden in 25 mL Wasser gelöst und mit 3 mL der Natriumdithionit-Lösung versetzt, gerührt und in eine Petrischale gegossen.

Versuchsbeobachtung

Mit Zugabe der Natriumdithionit-Lösung entfärbt sich die anfänglich blaue *Methyleneblau*-Lösung. Nach wenigen Minuten bilden sich zunächst sehr feingliedrige Strukturen aus. Rührt man die Lösung um, so bildet sich ausgehend vom Rand der Petrischale ein blauer Ring, der ins Zentrum der Schale wandert. Dort kommt es dann zur Ausbildung weiterer Ringe, die sich untereinander vernetzen. Einzelne dunkelblaue Knotenpunkte treten deutlich hervor. Sie sind umgeben von hellblauen Zonen, welche sich wiederum deutlich von der farblosen Umgebung abgrenzen, siehe Abb. 4.10.

Abb. 4.10: Das *Methylenblau*-System*Auswertung und Interpretation*

Die Natriumdithionit-Lösung reduziert den Farbstoff Methylenblau nach folgender Teilreaktion:



Die weiteren Reaktionen wie die Oxidation des Dithionit-Ions, das Lösen von Sauerstoff und die Reduktion des Sauerstoffs verlaufen wie unter Vers. 4.1 beschrieben. Die Oxidation des Methylenblaus besteht in der Umkehrung der obigen Reduktionsreaktion.

Wie auch im Fall des Neutralrots erklären die ablaufenden chemischen Reaktionen auch hier nicht die Ausbildung der Strukturen. Die sich mit den Reaktionen ergebenden weiteren Parameteränderungen können für die Erklärung der Strukturbildung genutzt werden, siehe Kap. 4.3.4.

4.3.2 Bildung dissipativer Strukturen durch Indikatoren in Gegenwart verschiedener Gase (zusätzlich zur Luft)

Versuch 4.3: Das *Mischindikator*-System mit Chlorgasatmosphäre

Geräte und Chemikalien

Mischindikator Nr. 5 der Fa. MERCK (Nr. 106130, ethanolische Lösung von Methylrot und Methylenblau im Verhältnis 5:3), Ammoniak-Lösung, $c(\text{NH}_3) = 0,004 \text{ mol/L}$, dest. Wasser, Chlorgas, Petrischale ($\varnothing = 9 \text{ cm}$), 50 mL Messzylinder, 50 mL Becherglas, zwei 2 mL Pipetten, Glasstab, Kristallisierschale, transparente Folie

Versuchsdurchführung

Zu 30 mL dest. Wasser werden 2 mL Mischindikator und 2 mL der Ammoniak-Lösung gegeben und gerührt. Danach gießt man die Lösung in eine Petrischale, die sich in einer Kristallisierschale befindet. Die Kristallisierschale wird mit transparenter Folie abgedeckt und durch eine Öffnung mit Chlorgas gefüllt.

Versuchsbeobachtung

Mit Zugabe der Ammoniak-Lösung färbt sich die rote *Mischindikator*-Lösung grün. Es bilden sich beim Einleiten des Chlorgases schnell rote Strukturen aus, die sich in ihren Kernzonen rasch entfärben.



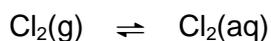
Abb. 4.11: Das *Mischindikator*-System in Chlorgasatmosphäre

Es resultiert ein Muster aus farblosen Strängen und Knoten, die von roter Lösung umgeben sind. Diese grenzt sich dann wieder scharf von den grünen Zonen ab, siehe Abb. 4.11. Nach wenigen Minuten ist die Lösung homogen entfärbt.

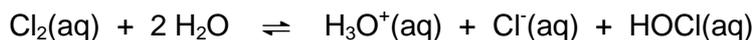
Auswertung und Interpretation

Die Farbe der leicht alkalischen Mischindikator-Lösung aus Methylenblau und Methylrot erscheint grün, da der pH-Wert oberhalb des Umschlagpunktes von 5,8 liegt. Die zunächst grüne Mischfarbe resultiert aus der blauen Farbe des Methylenblaus und der im Alkalischen gelben Farbe des Methylrots.

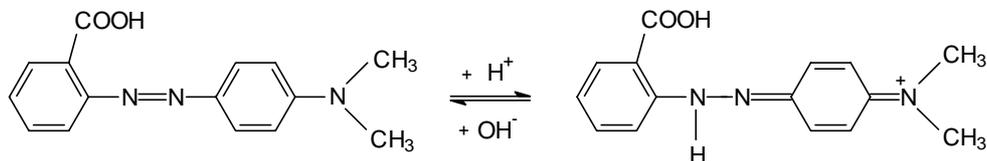
Das eindiffundierende Chlorgas wird physikalisch gelöst:



Anschließend erfolgt eine Disproportionierung des Chlors in Salzsäure und Hypochlorige Säure:



Die freigesetzten Oxonium-Ionen sind für den Farbwechsel von grün nach violett-rot verantwortlich, da der pH-Wert sinkt. Die Oxonium-Ionen protonieren das Methylrot, wodurch eine Rotfärbung resultiert, die in der Mischung mit Methylenblau violett ergibt:



Darüber hinaus beobachtet man die allmähliche Entfärbung der Lösung. Sie ist auf die Zerstörung der chromophoren Strukturen der verwendeten Farbstoffe durch das starke Oxidationsmittel Hypochlorige Säure zurückzuführen ($E_0(\text{HClO}/\text{Cl}) = +1,49 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 0$; bzw. $+0,88 \text{ V}$ bei $\text{pH} = 14$) [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 420].

Auch an dieser Stelle ergibt sich die Frage, weshalb die Umfärbung nicht homogen erfolgt. Die Diskussion zur Erläuterung der auftretenden Strukturbildung erfolgt in Kap. 4.3.4.

Versuch 4.4: Das Mischindikator-System mit Kohlenstoffdioxidatmosphäre

Geräte und Chemikalien

Analog Vers. 4.3, Kohlenstoffdioxid

Versuchsdurchführung

Die Indikator-Lösung wird wie in Vers. 4.3 beschrieben angesetzt und analog der Vorgehensweise in Vers. 4.3 in diesem Fall eine Kohlenstoffdioxidatmosphäre erzeugt.

Versuchsbeobachtung

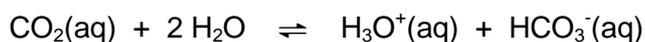
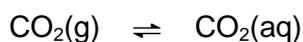
Mit Zugabe der Ammoniak-Lösung färbt sich die rote *Mischindikator*-Lösung grün. Es bilden sich beim Einleiten des Kohlenstoffdioxids schnell rote Strukturen aus. Diese vernetzen sich untereinander und bilden dabei rote Knotenpunkte aus, die wiederum von hellroten Zonen umgeben sind. Letztere grenzen sich ihrerseits von der grünen Lösung ab, siehe Abb. 4.12 und *Mischindikator-Film-CO2.mpg*.



Abb. 4.12: Das *Mischindikator*-System in Kohlenstoffdioxidatmosphäre

Auswertung und Interpretation

Zur Erklärung der anfänglichen Farbe der leicht alkalischen Mischindikator-Lösung siehe Vers. 4.3. Die einsetzende Umfärbung von grün nach rot lässt sich durch eindiffundierendes Kohlenstoffdioxid erklären. Dieses wird zunächst physikalisch gelöst und reagiert danach mit Wasser:



Die freigesetzten Oxonium-Ionen führen zu einem Abfall des pH-Wertes, so dass der Farbwechsel der Indikatormischung, insbesondere des Methylrots analog Vers. 4.3 eintritt. Die Deutung der auftretenden Strukturbildung erfolgt in Kapitel 4.3.4.

Versuch 4.5: Das *Mischindikator*-System mit Ammoniakatmosphäre

Geräte und Chemikalien

Analog Vers. 4.3, Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25\%$

Versuchsdurchführung

Die in einer Kohlenstoffdioxidatmosphäre homogen rot gefärbte *Mischindikator*-Lösung aus Vers. 4.4 wird durch das Einbringen eines mit Ammoniak getränkten Wattebausches einer Ammoniakatmosphäre ausgesetzt.

Versuchsbeobachtung

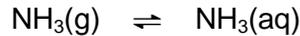
In der homogen rot gefärbten Lösung bilden sich in der Ammoniakatmosphäre grüne Strukturen, die sich schnell vernetzen. Der Vorgang verläuft auf die Farben bezogen invers zu der in Vers. 4.4 beschriebenen Strukturbildung unter Kohlenstoffdioxidatmosphäre, siehe Abb. 4.13 und *Mischindikator-Film-NH3.mpg*.



Abb. 4.13: Das *Mischindikator*-System in Ammoniakatmosphäre

Auswertung und Interpretation

Die in Vers. 4.4 vollständig homogen rot umgefärbte Mischindikator-Lösung vollzieht in einer Ammoniakatmosphäre den umgekehrten Farbverlauf. Eindiffundierendes Ammoniak reagiert nach seiner Lösung in Wasser zu Ammonium- und Hydroxid-Ionen.



Letztere führen dann zur Farbumkehr des Säure-Base-Indikators Methylrot. Das Zustandekommen der Strukturbildung wird in Kap. 4.3.4 diskutiert.

Versuch 4.6: Das *Phenolphthalein*-System mit Ammoniakatmosphäre*Geräte und Chemikalien*

Ethanolische Phenolphthalein-Lösung, (3,2 g in 100 mL Ethanol), Ammoniak-Lösung, $w(\text{NH}_3) = 25 \%$, Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$, sonst analog Vers. 4.3

Versuchsdurchführung

40 mL Wasser werden mit 0,4 mL der Phenolphthalein-Lösung und 2 mL der Schwefelsäure versetzt und gerührt. Danach gießt man die Lösung in eine Petrischale, die sich in einer Kristallisierschale befindet. Letztere wird mit transparenter Folie abgedeckt und durch das Einbringen eines mit Ammoniak getränkten Wattebausches eine Ammoniakatmosphäre erzeugt.

Versuchsbeobachtung

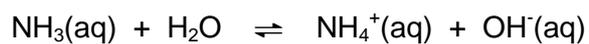
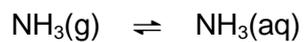
In der zunächst farblosen Phenolphthalein-Lösung bilden sich in der Ammoniakatmosphäre violette vernetzte Strukturen aus, die mit zunehmender Einwirkung von Ammoniak einer homogen violetten Färbung weichen, siehe Abb. 4.14. Diese stellt letztlich den Endzustand der Reaktion dar.



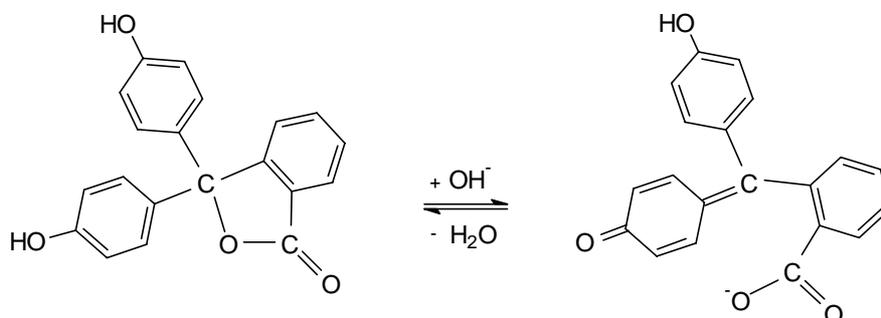
Abb. 4.14: Das *Phenolphthalein*-System in Ammoniakatmosphäre

Auswertung und Interpretation

Eindiffundierendes Ammoniak bildet nach seiner Reaktion mit Wasser Ammonium- und Hydroxid-Ionen:



Letztere führen dann zu einer Deprotonierung des Indikators Phenolphthalein, was den charakteristischen Farbumschlag von farblos nach violett nach sich zieht:



Zur Deutung des Zustandekommens der Strukturbildung siehe Kap. 4.3.4.

Versuch 4.7: Das *Kaliumiodid*-System mit Chlorgasatmosphäre*Geräte und Chemikalien*

Kaliumiodid-Lösung, $c(\text{KI}) = 1 \text{ mol/L}$, Chlorgas, sonst analog Vers. 4.3

Versuchsdurchführung

30 mL der Kaliumiodid-Lösung werden in eine Petrischale gefüllt, die in einer mit transparenter Folie abgedeckten Kristallisierschale steht. Durch langsames Einleiten wird eine Chlorgasatmosphäre erzeugt.

Versuchsbeobachtung

In der anfangs farblosen Kaliumiodid-Lösung bilden sich in der Chlorgasatmosphäre braune, zunächst punktförmige Strukturen aus, die später zu braunen Schlieren verwischen bis die Lösung homogen braun erscheint.

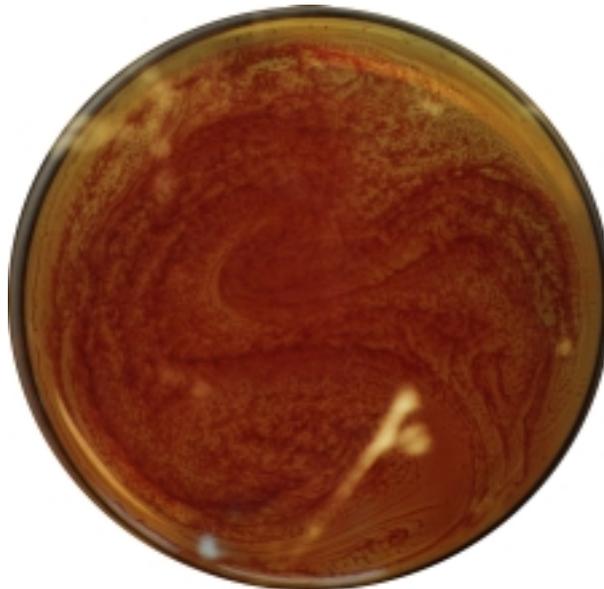
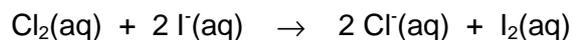


Abb. 4.15: Das *Iod*-System

Auswertung und Interpretation

Der Prozess wird durch das Lösen des Chlors in Wasser gestartet. Die Redoxreaktion des Chlors mit den Iodid-Ionen führt zur Braunfärbung:



Auch hier genügt die relativ einfache Reaktion nicht zur Deutung der Strukturbildung, es müssen weitere Prozesse ablaufen, die z.B. Veränderungen physikalischer Parameter nach sich ziehen, siehe dazu Kap. 4.3.4 .

4.3.3 Bildung dissipativer Strukturen verschiedener Indikatoren in Ethanol

Versuch 4.8: Das *Kakothelin*-System

Geräte und Chemikalien

Redox-Indikator *Kakothelin*, Hydroxyaceton, Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, Ethanol, $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96 \%$, Petrischale ($\varnothing = 9 \text{ cm}$) mit Deckel, zwei 1 mL Pipetten, 50 mL Becherglas, Glasstab

Versuchsdurchführung

24 mg *Kakothelin* werden im Becherglas in 40 mL Ethanol gelöst und mit 1 mL Hydroxyaceton sowie 0,5 mL Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, versetzt und gerührt. Danach gießt man die Lösung in eine Petrischale.

Versuchsbeobachtung

Bei der Zugabe der Natronlauge und des Hydroxyacetons färbt sich die anfänglich gelbe *Kakothelin*-Lösung blau-violett. Nach kurzer Zeit bilden sich auf der Oberfläche der Lösung gelbe, netzartige Strukturen aus, die in ständiger Bewegung sind. Die Strukturen sind anfangs sehr feingliedrig vernetzt und bewegen sich wellenartig über die Oberfläche, siehe Abb. 4.16 bzw. *Kakothelin-Film.mpg*.

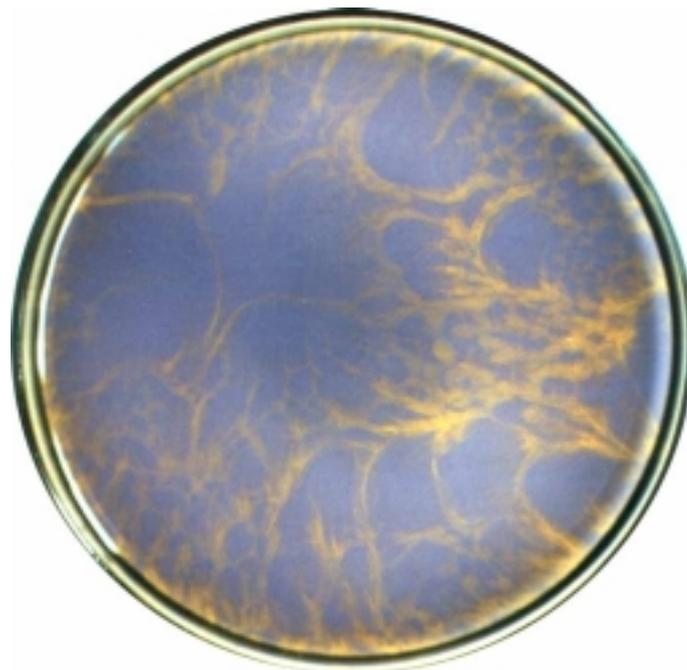


Abb. 4.16: Das *Kakothelin*-System

Deckt man die Petrischale ab, so verlangsamt sich die Bewegung auf der Oberfläche der Lösung und es bilden sich sehr engmaschige gelbe Netzstrukturen. Im Anfangsstadium der Reaktion kommt es gar zum vorübergehenden Verschwinden der gelben Zonen. Beseitigt man die Abdeckung wieder, so stellt sich die Strukturbildung erneut schnell ein, wobei in der Lösung zahlreiche gelbe Zentren erscheinen, die kurzfristig verschwommen wirken, deren Konturen sich aber sehr schnell verschärfen. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt der Anteil gelb gefärbter Lösungsanteile stetig zu und die violett-blauen Flächen werden immer kleiner, bis das Ende der Reaktion erreicht ist und der Gleichgewichtszustand durch eine homogene Gelbfärbung angezeigt wird.

Auswertung und Interpretation

Der elektronenliefernde Mechanismus in einer alkalischen Hydroxyaceton-Lösung verläuft nach MARTE und RYS [MARTE, RYS 1989] wie folgt:

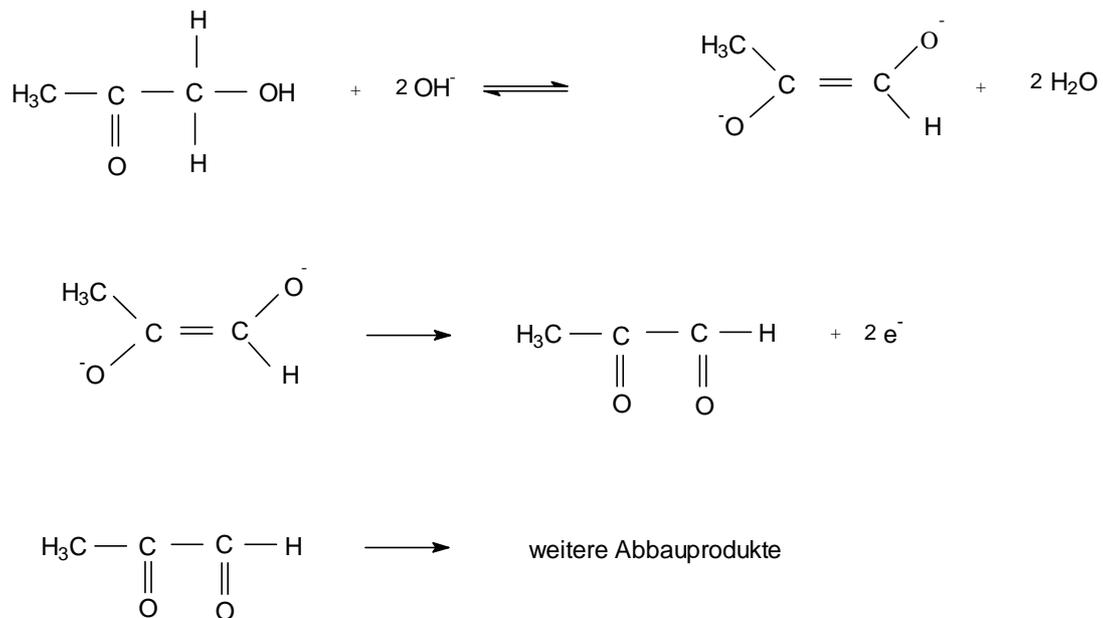
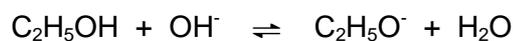


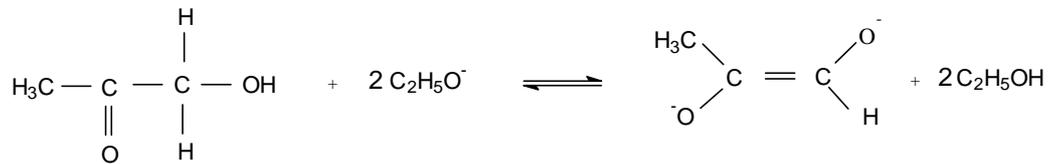
Abb. 4.17: Elektronenliefernde Reaktionen des Hydroxyacetons in alkalischer Lösung [MARTE, RYS 1989]

Für die Reduktion in ethanolischer Lösung muss der von MARTE und RYS vorgeschlagene Mechanismus verändert werden, da das Gleichgewicht von Hydroxid-Ionen in Ethanol



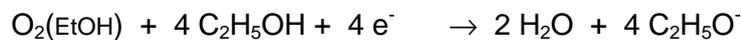
unter den gegebenen Bedingungen fast vollständig auf der Seite der Ethanolat-Ionen und Wasser liegt [FLINT, JANSEN 1989]. Es ist daher anzunehmen, dass die Ethanolat-

Ionen im ersten Reaktionsschritt für die Abspaltung der Protonen von der Hydroxylgruppe verantwortlich sind.



Durch die Elektronen wird der Indikator Kakothelin reduziert, was durch den charakteristischen Farbwechsel gelb nach blau-violett angezeigt wird.

Der eindiffundierende Sauerstoff oxidiert den Farbstoff in der oberflächennahen ethanolischen Lösung:



Die Diskussion zur Erklärung der auftretenden Strukturbildung erfolgt in Kapitel 4.3.4.

Versuch 4.9: Das *Methylenblau*-System

Geräte und Chemikalien

Redox-Indikator Methylenblau, sonst analog Vers. 4.8

Versuchsdurchführung

25 mg Methylenblau werden in 40 mL Ethanol gelöst und mit 1 mL Hydroxyaceton sowie 1 mL Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, versetzt und gerührt. Danach gießt man die Lösung in eine Petrischale.

Versuchsbeobachtung

Mit Zugabe der Natronlauge und des Hydroxyacetons entfärbt sich die anfänglich blaue *Methylenblau*-Lösung. Es bilden sich dann unter dem Einfluss des Sauerstoffs auf der Oberfläche der Lösung strömende blaue, netzartige Strukturen. Die zunächst hellblauen Schlieren überqueren die Oberfläche der Lösung und laufen in Blauen Strängen und Knotenpunkten zusammen, siehe Abb. 4.18 und *Methylenblau-Film1.mpg*.

Bei Abdeckung der Petrischale verlangsamt sich die Bewegung auf der Lösungsoberfläche. Beseitigt man die Abdeckung wieder, so stellt sich die Strukturbildung erneut schnell ein, wobei in der Lösung zahlreiche blaue Zentren erscheinen, die kurzfristig verschwommen wirken, deren Konturen sich aber sehr schnell verschärfen, siehe

Methylenblau-Film2.mpg. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt der Anteil farbloser Lösungsanteile stetig ab und die blauen Zonen werden immer größer bis der Gleichgewichtszustand der Reaktion erreicht ist, der durch eine homogene Blaufärbung sichtbar wird.

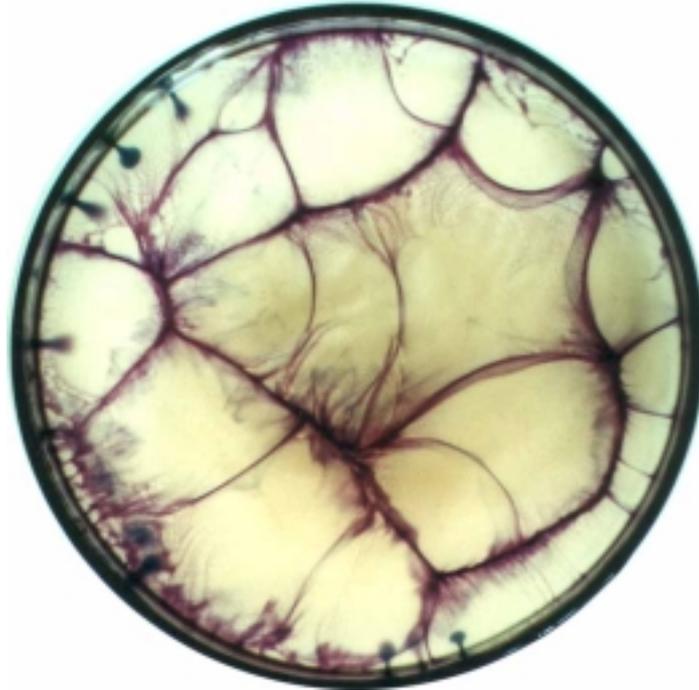


Abb. 4.18: Das *Methylenblau*-System

Auswertung und Interpretation

Das eingesetzte Hydroxyaceton reagiert als Reduktionsmittel wie in Vers. 4.8 beschrieben. Dabei wird Methylenblau in Leukomethylenblau überführt und die Rückoxidation des Indikators erfolgt entsprechend der in Vers. 4.7 beschriebenen Reaktion mit Sauerstoff.

Für die Diskussion zur Musterbildung wird auf Kap. 4.3.4 verwiesen.

Versuch 4.10: Das Safranin-System

Geräte und Chemikalien

Redox-Indikator Safranin O, sonst analog Vers. 4.7

Versuchsdurchführung

25 mg Safranin werden in 40 mL Ethanol gelöst und mit 2 mL Hydroxyaceton sowie 4 mL Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, versetzt und gerührt. Danach gießt man die Lösung in eine Petrischale.

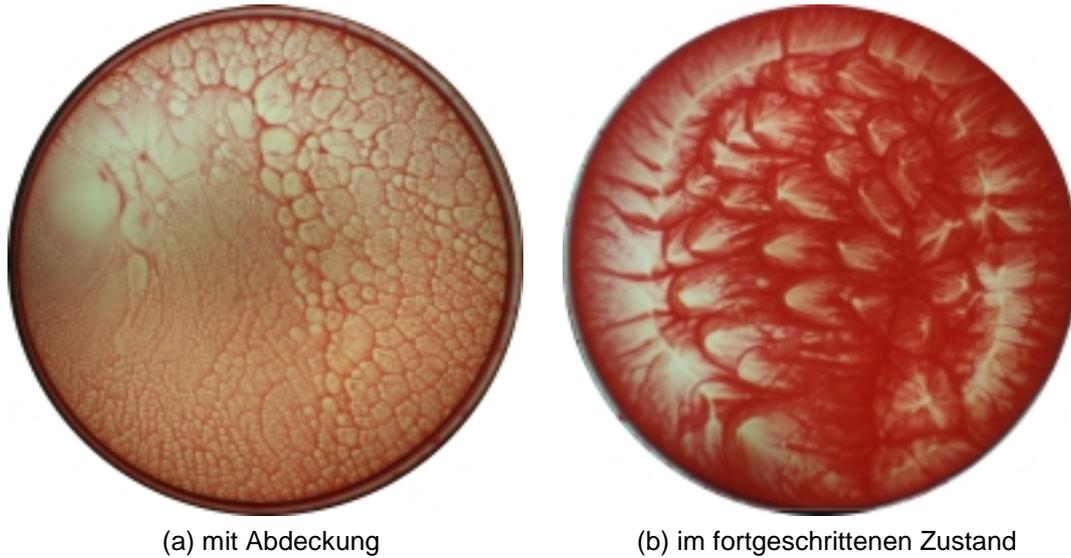
Versuchsbeobachtung

Mit Zugabe der Natronlauge und des Hydroxyacetons entfärbt sich die anfänglich rote *Safranin*-Lösung. Direkt nach dem Umfüllen der Lösung in die Petrischale beginnt die Ausbildung roter netz- und aderartiger Strukturen, die mit hoher Dynamik auf der Oberfläche strömen. Aus dem Inneren kommende farblose Lösung färbt sich beim Kontakt mit der Oberfläche rot und sammelt sich in roten Zentren, die aus Knotenpunkten und Strängen bestehen, um dort wieder ins Lösungsinnere abzusinken, siehe Abb. 4.19 und *Safranin-Film1.mpg*.

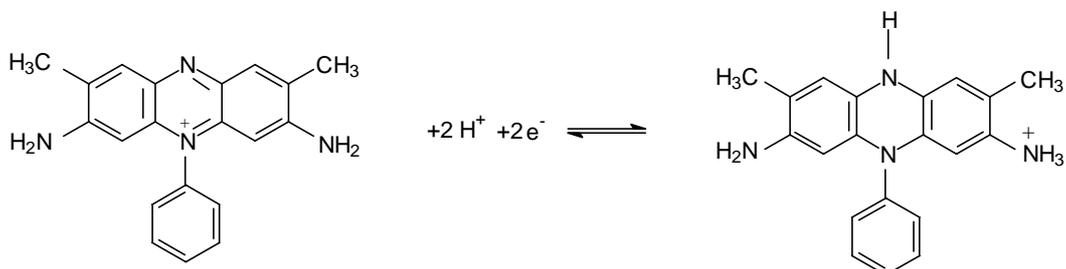


Abb. 4.19: Das *Safranin*-System

Bei Abdeckung der Petrischale verlangsamt sich das Strömungsverhalten auf der Lösungsoberfläche. Die Netzstrukturen werden engmaschiger und filigraner, siehe Abb. 4.20(a) und *Safranin-Film2.mpg*. Beseitigt man die Abdeckung wieder, so stellt sich die Strukturbildung erneut schnell ein, wobei in der Lösung zahlreiche rote Zentren erscheinen, die kurzfristig verschwommen wirken, deren Konturen sich aber sehr schnell verschärfen. Mit zunehmender Reaktionsdauer nimmt der Anteil farbloser Lösungsanteile stetig ab und die roten Zonen werden immer flächendeckender bis die durchgehende Rotfärbung den Gleichgewichtszustand der Reaktion anzeigt, siehe Abb. 4.20(b). Zwei Makroaufnahmen sind in *Safranin-Film3.mpg* sowie *Safranin-Film4.mpg* zu sehen.

Abb. 4.20: Das *Saranin*-System*Auswertung und Interpretation*

Das eingesetzte Hydroxyaceton reagiert als Reduktionsmittel wie in Vers. 4.7 beschrieben, wodurch der Indikator Safranin zunächst reduziert wird:



Anschließend setzt die zu beobachtende Rückoxidation des Indikators an der Luft ein. Der Sauerstoff wird dabei analog der in Vers. 4.7 beschriebenen Teilreaktion reduziert. Für die Diskussion der möglichen Prozesse, die die auftretenden Strukturbildungen erklären, sei auf Kap. 4.3.4. verwiesen.

4.3.4 Diskussion der Mechanismen zur Ausbildung der dissipativen räumlichen Strukturen

In den vorangegangenen Kapiteln 4.3.1 bis 4.3.3 wurden drei Gruppen von Experimenten mit räumlicher Strukturbildung präsentiert:

- Gruppe 1: Musterbildung in wässriger Lösung unter dem Einfluss von Sauerstoff.
- Gruppe 2: Musterbildung in wässriger Lösung unter dem Einfluss der Gase Ammoniak, Chlor oder Kohlenstoffdioxid.
- Gruppe 3: Musterbildung in ethanolischer Lösung unter dem Einfluss von Sauerstoff.

Bei den ablaufenden Reaktionen in den wässrigen Systemen der Gruppen 1 und 2 mit Sauerstoff und bei der Reaktion im *Kaliumiodid*-System handelt es sich um Redoxreaktionen. In den übrigen Fällen mit den anderen Gasen liegen Säure-Base-Reaktionen vor. Bei der dritten Gruppe der räumlichen Strukturbildungen, die in ethanolischer Indikator-Lösung unter Beteiligung von Sauerstoff entstehen, finden ebenfalls wieder Redoxreaktionen statt.

Betrachtet man nun die einzelnen entstehenden Muster, so kann man sie aufgrund ihrer äußeren Erscheinung und Dynamik in zwei Kategorien einteilen:

Kategorie 1: Muster, die in wässriger Lösung entstehenden, faserartiges Aussehen haben und von geringer Dynamik geprägt sind.

Beachtlich ist dabei, dass dies möglich ist, obwohl es sich – wie erwähnt – um unterschiedliche Arten von chemischen Reaktionen handelt.

Kategorie 2: Muster, die in ethanolischer Lösung entstehen und ein netz- und aderartiges Aussehen, gepaart mit hoher Strömungsdynamik, zeigen.

Die zweite Kategorie von Strukturbildungen besteht aus den alkoholischen Systemen (Gruppe 3), die sich durch ihre starke Strömungsdynamik deutlich von den wässrigen Systemen abheben.

Im Folgenden werden zunächst bereits in der Literatur diskutierte Mechanismen vorgestellt, die als Grundlage für die Deutungen der eigenen experimentellen Beobachtungen dienen.

Strukturbildung an der Phasengrenze Gas-Flüssigkeit

In der Literatur werden dissipative räumliche Strukturbildungen an der Phasengrenze Gas-Flüssigkeit erstmals 1983 zeitgleich von zwei Arbeitsgruppen beschrieben:

KAGAN und AVNIR berichten von Strukturbildungen in wässrigen Systemen, die durch Komplexierung, Oxidation, aromatische Substitution oder Säure-Base-Reaktion ausgelöst werden. Sie schließen daraus, dass die Art der Reaktion für die Strukturbildung sekundär ist. Sie dient nur der Konzentrationserhöhung an der Phasengrenzfläche. Ein deutlicher Hinweis auf eine Konzentrationserhöhung an der Grenzfläche mit anschließender Strukturbildung resultiert aus der Beobachtung, dass man im Anfangsstadium eine homogene Umfärbung feststellt, bevor sich dann die Strukturen ergeben. [KAGAN, AVNIR 1983]

WEIßENBORN und BAUSCH berichten von Entfärbungsreaktionen, wie z.B. Methylenblau oder Thionin, in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Glykol, Glycerin oder Ascorbinsäure mit Hilfe einer starken Lichtquelle. Nach Abschaltung der Beleuchtung beobachten sie während der Oxidation der Farbstoffe eine räumliche Strukturbildung an der Phasengrenzfläche Gas-Flüssigkeit. Diese erklären sie durch die Anreicherung des durch eindiffundierenden Sauerstoff oxidierten Farbstoffs an der Lösungsoberfläche, wodurch eine hydrodynamisch instabile Situation entsteht, denn die oxidierte Form des Indikators verleiht nach Aussage von WEIßENBORN und BAUSCH der Lösung eine höhere Oberflächenspannung als die reduzierte, so dass

„Fluktuationen zu makroskopischen Strömungen und Konzentrationsgradienten verstärkt werden (Marangoni-Effekt)“ [WEIßENBORN, BAUSCH 1983].

Einen Beleg für diese Theorie sehen sie in der Tatsache, dass sich eine nur einen kleinen Bereich der Flüssigkeit bedeckende Siliconölschicht in ihrer Ausdehnung verändert, je nach Oxidationszustand des Farbstoffs. Außerdem treten bei partieller Belichtung der Lösung Strömungen tangential zur Oberfläche auf, die von den entfärbten Bereichen zu den unbelichteten Bereichen hin gerichtet sind. Einflüsse durch Strömungen in der Lösung oder im angrenzenden Luftraum werden ausdrücklich vermieden. Ihre Erklärung beziehen sie auch auf Strukturbildungen ohne Lichteinfluss wie z.B. bei der Reaktion von alkalischer Hydrochinon-Lösung mit Luftsauerstoff. [WEIßENBORN, BAUSCH 1983]

Einwände gegen die auf einem Gradienten der Oberflächenspannung beruhende Erklärung stellen die Strukturbildungen in flüssigen Systemen, die durch Membrane getrennt sind [AVNIR, KAGAN 1984], und Musterbildungen bei lichtinduzierten Reaktionen [MÖCKEL 1977; KAGAN, LEVI, AVNIR 1982], bei denen sich die Lösung zwischen zwei Glasplatten befindet, dar. Denn in beiden Fällen tritt Strukturbildung ohne das Vorhandensein freier Oberflächen auf.

Daher deuten AVNIR und KAGAN das Auftreten dissipativer Strukturen durch die Entstehung von Dichtegradienten. Dies wird Anhand des folgenden Schemas erläutert:

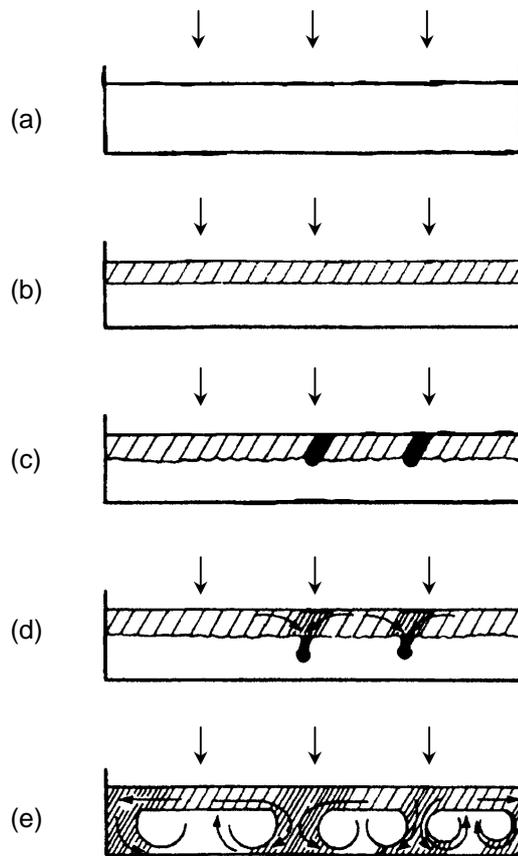


Abb. 4.21: Verlauf der Strukturbildung; zur Erläuterung siehe Text [aus: AVNIR, KAGAN 1984]

Der Zustand in Abb. 4.21(a) zeigt die Verhältnisse vor dem Reaktionsstart, nach ihrer Ansicht unabhängig von der Art der Reaktion (Photolytische-, Gas-Flüssig- oder Flüssig-Flüssig-Reaktion). Die Lösung ist homogen und in Ruhe.

Die Abb. 4.21(b) zeigt den Reaktionsbeginn über der gesamten Oberfläche. Nach ca. 1 min treten Linien hoher Konzentration auf, was in Abb. 4.21(c) durch dunkle Färbungen veranschaulicht ist. Das Produkt sinkt an diesen Stellen hoher Konzentration in das Lösungsinnere ab, siehe Abb. 4.21(d). Für den Fall, dass sich die Grenzfläche am Boden befindet, steigt das Produkt auf. Bei relativ geringer Lösungstiefe (ca. 15 mm) führen die absinkenden Produkte eine hydrodynamische Rollenbewegung aus, siehe Abb. 4.21(e). In manchen Fällen wird die Lösung dadurch anschließend wieder homogen. [AVNIR, KAGAN 1984]

Die Untersuchung zur Ausbildung dissipativer Strukturen bei der Photoreduktion von Eisen(III)-Ionen in Gegenwart von Oxalsäure ohne freie Oberfläche liefert für AVNIR, KAGAN und ROSS den Beleg, dass Strukturbildung durchweg als Folge der Bildung von Dichte-Instabilitäten resultiert. Sie zeigen, dass die Musterbildung ab einer bestimmten (kritischen) Konzentration der reduzierten Spezies in der Reaktionszone einsetzt. Damit weisen sie erstmals einen Bifurkationspunkt für eine Produkt-Konzentration bei räumlicher Strukturbildung nach.

Daher gliedern sie die Erklärung für dissipative Musterbildung in zwei Theorien:

1. In die BÉNARD-RAYLEIGH-Instabilität, bei der eine dichtere Produktschicht auf einer weniger dichten Lösungsschicht gebildet wird.
2. In einen „*double-diffusion*“ Prozess, in dem trotz des Umstandes, dass die Produktschicht zu Beginn eine geringere Dichte aufweist als das Lösungsinere, z.B. bei statisch stabilen Dichteverhältnisse, kommt es aufgrund entstehender Differenzen in den Diffusionseigenschaften der verschiedenen Komponenten dazu, dass sich lokal stabile Gradienten umkehren.

Die Photoreduktion von Eisen(III)-Ionen zählen sie zur zweiten Kategorie. [AVNIR, KAGAN, ROSS 1987]

Räumliche Strukturbildungen können entweder photochemisch oder durch Absorption eines Reaktionspartners an der Oberfläche entstehen. In allen Fällen entsteht eine dünne Schicht, angereichert mit den Produkten in der Nähe der Grenzschicht, die dann zu inhomogenen Bereichen zerfällt. Zweifelsfrei handelt es sich um konvektive Bewegungen, da die Musterbildung ausbleibt, wenn die Konvektion z.B. in einem Gel-Medium verhindert wird [BORCKMANS et al. 1987]. Strittig ist aber, ob es eine einheitliche Erklärung für alle Systeme gibt: Denn die ablaufenden chemischen Reaktionen verändern aufgrund der charakteristischen Eigenschaften ihrer Produkte jeweils andere Parameter wie z.B. die Dichte, die Diffusionsgeschwindigkeit oder der Oberflächenspannung unterschiedlich stark. [BOWERS, SOLTZBERG 1989]

BORCKMANS, DEWEL, WALGRAEF und KATAYAMA schlagen vor, die Theorie vom jeweiligen System abhängig zu machen, da naturgemäß jede Reaktion einen anderen der oben genannten physikalischen Parameter stärker verändert als eine andere Reaktion. Insbesondere ist es von Bedeutung, ob die Reaktion mit freier Oberfläche oder zwischen zwei begrenzenden (Glas-)Platten erfolgt. [BORCKMANS, DEWEL, WALGRAEF, KATAYAMA 1987]

Diese Einschätzung teilen, wie erwähnt, auch BOWERS und SOLTZBERG. Sie setzen eine wässrige, leicht alkalische Indikator-Lösung, z.B. Bromkresolgrün, einer Chlorwasserstoffgasatmosphäre aus. Dabei beobachten sie nach kurzer Zeit eine Strukturbildung auf der Oberfläche und keine homogene Indikatorumfärbung.

Das Verhalten erklären sie durch die Chlorwasserstoffabsorption, die bewirkt, dass eine Oberflächenschicht mit größerer Dichte und höherer Acidität als im Flüssigkeitsinneren entsteht. Da sich ein solcher Zustand höherer Dichte an der Oberfläche nicht im Gleichgewicht befindet, setzt ab einem bestimmten Punkt das selbstorganisierende Verhalten zur Regulierung des Ungleichgewichts ein. Es entstehen die beobachtbaren Rollenbewegungen ins Lösungsinere hinein, vgl. die Abb. 4.21 nach AVNIR und KAGAN. [BOWERS, SOLTZBERG 1989]

Die Theorie von WEIßENBORN und BAUSCH für ihre Musterbildungen infolge einer Oberflächenspannungsänderung wird damit aber nicht widerlegt, sondern im Gegenteil noch

gestützt, da der physikalische Parameter Oberflächenspannung bei ihren Reaktionen einen deutlich größeren Einfluss hat als bei den oben genannten Säure-Base-Reaktionen, der Gradient der Oberflächenspannungsänderung dominiert die Strukturbildung gegenüber dem Dichtegradienten.

Festzuhalten bleibt daher, dass zwar eine äußerlich ähnliche Erscheinung auftritt, jedoch die Erklärung wieder explizit für jede einzelne Reaktion gegeben werden muss.

Vor dem Hintergrund der in der Literatur diskutierten Mechanismen können die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen wie folgt interpretiert werden:

Strukturbildungen in wässrigen Systemen – Kategorie 1 (vgl. Vers. 4.1 bis 4.7)

Während die wässrigen Systeme stationäre Strukturen ausbilden, zeichnen sich die in ethanolischer Lösung durch eine bemerkenswerte Dynamik aus. Aufgrund der Tatsache, dass es sich um verschiedene Arten von Reaktionen handelt (Säure-Base-Reaktionen bei den Versuchen mit dem Mischindikator oder Phenolphthalein bzw. Redoxreaktionen bei der Oxidation von Neutralrot, Methylenblau oder Kaliumiodid), kann mit BORCKMANS et al. geschlossen werden, dass die chemische Reaktion grundsätzlich notwendig, aber die Art nur von untergeordneter Bedeutung für die Musterbildung ist.

Durch die geringe Dynamik in den wässrigen Systemen kann man davon ausgehen, dass die treibenden Kräfte (Gradienten) relativ schwach ausgeprägt sind. D.h. die unterschiedlichen Zustände der verwendeten Indikatoren bzw. die bei den Reaktionen freiwerdende Wärme ziehen keine großen Änderungen der Oberflächenspannung nach sich. Dies bedeutet, dass auf Basis der BÉNARD-MARANGONI-Theorie kein im Bezug zur dissipierenden Kraft, der Viskosität des Wassers, großer treibender Gradient aufgebaut wird.

Darum scheint die Ausbildung der konvektiven Bewegung des Schlierenmusters vorrangig die Folge von entstehenden *Dichtegradienten* zu sein, ohne große Beteiligung eines Gradienten in der Oberflächenspannung, wodurch eine durch Fluktuationen hervorgerufene Musterbildung nach dem von AVNIR und KAGAN beschriebenen Mechanismus gegeben ist, siehe Abb. 4.21.

Strukturbildung in ethanolischen Systemen – Kategorie 2 (vgl. Vers. 4.8 bis 4.10)

Den Ausgangspunkt für die Deutung der Strukturbildungen in den Systemen dieser Kategorie stellt die einsetzende Oxidation der Indikator-Lösung durch eindiffundierenden Sauerstoff dar. Die entstehende mikroskopisch dünne Grenzflächenbedeckung mit

oxidierte Indikator-Lösung wird durch unvermeidbare äußere Luftströmungen gestört, so dass sie als äußerst kurzlebig anzunehmen ist, siehe Abb. 4.22(a).

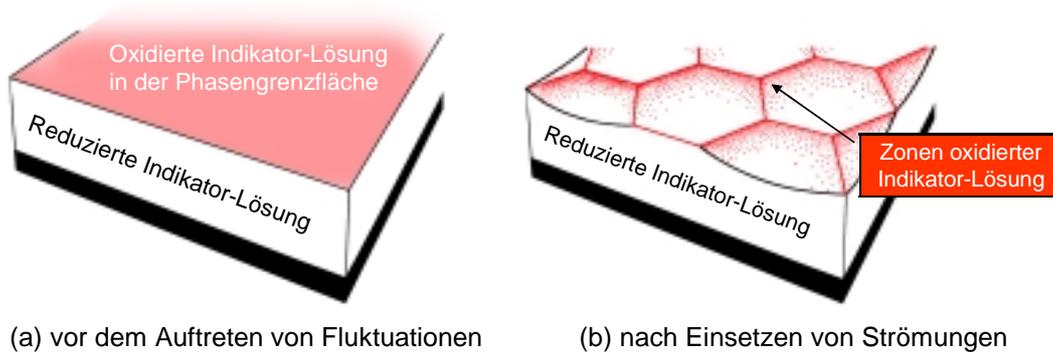
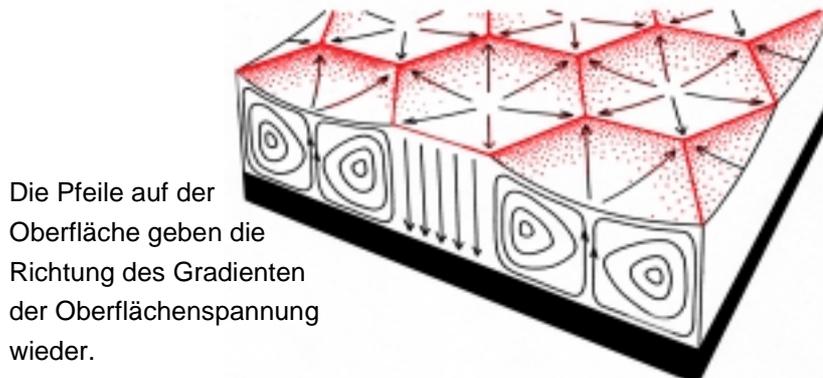


Abb. 4.22: Darstellung der Indikator-Lösung an der Phasengrenzfläche
[verändert nach: VELARDE, NORMAND 1980]

Durch den Einfluss der zufälligen Fluktuationen wird eine Strömung auf der Oberfläche initiiert, die auf die Ausbildung von Gradienten in der Oberflächenspannung zurückzuführen ist und daher dauerhaft bestehen bleibt. Die Bildung des Oberflächenspannungsgradienten kann auf zwei Aspekte zurückgeführt werden:

Es besteht die Annahme, dass einerseits die oxidierte Form des Indikators der Lösung eine höhere Oberflächenspannung verleiht als die reduzierte. Andererseits zeigen kalorische Messungen bei der Oxidation des Safranins bzw. Kakothelins, dass es sich um exotherme Reaktionen handelt. Im Fall der Safranin-Oxidation in einem Becherglas beim Durchleiten von Sauerstoff steigt die Temperatur auf bis zu 40 °C an. Die Freisetzung der Reaktionswärme bei der Oxidation des Indikators führt zur Verstärkung des Oberflächenspannungsgradienten, da die Oberflächenspannung temperaturabhängig ist. Die Verstärkung beruht wie beim BÉNARD-MARANGONI-Effekt darauf, dass die Bewegung von wärmeren Bereichen mit relativ geringerer Oberflächenspannung zu kälteren Zonen mit relativ höherer Oberflächenspannung gerichtet ist. Somit erklärt sich das beobachtbare Auseinanderspreiten der sich verfärbenden Bereiche auf der Oberfläche, siehe Abb. 4.23.



Die Pfeile auf der Oberfläche geben die Richtung des Gradienten der Oberflächenspannung wieder.

Abb. 4.23: Darstellung der Indikator-Lösung an der Phasengrenzfläche mit den durch Strömungsbewegungen gebildeten Konvektionszellen
[verändert nach: VELARDE, NORMAND 1980]

Durch den Gradienten der Oberflächenspannung und initiiert durch Fluktuationen, kommt es zu Strömungen auf der Oberfläche. Damit gelangen auch ständig Volumenelemente mit reduziertem Indikator in den Oberflächenbereich und können durch eindiffundierenden Sauerstoff oxidiert werden. Dieses Aufsteigen von Lösung aus dem Inneren und die Bewegung an der Oberfläche führt auch zum Absinken von Lösung mit oxidiertem Indikator und es resultieren Konvektionsbewegungen, die den beim BÉNARD-Effekt auftretenden Konvektionswalzen ähnlich sind. Die folgende Abb. 4.24 zeigt die Analogie des Phänomens zu den BÉNARD-Strukturen im direkten Vergleich sehr deutlich.

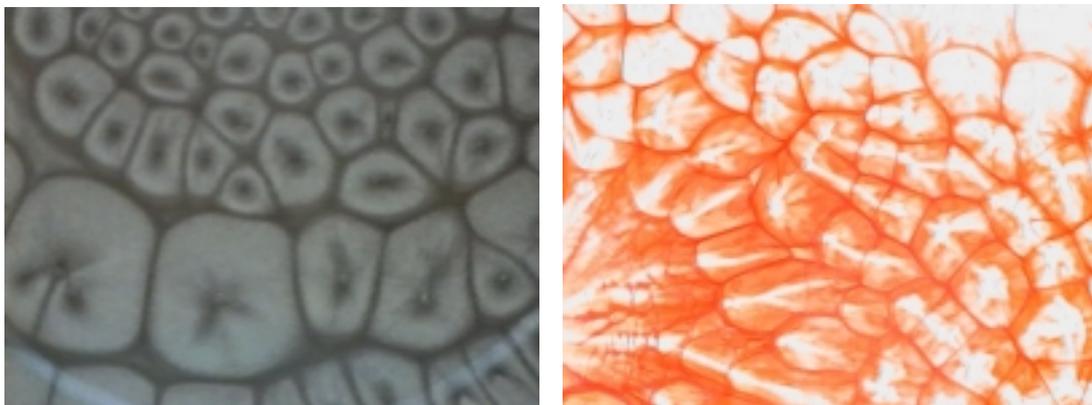


Abb. 4.24: Gegenüberstellung von BÉNARD-Konvektionszellen und Zellstrukturen im *Safranin*-System

Beim BÉNARD-Effekt wird der Gradient der Oberflächenspannung durch eine *Temperaturdifferenz* hervorgerufen. In den diskutierten alkoholischen chemischen Systemen kann sich die Oberflächenspannung infolge der *Redoxzustandsänderung* des Indikators sowie der lokalen *Temperaturerhöhung* verändern. Eine Entscheidung, welcher Anteil dominiert, ist mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich.

Die Ausbildung eines Dichtegradienten aufgrund der Anreicherung der Reaktionsprodukte im Oberflächenbereich nach der Theorie von AVNIR und KAGAN für die wässrigen Systeme kann hier nicht ausgeschlossen werden. Der Dichtegradient würde jedoch auch hier verstärkend in die gleiche Richtung wirken. Allerdings weist die starke Strömung auf der Oberfläche eher auf eine untergeordnete Rolle hin.

Abschließende Bemerkung zur dissipativen räumlichen Musterbildung

Durch das Lösen von Gasen in einer Flüssigkeit mit anschließender chemischer Reaktion ist für die Systementropie eine deutliche Abnahme zu erwarten, weil die Freiheitsgrade gasförmiger Moleküle im Vergleich zu den der gelösten Produkte verringern.

Die Musterbildung, interpretiert als Zustand höherer Ordnung, kann somit durch den Verlust an Freiheitsgraden infolge der Lösung und anschließenden gerichteten Bewegung der Teilchen entlang des Gradienten beschrieben werden. Die grundsätzliche Entstehung solcher dissipativer Strukturen ist durch den Entropieexport in die Umgebung gezeigt worden.

Die Nichtlinearität in den Mechanismen besteht in der Wechselwirkung zwischen den Temperaturabhängigkeiten der Oberflächenspannung bzw. der Reaktionskinetik zur Nachlieferung von Produkten und der Viskosität der Lösung, so dass sich hier eine bestimmte konstante Strömungsgeschwindigkeit einregelt, die durch äußere Einflüsse ihre jeweilige Form und Richtung erhält. Somit ist die grundsätzliche Bewegung erklärt, die konkrete eintretende Bewegung ist nicht vorhersagbar.

An dieser Stelle wird das PRIGOGINESche Konzept „*Ordnung durch Fluktuation*“ sehr anschaulich, vgl. Kap. 2.

Die eingangs angesprochene Dissonanz der strukturbildenden Prozesse bezüglich des 2. Hauptsatzes wird nicht zuletzt durch die entstehenden reizvollen und ästhetischen Muster ausgelöst, die den Betrachter in ihren Bann ziehen. Ein Beleg für diese Einschätzung im Bezug auf die Ästhetik, die insbesondere räumliche Strukturbildungen ausstrahlen, kann in der jüngst beschriebenen Arbeit des Künstlers V. STÜRZBECHER gesehen werden. Er gestaltet seine Bilder nicht mit dem Pinsel, sondern nutzt eben solche nichtlineare chemische und physikalische Prozesse, wie sie in diesem Kapitel beschrieben worden sind. Seine Kunstwerke kreieren sich eigenständig durch Selbstorganisation, seien es Konvektionsströme, Änderungen der Oberflächenspannung oder oszillierende chemische Wellen [STÜRZBECHER 2001]. Daher weisen seine Kunstwerke große strukturelle Ähnlichkeit zu den vorgestellten Musterbildungen auf.

5. CHAOTISCHE VERHALTENSWEISEN IN CHEMISCHEN SYSTEMEN

*„Determiniertheit bedeutet nicht immer Vorhersagbarkeit,
falls nichtlineare Zusammenhänge gelten,
und die gelten höchstens im Schulbuch nicht.“*

GERTHSEN und VOGEL
[GERTHSEN, VOGEL 1993, S. 826]

5.1 Einführung

In den Kapiteln 3 und 4 sind Beispiele für das Verhaltensrepertoire chemischer Reaktionssysteme wie die Ausbildung räumlicher Muster und periodischer Zeitserien vorgestellt worden. Augenfällig ist dabei häufig die Regelmäßigkeit, Periodizität oder Ordnung in den Strukturen.

Nachfolgend werden Systeme vorgestellt, die bei erster Betrachtung scheinbar mindestens gestörte oder keinerlei Ordnung bzw. Periodizität offenbaren. Die Frage, ob es sich im System um zufälliges (stochastisches) oder aber dennoch um determiniertes Verhalten handelt, kann nur mittels geeigneter Analysemethoden entschieden werden. Daher werden zunächst in Kap. 5.2 einige bekannte Beispiele determiniert-chaotischen Verhaltens stochastischem gegenübergestellt und klassifiziert. Diese durch die Mathematik entwickelten Grundlagen zur Beschreibung und Analyse chaotischen Verhaltens stellen die entscheidenden Grundbausteine zur Suche nach Modellsystemen dar, die solches Verhalten real aufweisen.

Untersuchungen von RUSTICI et al. zu *aperiodischem* Verhalten in der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion haben die Hoffnung geschürt, diese Verhaltensweisen unter geeigneten Versuchsbedingungen auch experimentell in den Chemieunterricht einbinden zu können. Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen zu diesem Vorhaben werden in Kap. 5.3 dargestellt und diskutiert.

5.2 Theoretische Grundlagen zur Chaos-Analyse

Im allgemeinen Sprachgebrauch wird das Wort „Chaos“ zur Umschreibung von Unordnung und Durcheinander benutzt. Es stammt aus dem Griechischen und bedeutet etwa „gestaltlose Urmasse“. Der heutige Sinn des Wortes wurde vor allem durch den römischen Dichter OVID (43 v. Chr. – 17 oder 18 n. Chr.) geprägt,

„der Chaos als die originäre, rohe und formlose Masse, in der ausschließlich Unordnung und Konfusion besteht“ [LOISTL, BETZ 1996, S. 36]

bezeichnete.

Im Laufe des 20. Jahrhunderts ist erkannt worden, dass viele Systeme, die sich auf den ersten Blick strukturlos und scheinbar zufällig verhalten, also im herkömmlichen Sinne „chaotisch“ sind, bei genauerer Betrachtung doch einer festen Gesetzmäßigkeit unterliegen. Bekannte Beispiele für solche Systeme reichen vom Wetter und allgemein dem Klima, über Strömungsturbulenzen bis hin zu Formen von Erregungsmustern im Gehirn, Kammerflimmern des Herzens und der Populationsdynamik mancher Organismen. Die Erforschung dieser Systeme wurde zur fachübergreifenden wissenschaftlichen Disziplin der *Chaosforschung*. In diesem Sinnzusammenhang wird unter *Chaos* eine sehr komplexe Form von Ordnung verstanden. Durch die zugrunde liegenden Gesetzmäßigkeiten ist chaotisches Verhalten trotz seiner Komplexität *determiniert*, d.h. *vorherbestimmt* und keineswegs *zufällig*. Zur eindeutigen Verwendung des Wortes *Chaos* wird daher auch oft der Ausdruck *deterministisches Chaos* verwendet.

5.2.1 Der Weg ins deterministische Chaos

Anhand eines geeigneten Beispiels soll an dieser Stelle deterministisches Chaos bzw. komplexe Ordnung vorgestellt werden. Dies lässt sich mit der folgenden mathematische Gleichung anschaulich darstellen:

$$f(x_n) = x_{n+1} = a \cdot x_n \cdot (1 - x_n) \quad (5.1)$$

Die Gleichung ist auch als *logistische Funktion* bekannt und wurde von dem Mathematiker VERHULST 1845 entwickelt. Anwendung findet sie in der Biologie, da mit ihr die Populationsdynamik bestimmter Organismen modelliert werden kann. Interessant für die Chaosforschung ist, dass sich die Modellierung realer Populationsentwicklungen mit der logistischen Gleichung genauso komplex entwickelt wie die Population selbst [PEITGEN et al. 1992, S. 54ff.].

Bei Vorgabe eines bestimmten Faktors a als Kontrollparameter wird die Gleichung (5.1) iterativ mit einem bestimmten, beliebig frei wählbaren Startwert (x_0) berechnet und das Iterationsverhalten in ein Diagramm eingetragen. Die Abb. 5.1 zeigt das Verhalten

von x_{n+1} für die ersten 100 Iterationsschritte jeweils in Abhängigkeit vom festgesetzten Parameter a .

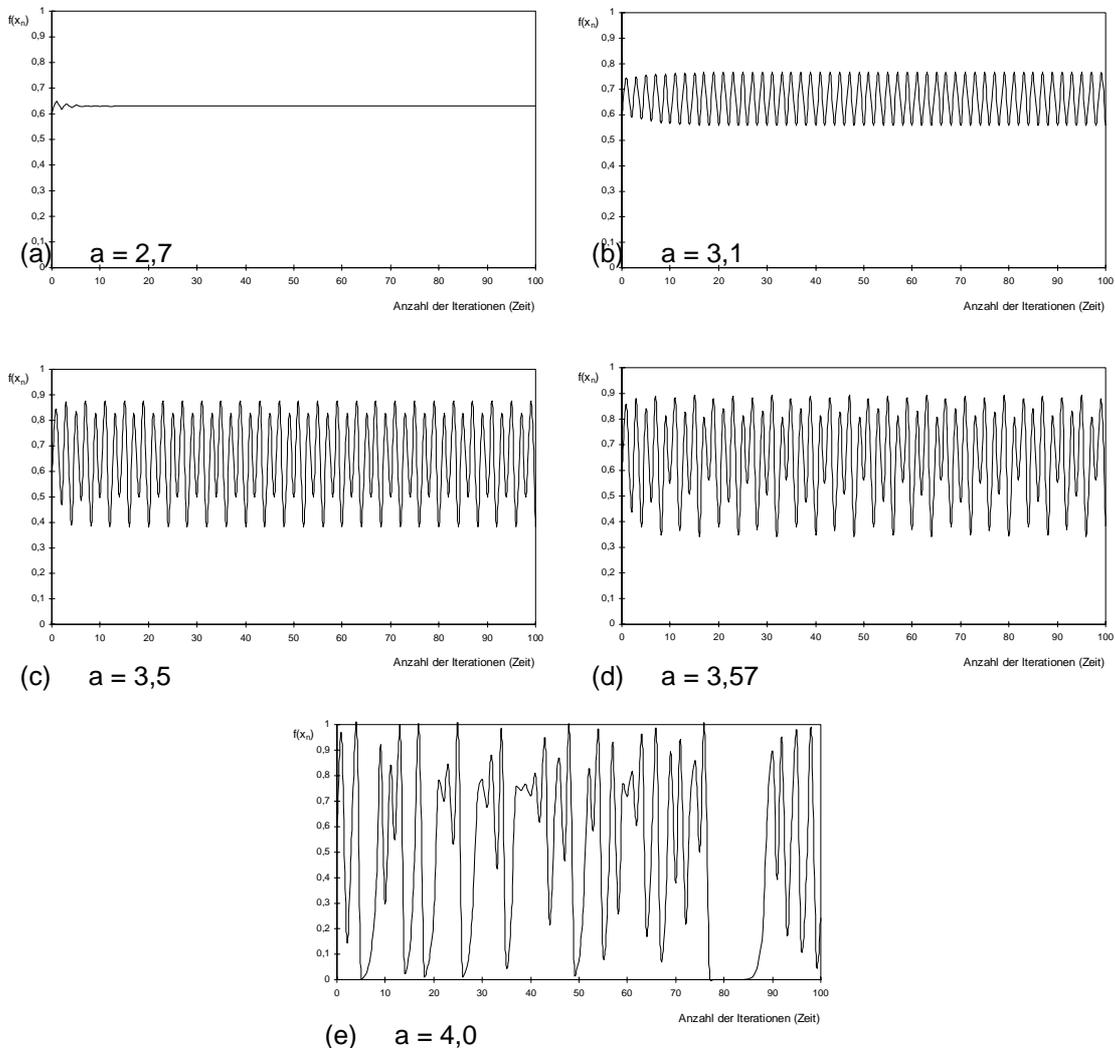


Abb. 5.1: Die ersten 100 Iterationen der logistischen Funktion $f(x_n) = a \cdot x_n \cdot (1 - x_n)$ mit dem Startwert $x_0 = 0,6$ und den angegebenen Werten für a

Der Abb. 5.1 ist zu entnehmen, dass trotz gleichem Startwert x_0 allein infolge der Variation des Kontrollparameters a ein völlig unterschiedliches Funktionsverhalten resultiert.

In Abb. 5.1(a) stellt sich nach einer kurzen Anfangszeit ein konstanter Wert ein, so dass dieses Verhalten als *stationär* bezeichnet wird. In Abb. 5.1(b) pendelt der Iterationswert *periodisch* mit konstanter Amplitude zwischen zwei Extremwerten. Bei weiterer Erhöhung des Parameters a oszilliert der Iterationswert fortwährend periodisch (Abb. 5.1(c)), jedoch werden jeweils 2 Maxima und 2 Minima erreicht, so dass zwei verschiedene Peaks zu erkennen sind. Ein solches Muster wird als *2-Peak-Oszillation* bezeichnet und weist weiterhin eine Ordnung auf. In Abb. 5.1(d) sind *4-Peak-Oszilla-*

tionen des Iterationswertes zu sehen, da 8 unterschiedliche Extremwerte regelmäßig auftreten. Das Verhalten ist komplexer als zuvor, jedoch ist die Struktur weiterhin offensichtlich. Dies ändert sich schlagartig, sobald ein kritischer Wert für den Kontrollparameter überschritten wird. In der Abb. 5.1(e) ist keine Spur regelmäßigen Verhaltens mehr zu erkennen. Der Iterationswert verläuft *aperiodisch* und scheinbar zufällig ohne erkennbar wiederkehrende Ordnung. Dennoch ist er das Resultat der mathematischen Gleichung (5.1) und ergibt sich völlig festgelegt. Dieses Verhalten wird als *determiniert chaotisch* bezeichnet.

Das Zeitverhalten der logistischen Funktion in Abhängigkeit vom Parameter a lässt sich auch über die sogenannten *Endzustände* betrachten. Beim stationären Verhalten in Abb. 5.1(a) ergibt sich genau *ein* Endzustand für x_n . Bei der periodischen Oszillation in Abb. 5.1(b) sind es *zwei* Endzustände - das Maximum und das Minimum der Oszillation. Bei der 2-Peak-Oszillation (Abb. 5.1(c)) gibt es jeweils zwei Maxima und Minima, somit *vier* Endzustände. Die Anzahl der Endzustände kann nun gegen den Parameter a in ein Diagramm eingetragen werden (Abb. 5.2).

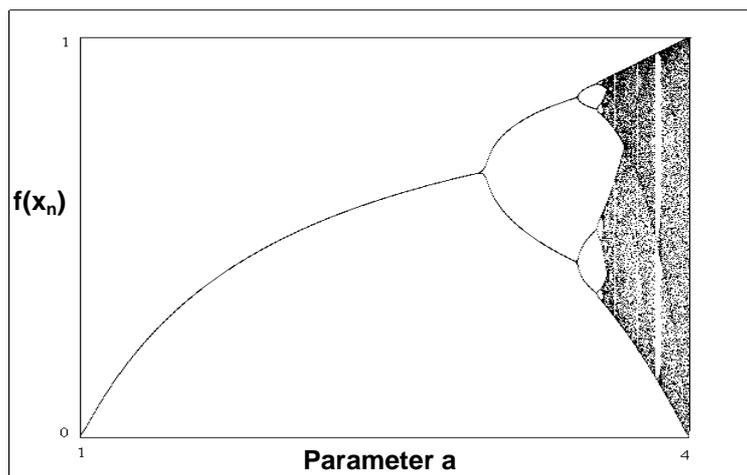


Abb. 5.2: Feigenbaum-Diagramm der logistischen Funktion $f(x_n) = a \cdot x_n \cdot (1 - x_n)$ für $a = 1, \dots, 4$

Diese Form der Darstellung wird nach dem Physiker MITCHELL FEIGENBAUM als *FEIGENBAUM-Diagramm* bezeichnet. Darin ist leicht zu erkennen, dass es zunächst für kleine a nur einen Endzustand gibt. Ab einem bestimmten Parameterwert a spaltet die Linie auf, so dass zwei Endzustände angenommen werden. Bei weiterer Erhöhung ergeben sich 4 Endzustände. Dieses Szenario wird auch als *Periodenverdopplung* bezeichnet. Eine weitere Aufspaltung zu acht Endzuständen (4-Peak-Oszillation) kann gerade noch erkannt werden. Die Periodenverdopplung erfolgt nun aber in immer kürzeren Abständen, so dass eine Art Baum entsteht, dessen einzelne Spitzen ohne Vergrößerung kaum noch zu erkennen sind. Das System geht also in ein Verhalten mit einer unüberschaubaren Anzahl von Endzuständen über, das Verhalten erscheint unstrukturiert und chaotisch.

Die logistische Gleichung dient hier als Beispielsystem für den Übergang von sehr geordneten zu chaotischen Strukturen durch einfache Veränderung eines Parameters aber unter Beibehaltung der determinierten Funktionsvorschrift. Der beschriebene Weg der Periodenverdopplung ist charakteristisch für chaotische Systeme:

„Sobald sich ein System (insbesondere ein komplexes System, das in der Natur wirklich vorkommt) so verhält, dass man Periodenverdopplung beobachten kann, kann man mit größter Wahrscheinlichkeit sogar die vollständige Struktur eines Feigenbaum-Diagramms darin entdecken“ [PEITGEN et al. 1994, S. 139].

Der Gang eines Systems in das Chaos über die charakteristische Periodenverdopplung wird auch als *Feigenbaum-Route* bezeichnet.

5.2.2 Sensitivität gegenüber den Anfangsbedingungen

Neben der Feigenbaum-Route kann anhand der logistischen Gleichung ein weiteres Kennzeichen chaotischer Systeme veranschaulicht werden. Die chaotische Zeitserie in Abb. 5.1(e) entspricht dem Verlauf für den Wert x_n während der ersten 100 Iterationen der logistischen Gleichung mit einem Anfangswert $x_0 = 0,6$ und $a = 4,0$. Alternativ wird nun die gleiche Berechnung wiederholt, der Anfangswert aber auf $x_0 = 0,60000001$ gesetzt. Die Abb. 5.3(a) zeigt den neuen Verlauf von x_n mit dem Anfangswert $x_0 = 0,60000001$, die Abb. 5.3(b) den bekannten Verlauf bei $x_0 = 0,6$

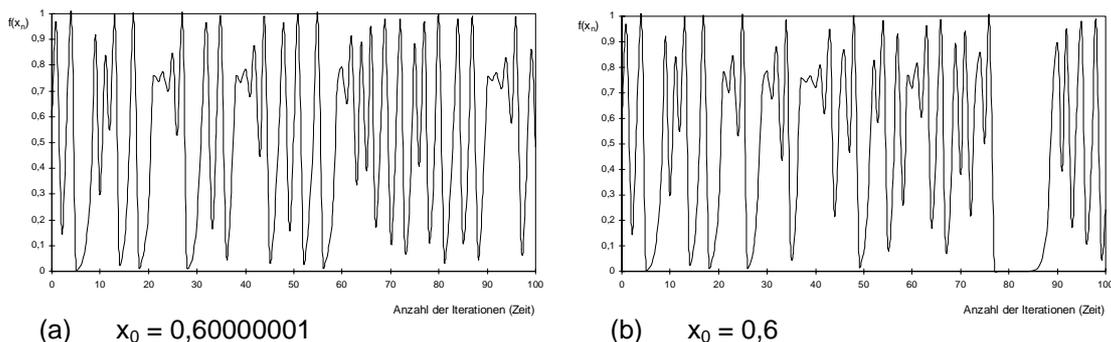


Abb. 5.3: Chaotische Zeitserie der logistischen Funktion (5.1) mit $a = 4$

Vergleicht man das Iterationsverhalten, so fallen deutliche Abweichungen mit zunehmender Anzahl an Iterationsschleifen auf. Die Unterschiede werden evident, wenn die Differenz der beiden Kurvenverläufe betrachtet wird (Abb. 5.4).

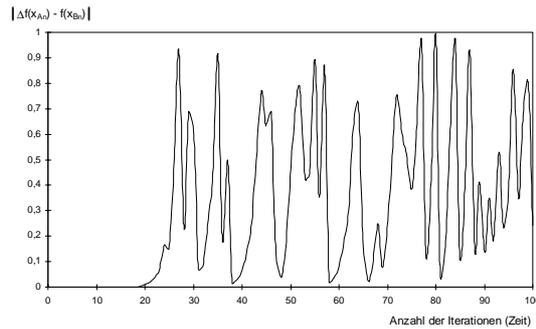


Abb. 5.4: Absolute Differenz der Iterationswerte aus Abb. 5.3(a) und (b)

Trotz der geringen Abweichung von nur 10^{-7} im Ausgangswert x_0 entwickeln sich die ‚Zeitserien‘ nach 20 – 30 Iterationen so stark auseinander, dass die Differenz genauso groß ist wie die Bezugswerte für x_n selbst. Die Ursache dieses Phänomens liegt in der für Iterationen charakteristischen Bedingung der *Rückkopplung*. Jedes Teilergebnis wird als neuer Ausgangswert eingegeben und kann so auf den weiteren Systemverlauf einwirken. Dabei ist zu beachten, dass die Rechenvorschrift aus einem quadratischen Term besteht, d.h. jedes Teilergebnis wird *nichtlinear* transformiert. Bereits kleinste Unterschiede potenzieren sich daher zunehmend zu einer signifikanten Systemänderung. Eine solche *Sensitivität* gegenüber den Anfangsbedingungen ist typisch für chaotische Systeme.

Die sensitive Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen ist auch unter dem Begriff „*Schmetterlingseffekt*“ bekannt geworden. Der Ausdruck geht zurück auf den Meteorologen EDWARD N. LORENZ, der ausdrücken wollte, dass bereits so geringfügige Luftverwirbelungen wie der Flügelschlag eines Schmetterlings sich theoretisch über eine nichtlineare Rückkopplung im chaotischen Wettersystem so verstärken können, dass z.B. ein Wirbelsturm ausgelöst wird [LORENZ 1963].

5.2.3 Nichtvorhersagbarkeit

Aus dieser Sensitivität gegenüber den Anfangsbedingungen folgt eine fundamentale Konsequenz, nämlich die der *Nichtvorhersagbarkeit*. Für Prognosen über zukünftiges Systemverhalten muss der Ist-Zustand ermittelt werden und die Daten dann in ein geeignetes Gleichungssystem eingehen. Diese Vorgehensweise klingt aber zunächst deutlich einfacher als sie es praktisch ist. Ein alltägliches Beispiel hierfür ist die Wettervorhersage: Sie beruht auf der Kenntnis zahlreicher Daten z.B. Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchtigkeit an möglichst vielen Messorten. Jedoch ist es nie möglich, völlige Klarheit über alle Ist-Zustände zu erhalten, da die Wetterstationen nicht beliebig dicht aufgebaut sein können. Dadurch, dass nun die Anfangsbedingungen nur mit bestimmter Gewissheit bekannt sind, lassen sich die Vorhersagen auch lediglich für eine relativ kurze Periode mit hoher Wahrscheinlichkeit prognostizieren. Die Ursache liegt nicht darin begründet, dass zu wenig über das Wettergeschehen bekannt ist, sondern dass

es sich determiniert chaotisch verhält [ROSENFELD 2000]. Der Ist-Zustand der globalen Atmosphäre und anderer am Wettergeschehen beteiligter Faktoren kann prinzipiell nicht mit *unendlicher* Genauigkeit bestimmt werden. Es werden also nur Näherungswerte in die Gleichungssysteme zur Wetterprognose eingegeben und am Beispiel der logistischen Funktion wurde deutlich, wie stark sich bereits minimale Unterschiede bei den Anfangsbedingungen auf das Langzeitverhalten auswirken.

Ein zusätzliches Problem bei der Modellierung chaotischer Systeme besteht in der Rechenungenauigkeit der Computer. Selbst die leistungsstärksten können nicht mit unendlich vielen Nachkommastellen rechnen und müssen Zwischenergebnisse runden. Die dadurch bedingte Ungenauigkeit kann sich während der Modellierung chaotischer Gleichungssysteme so verstärken, dass das Ergebnis völlig falsch ist –

„Chaos macht jeden Computer nieder“ [PEITGEN et al. 1992, S. 62].

Die Nichtvorhersagbarkeit folgt nicht aus Unkenntnis bezüglich der Systeme oder aus mangelnden technischen Möglichkeiten, sondern ist als fundamental zu betrachten. Sie ist ebenso wenig zu umgehen wie die HEISENBERGSche Unschärfe in der Quantenmechanik [KANITSCHIEDER 1994]. Diese Einsicht ist dem klassischen Weltbild der Naturwissenschaften entgegen gerichtet, nachdem bei Kenntnis aller Systemparameter die Zukunft bis in Ewigkeit vorausberechenbar sei. Diese Ansicht geht auf die Axiome ISAAC NEWTONS (1643 – 1727) zurück und wurde vor allem von dem Mathematiker PIERRE SIMON DE LAPLACE (1749 – 1827) weitergeführt, der die Meinung vertrat,

„die Welt sei eine mechanische Uhr, für die die Gesetzesstruktur bekannt sei, und auch der Mensch mit seinen seelischen und geistigen Funktionen sei letzten Endes, ... kausal-mechanistisch verstehbar“ [KANITSCHIEDER 1994, S. 3].

Diese mechanistische Sichtweise der Natur bestimmte bis in das 20. Jahrhundert das naturwissenschaftliche Denken und ist durch die Beiträge der Quantenmechanik und der Chaostheorie hinterfragt bzw. widerlegt worden.

5.2.4 Analyse komplexer Datenreihen

In Kap. 5.2.1 ist demonstriert worden, wie in Abhängigkeit vom Parameter a der Verlauf des Iterationswertes der logistischen Funktion durch Parameterveränderung in chaotisches Verhalten überführt werden kann. Bei der Erforschung natürlicher Systeme beobachtet man aber zunächst das Zeitverhalten ohne die Kenntnis zugrunde liegender Gesetzmäßigkeiten. Daher sind Analysemethoden notwendig, um die Frage zu klären, ob das Verhalten auf einen verborgenen Determinismus oder reine Zufälligkeit zurückzuführen ist.

Die Frage lautet demnach, wie lassen sich determiniert chaotische Verhaltensweisen von zufälligen Datenreihen unterscheiden. Zur Verdeutlichung dieser Problematik zeigt die Abb. 5.6(a) den bereits vorgestellten determiniert chaotischen Verlauf der logistischen Funktion und Abb. 5.6(b) eine mit einem Zufallsgenerator erzeugten Datenreihe:

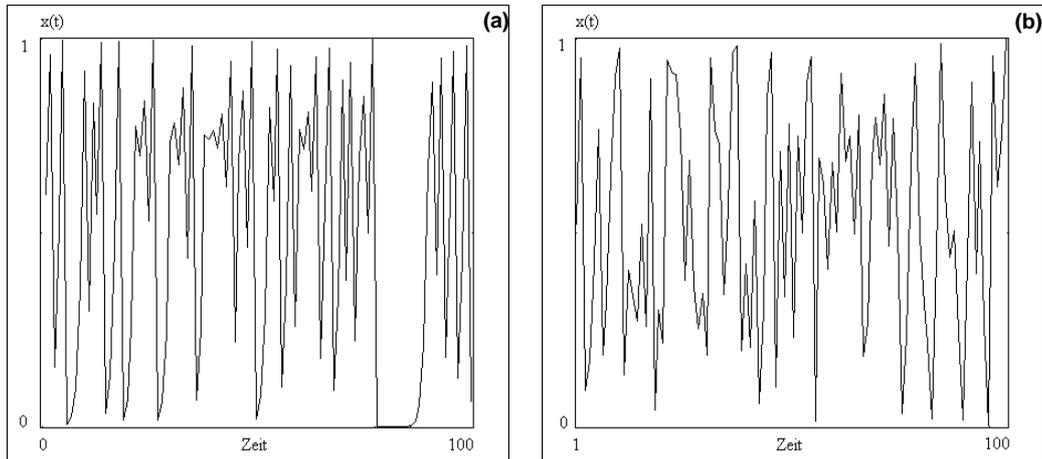


Abb. 5.6 (a) Chaotische Zeitserie der logistischen Funktion (2.1) mit $a = 4$ und $x_0 = 0,6$; (b) zufällige Datenreihe

Aus der Betrachtung der in Abb. 5.6 dargestellten Kurvenverläufe ist keine Entscheidung darüber möglich, welche der Datenreihen determiniert und welche zufällig ist, da beide völlig strukturlos erscheinen. Die Chaos-Theorie hat deshalb Methoden entwickelt, die bei dieser Entscheidung helfen. Zwei davon werden an dieser Stelle vorgestellt.

Rekonstruktion von Attraktoren mit Hilfe der time-delay-Methode

Die *time-delay-Methode* (*Versatzzeit-Methode*) generiert eine Abbildung aus der zu untersuchenden Datenreihe. Dabei werden Messwerte gegen die um einen Faktor τ versetzt gemessenen Messwerte aufgetragen. Für die logistische Funktion Gl. (5.1) ergibt sich ein Diagramm, das folgendermaßen aufgebaut wird:

Jeder Wert für x_n wird gegen den um τ versetzten Nachfolgewert $x_{n+\tau}$ in ein Diagramm eingetragen ($x = x_n$, $y = x_{n+\tau}$). Die Abb. 5.7 zeigt die so erstellten Diagramme für die Zeitreihen in Abb. 5.6. Die in Abb. 5.7 gezeigten geometrischen Figuren unterscheiden sich sehr deutlich. Eine Anwendung der Versatzzeitmethode auf die determiniert chaotische Zeitserie (logistische Funktion) bringt eine klare geordnete, gar geometrische Struktur hervor. Allgemein werden solche geometrischen Strukturen als *Attraktor* bezeichnet. Dagegen ist in der Abbildung der zufälligen Zeitserie nur eine diffuse Punktwolke zu erkennen, es entsteht kein Attraktor.

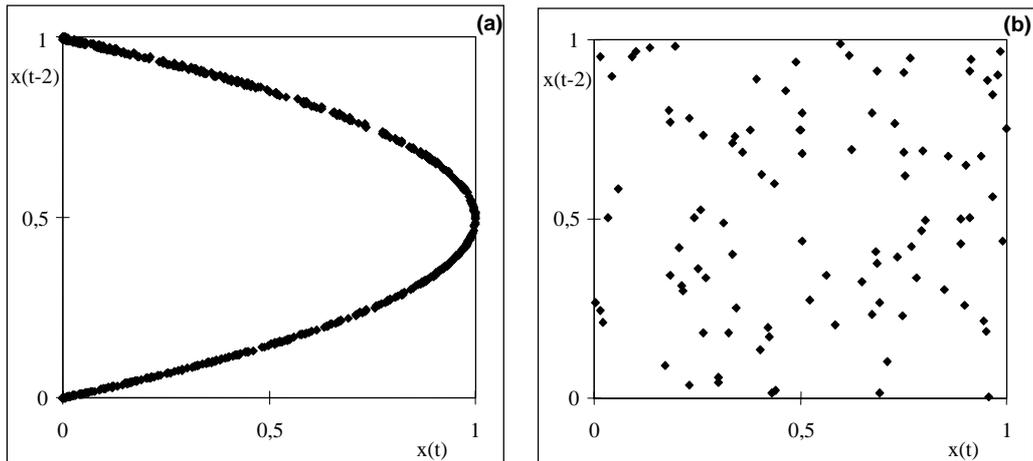


Abb. 5.7: Anwendung der time-delay-Methode (a) auf die Daten der chaotischen Zeitserie der logistischen Funktion in Abb. 5.6(a); (b) auf die Zufallsdaten in Abb. 5.6(b). Versatzfaktor je $\tau = -2$

Auch bei Unkenntnis der Herkunft der Datenserien ermöglicht die time-delay-Methode also eine Aussage darüber, ob ein Determinismus zugrunde liegt, ohne diesen allerdings konkret zu enttarnen.

Eines der eindrucksvollsten Systeme ist das von EDWARD N. LORENZ zur Simulation bestimmter Wetterphänomene entwickelte Gleichungsmodell [LORENZ 1963]. Auch dort erscheint die Zeitserie zunächst willkürlich, doch die Attraktorbildung durch time-delay bringt wieder eine symmetrische, geordnete Struktur hervor, die den Determinismus veranschaulicht (siehe Abb. 5.8).

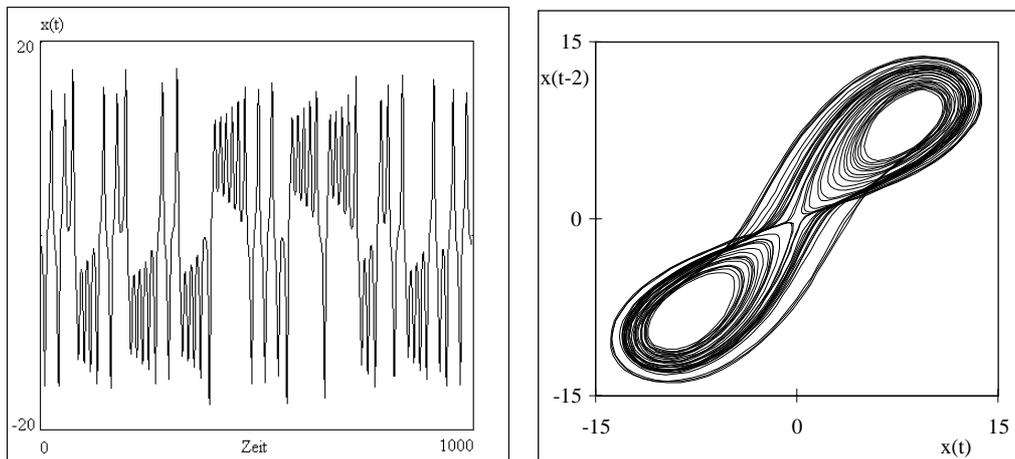


Abb. 5.8: Chaotische Zeitserie des LORENZ-Modells (x-Werte) und der zugehörige Attraktor nach der time-delay-Methode

Das System bewegt sich auf geordneten Bahnen (Orbits) und füllt nicht willkürlich den gesamten Phasenraum aus. Die entstehende Figur ist bekannt unter der Bezeichnung LORENZ-Attraktor.

Die Rekonstruktion von Attraktoren ist eine überschaubare und daher häufig benutzte Methode, um einen versteckten Determinismus nachzuweisen und so

„eine der faszinierendsten Errungenschaften der Chaostheorie“ [PEITGEN et al. 1994, S. 215].

Return maps

Der Analyse einer Datenreihe durch die Erstellung sog. *return maps* liegt eine ähnliche Strategie wie bei der time-delay-Methode zugrunde. Hierbei wird der Wert eines Extremums (Maximum oder Minimum) gegen den Wert des vorhergehenden Extremums graphisch aufgetragen. Da die erste Ableitung eines Extremums Null beträgt, werden alle Werte für x mit $x' = 0$ als y-Koordinate gegen den Wert des vorhergehenden Extremums als x-Koordinate aufgetragen.

Ähnlich wie die Attraktor-Rekonstruktion entstehen bei der return-map-Abbildung für determiniert chaotische Datenreihen strukturierte Punktmuster, für zufällige Datenreihen aber nur konturlose Punktwolken (siehe Abb. 5.9).

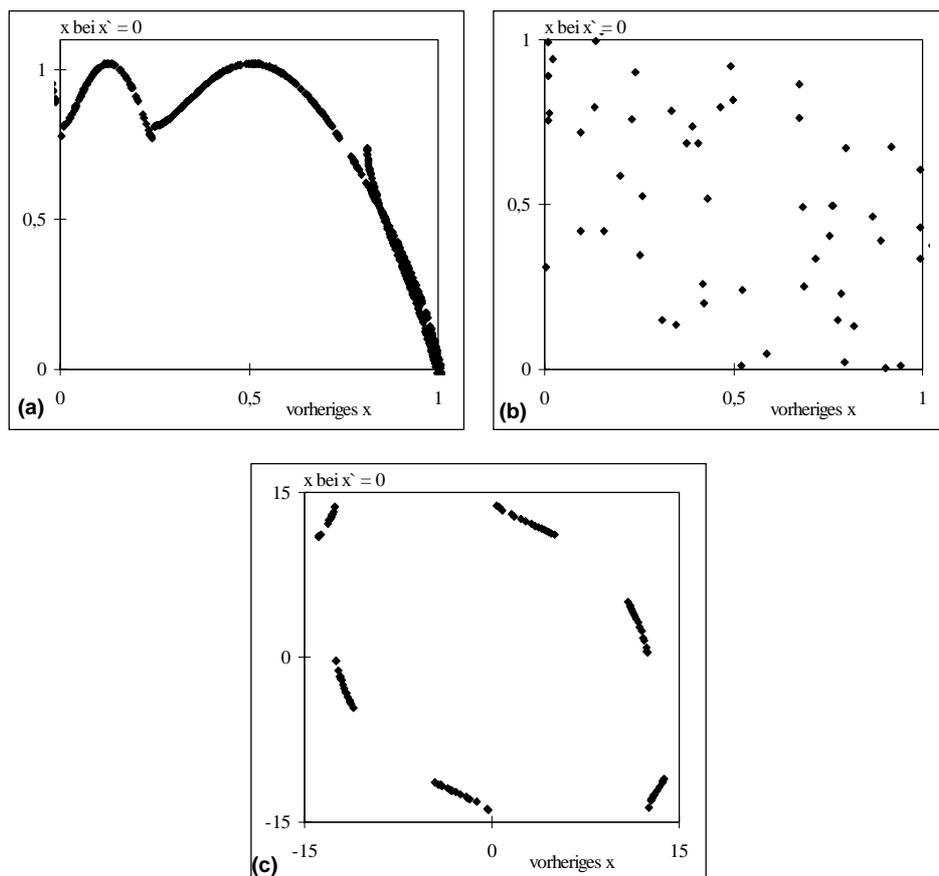


Abb. 5.9: Return map für (a) die chaotische Zeitserie der logistischen Funktion in Abb. 5.6(a); (b) die Zufallsdaten in Abb. 5.6(b); (c) die chaotischen Zeitserie des LORENZ-Systems in Abb. 5.8(a)

5.3 Experimentelle Untersuchungen zu chaotischem Verhalten in der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion

Die nach den russischen Wissenschaftlern BELOUSOV und ZHABOTINSKY (kurz BZ) benannte Reaktion ist das bekannteste Beispiel für Oszillationserscheinungen in chemischen Systemen. Es existieren heute zahlreiche Derivate der ursprünglichen Rezeptur. Es erfolgt letztlich die Bromierung einer Carbonsäure in schwefelsaurer Bromat-Lösung unter dem Einfluss eines Katalysators. Dabei werden periodische Farboszillationen beobachtet, die sich auch durch Potentialmessung verfolgen lassen [FIELD, SCHNEIDER 1988; 1989]. Neben dieser zeitlichen Strukturbildung (Oszillation) kann unter geänderter Versuchsführung auch die Ausbildung raum-zeitlicher Wellenbewegungen beobachtet werden (siehe Kap. 4).

Aber das Verhaltensrepertoire der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion ist noch reichhaltiger. Neben der Versuchsführung mit periodisch oszillierenden Farbumschlag wird auch aperiodisches Verhalten beobachtet, das hauptsächlich im Durchflussrührkesselreaktor (*continuous-flow stirred tank-reactor*, CSTR) erforscht wird. Auch in gerührten und ungerührten *batch*-Reaktoren (Becherglas-Ansatz) werden chaotische Oszillationen z.B. von RUSTICI, CARAVATI, PETRETTO, BRANCA und MARCHETTINI beobachtet [RUSTICI et al. 1999]. Die apparative „Erleichterung“ stellt den Ausgangspunkt für die Suche nach einem schulgemäßen Ansatz zur Demonstration chaotischen Verhaltens dar. Die im nächsten Kapitel diskutierten Ergebnisse der eigenen experimentellen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Herrn Dirk HÖLTKEMEIER, Staatsexamenskandidat in der Arbeitsgruppe Didaktik der Chemie an der Universität Oldenburg, gewonnen.

5.3.1 Auswertung und Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Vorab sei auf eine grundsätzliche Schwierigkeit bei Reaktionen im *batch*-Verfahren hingewiesen. Infolge der ablaufenden Reaktion werden die Edukte verbraucht und Endprodukte angereichert, so dass sich die Gleichgewichtsferne des anfänglichen Reaktionsansatzes verringert und der Gleichgewichtszustand angenähert wird. Diese Systembewegung wird allgemein auch als *Drift* bezeichnet. Driftbedingte Änderungen können unter Umständen sehr langsam und kaum bemerkbar sein, sie sind dennoch immer gegeben. Daher gibt es in einem geschlossenen Becherglas-Ansatz keine echten stationären Zustände [FIELD, SCHNEIDER 1988]. Definierte Verhaltensweisen des Reaktionsansatzes können deshalb nur vorübergehend und nicht über einen längeren Zeitraum in stabiler Form beobachtet werden. Aufgrund dieser Schwierigkeiten wird vorwiegend für experimentelle Untersuchungen der CSTR benutzt, in dem kontinuierlich Edukte zugeführt und verbrauchte Reaktionslösung entfernt wird.

Zusammen mit einer Rührung der Lösung wird dadurch eine konstante Gleichgewichtsferne gewährleistet. Es können hier über einen beliebigen Zeitraum stationäre Verhaltensweisen eingestellt und verschiedene Aspekte studiert werden [SCHNEIDER, FIELD 1988]. Für eine Simulation von komplexem Zeitverhalten im Chemieunterricht der Schule steht ein CSTR aber nicht zur Verfügung, so dass für die eigenen experimentellen Untersuchungen nur Ansätze relevant waren, die in einem Becherglas als *batch*-Reaktor realisierbar sind.

Zeitverhalten einer ungerührten BZ-Lösung nach RUSTICI et al.

RUSTICI et al. liefern eine Beschreibung aperiodischer Oszillationsphasen im batch-Ansatz, die sie als determiniert chaotisch interpretieren [RUSTICI et al. 1999]. Die Autoren verfolgten den Reaktionsverlauf einer *ungerührten* BZ-Lösung mit einem $\text{Ce}^{3+/4+}$ -Katalysator fotometrisch. Der von ihnen aufgenommene Zeitverlauf ist in Abb. 5.10 abgebildet.

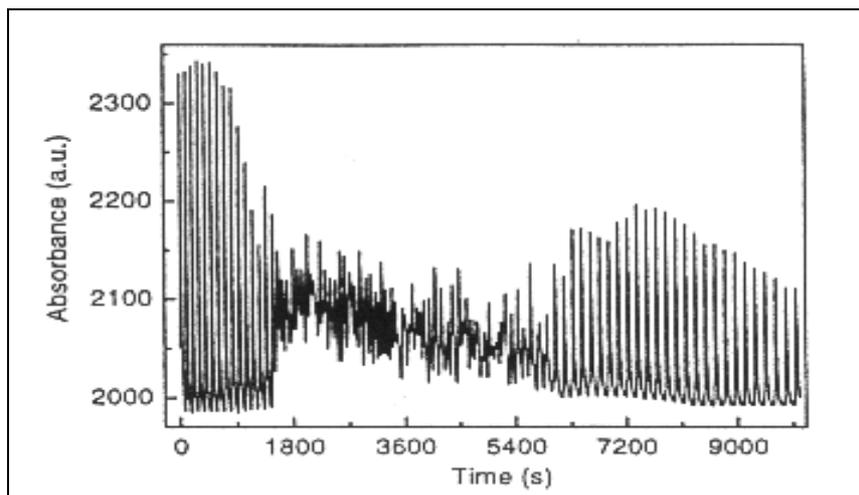


Abb. 5.10: Zeitverlauf der ungerührten BZ-Lösung [aus: RUSTICI et al. 1999]

Nach Ende der anfänglichen Durchmischung der Edukte zum Zeitpunkt $t = 0$ charakterisieren sie die Übergänge „*periodic* → *aperiodic* → *periodic*“. Die aperiodische Phase liegt dabei im Zeitintervall zwischen 1800 – 5400 s (30 – 90 min); die periodischen Phasen liegen in den Zeiträumen davor und danach. Die Autoren analysieren diese Zeitreihe durch Rekonstruktion des Attraktors nach der time-delay-Methode (Abb. 5.11) sowie der mathematisch anspruchsvollen *recurrence*-Analyse und der Power-Spektrum-Analyse durch Fourier-Transformation und klassifizieren sie als determiniert chaotisch.

„These results demonstrate that the region (II) is a deterministic signal despite its aperiodic feature.“ [RUSTICI et al. 1999].

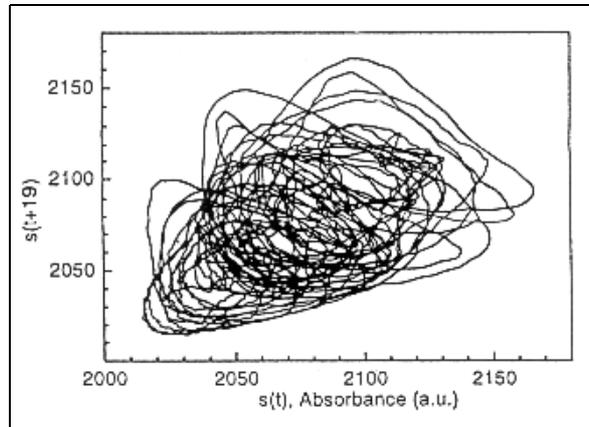


Abb. 5.11: Attraktor-Rekonstruktion des aperiodischen Intervalls 30 – 90 min im Zeitverlauf der ungerührten BZ-Lösung (Abb. 5.10) [aus: RUSTICI et al. 1999]

Der Ansatz von RUSTICI et al. konnte in den eigenen Untersuchungen reproduziert werden (siehe Vers. A.11 im Anhang). Abb. 5.12 zeigt das Ergebnis der eigenen Messung.

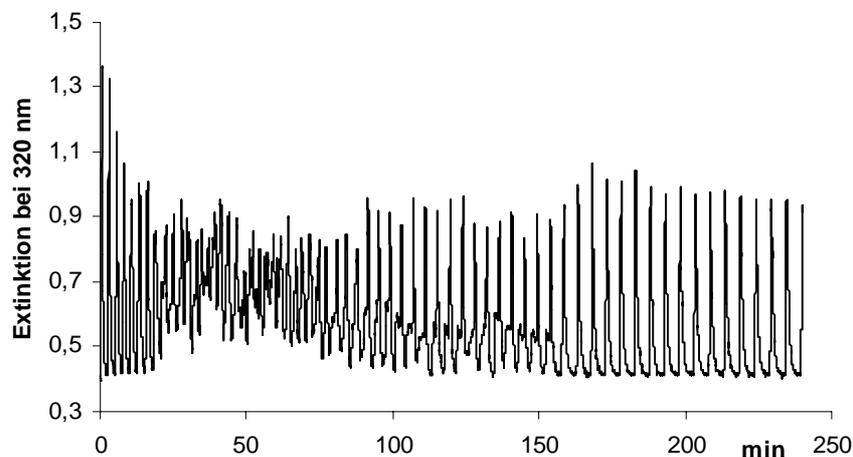


Abb. 5.12: Extinktion-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung nach RUSTICI et al., $c(\text{KBrO}_3) = 0,03 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,10 \text{ mol/L}$, $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,0013 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,0 \text{ mol/L}$

Auch hier ist zu beobachten, dass zunächst relativ gleichmäßige Oszillationen mit abklingender Amplitude auftreten. Nach etwa 20 min gehen die Oszillationen dann aber in eine Phase ohne erkennbare Regelmäßigkeit im Verlauf über, die bis etwa 90 min dauert. Danach werden sie wieder zunehmend gleichmäßiger und verlaufen nach spätestens 160 min mit annähernd identischem Muster. Die Oszillationen in der Anfangs- und Endphase der Messung entsprechen weitgehend den beiden als „periodic“ charakterisierten Phasen im Literaturansatz. Das aperiodische Intervall

zwischen 20 min und 90 min der eigenen Durchführung entspricht der analog von RUSTICI et al. charakterisierten mittleren Phase.

Aufgrund der nicht-stationären Bedingungen kann streng genommen keine Periodizität der Phasen impliziert werden. Auch RUSTICI et al. verweisen auf die Unzulänglichkeit der gewählten Begriffe:

„...the term *periodic*, for example, is not the most appropriate word to indicate the two *nonaperiodic regions*“ [RUSTICI et al. 1999].

Im Folgenden werden daher die Phasen als „quasi-periodisch“ bezeichnet.

Für die eigene Zeitserie wurden als Analysemethoden die Rekonstruktion von Attraktoren und die Abbildung von *return maps* benutzt. Im Hinblick auf die schulische Durchführbarkeit wurde auf die komplizierteren mathematischen Verfahren verzichtet. Der in Abb. 5.13(a) dargestellte Attraktor der selbst aufgenommenen aperiodischen Phase zeigt deutliche Ähnlichkeiten zu dem von RUSTICI et al. für ihre Daten erstellten Attraktor. In beiden Fällen ist jedoch keine klare geometrische Struktur erkennbar. Die *return-map*-Abbildung in Abb. 5.13(b) zeigt ebenfalls nur eine diffuse Punktwolke.

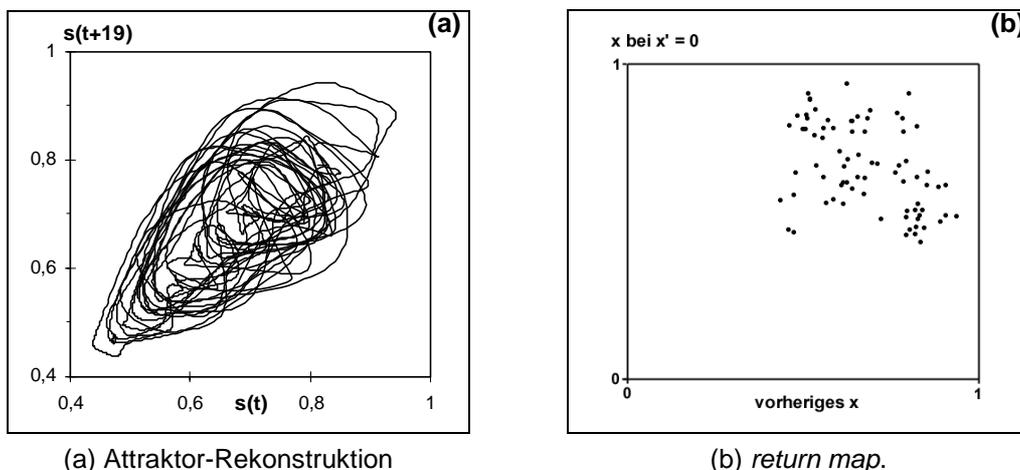


Abb. 5.13: Analyse der aperiodischen Phase (30 – 90 min) des Extinktion-Zeitverlaufes aus Abb. 5.11

Mit Hilfe der beiden hier benutzten schulrelevanten Analysemethoden kann der Nachweis eines chaotischen Determinismus der Zeitreihe nicht erbracht werden. Die Interpretation des aperiodischen Zeitintervalls als deterministisch chaotisch erscheint zweifelhaft, da weder in dem Attraktor, der *return-map*-Abbildung, noch in dem Zeitverlauf selbst klare Strukturen zu erkennen sind. Tatsächlich entsprechen die Abbildungen eher dem für stochastische, also zufällige Datenmengen charakteristischen Bild (vgl. Kap. 5.2). Daher erscheint der Ansatz für eine schulische Simulation von deterministischem Chaos im Zeitverlauf der BZ-Reaktion aufgrund der nicht eindeutigen Identifikation als ungeeignet.

Als alternative Messmethode zur fotometrischen Verfolgung nach RUSTICI et al. wurde das Potentialverhalten an einer Platinelektrode in der BZ-Lösung aufgezeichnet.

Versuch 5.1: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung nach RUSTICI et al.

Geräte und Chemikalien

2 Bechergläser (50 mL), Magnetrührer, Rührfisch, Stromschlüssel, Platindraht, Zinkelektrode, Kabelmaterial, Digital-Multimeter, PC mit Messwerte-Erfassungssoftware ELV und 12-Bit-A/D-Wandler, Stativ-Material, schwefelsaure Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,09 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, schwefelsaure Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,30 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, schwefelsaure Cer(IV)-sulfat-Lösung, $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,004 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, Zinksulfat-Lösung, $c(\text{ZnSO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, Natriumsulfat-Lösung, $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

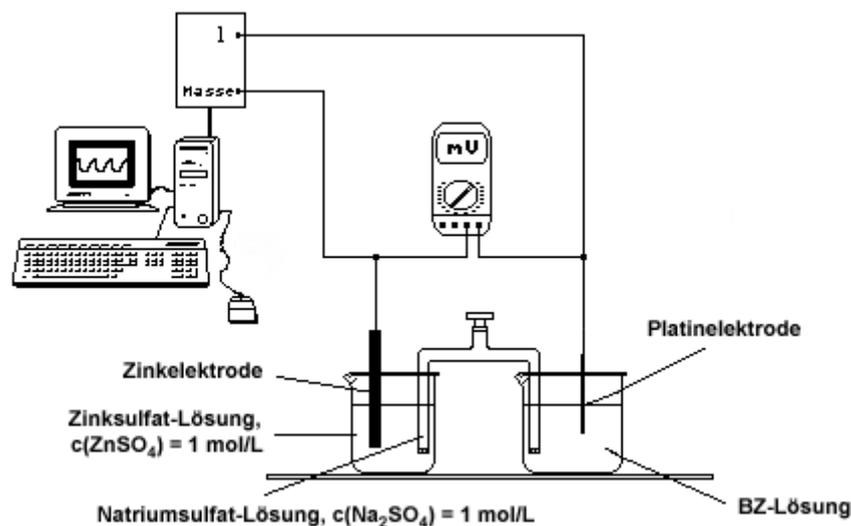


Abb. 5.14: Versuchsaufbau zur potentiometrischen Verfolgung der BZ-Lösung

Die Abb. 5.14 skizziert den Versuchsaufbau. Ein Becherglas wird mit Zinksulfat-Lösung, $c(\text{ZnSO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, gefüllt und die Zinkelektrode eingetaucht. Der Stromschlüssel wird mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt. Jeweils 5 mL der schwefelsauren Kaliumbromat-Lösung, der schwefelsauren Malonsäure-Lösung und der schwefelsauren Cer(IV)-sulfat-Lösung werden in das zweite Becherglas gegeben und für 10 min bei 600 UpM und Raumtemperatur gerührt. Danach wird der Rührfisch heraus genommen und der Platindraht 10 mm tief in die Lösung eingetaucht. Das Potentialverhalten wird mit dem Messwerte-Erfassungsprogramm bei einer Aufnahmefrequenz von 2 Hz registriert. Aus der Referenzspannung zur Zinkhalbzelle wird das Potential gegen die

Normalwasserstoffelektrode (NHE) berechnet und graphisch gegen die Zeit aufgetragen.

Versuchsergebnisse

Das aufgezeichnete Potential der ungerührten BZ-Lösung (Abb. 5.15) oszilliert in den ersten 20 min der Messung mit einer annähernd konstanten Amplitude von 140 mV und einer Frequenz von $0,5 \text{ min}^{-1}$. Die Höhe der dabei durchlaufenen Oszillationsmaxima und –minima senkt sich in diesem Zeitraum aber gleichmäßig um etwa 20 mV ab.

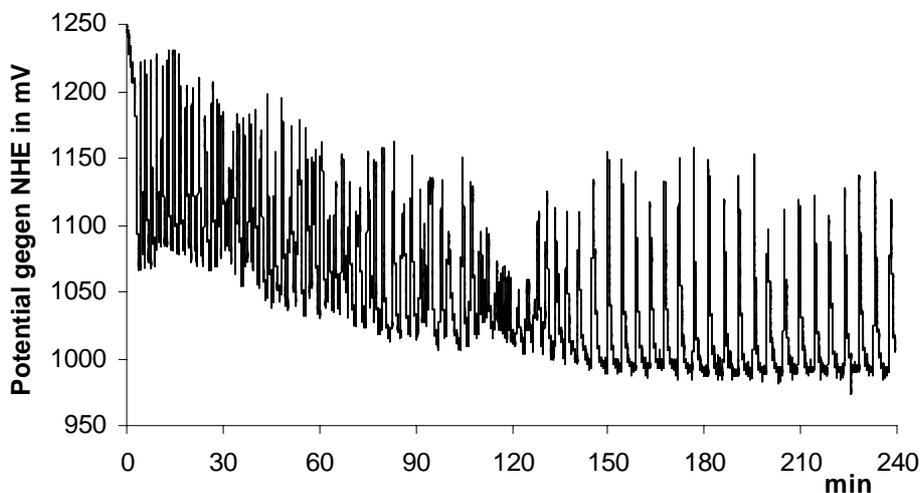


Abb. 5.15: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung; $c(\text{KBrO}_3) = 0,03 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,10 \text{ mol/L}$, $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,0013 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$; aufgenommen an einer Platinelektrode

Nach 20 min wird der Verlauf der Oszillationen sehr unregelmäßig, da die Amplitude nun zwischen 20 mV und 160 mV schwankt. Die Potentialdrift hält zunächst weiterhin an. Nach etwa 90 min geht der Oszillationsverlauf wieder in ein regelmäßigeres Verhalten über. Die Höhe der Oszillationsminima stabilisiert sich dabei und ab 120 min liegen sie konstant bei 1000 mV. Die Lage der Oszillationsmaxima und damit die Amplitude ist im Vergleich dazu bis etwa 120 – 150 min weiterhin unregelmäßig; erst danach wird ihr Verlauf gleichmäßiger, ohne dass während der Messzeit eine Periodizität erreicht wird.

Auswertung und Interpretation

Auch der Potential-Zeit-Verlauf zeigt grundsätzlich die Übergänge quasi-periodisch \rightarrow aperiodisch \rightarrow quasi-periodisch. Die Abgrenzung zwischen einer anfänglichen quasi-periodischen Phase von einer mittleren aperiodischen Phase fällt aber durch eine deutliche Potentialdrift schwer. Eine quasi-periodische Phase im späten Verlauf (ab ca. 120 min) ist leichter zu erkennen, da sich dann die Oszillationsminima auf eine kon-

stante Lage stabilisieren. Der Potentialverlauf dieser Phase ähnelt dem entsprechenden Extinktionsverlauf am deutlichsten. Die Unterschiede zwischen dem Extinktion-Zeit-Verlauf und dem Potential-Zeit-Verlauf lassen sich vermutlich auf das unterschiedliche Erfassungsvolumen der jeweiligen Methode zurückführen. Bei der fotometrischen Verfolgung wird die Extinktion des gesamten Küvetten-Volumens (4 mL) integrierend bestimmt, während bei der potentiometrischen Messung nur das Potential der direkt an die Elektrode angrenzenden Lösung abgeleitet wird.

Es bleibt festzuhalten, dass sich die potentiometrische Verfolgung grundsätzlich ebenso zur Systemverfolgung eignet.

Im folgenden Experiment soll untersucht werden, inwieweit sich gleiche oder ähnliche Charakteristiken im Potentialverhalten auch in anderen Rezepturen der BZ-Reaktion aufspüren lassen, insbesondere wenn ein anderer Katalysator eingesetzt wird. Daher wird ein von KAPPENBERG beschriebener Ansatz zur Erzeugung periodischer Oszillationen bei gerührter Durchführung herangezogen, der mit dem Katalysator Ferroin arbeitet [KAPPENBERG 1995]. Dieser wechselt je nach Oxidationszustand seine Farbe zwischen rotbraun und blauviolett, so dass der Oszillationsverlauf bei gerührter Durchführung auch optisch gut zu verfolgen ist. Dabei wird das Potentialverhalten an 2 Platinelektroden gleichzeitig parallel verfolgt.

Versuch 5.2: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin

Geräte und Chemikalien

2 Bechergläser (50 mL), Magnetrührer, Rührfisch, Stromschlüssel, 2 Platindrähte, Zinkelektrode, Kabelmaterial, Digital-Multimeter, PC mit Messwerte-Erfassungssoftware ELV und 12-Bit-A/D-Wandler, Stativ-Material, Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,505 \text{ mol/L}$, Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 1,5 \text{ mol/L}$, Kaliumbromid-Lösung, $c(\text{KBr}) = 0,18 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,96 \text{ mol/L}$, Ferroin-Lösung, $c = 0,025 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Die Versuchsanordnung wird nach Abb. 5.14 aufgebaut. 15 mL Zinksulfat-Lösung werden in eines der Bechergläser gegeben und die Zinkelektrode eingetaucht. Der Stromschlüssel wird mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt. Jeweils 3,75 mL der Stammlösungen Kaliumbromat-Lösung, Malonsäure-Lösung, Kaliumbromid-Lösung, und Schwefelsäure werden zusammengegeben und die beiden Platindrähte im Abstand von 2 cm etwa 1 cm tief eingetaucht. Die Lösung wird gerührt, bis die anfängliche Gelbfärbung verschwunden ist. Dann werden 0,1 mL der Ferroin-Lösung zugegeben und die Lösung für 10 min bei 600 UpM gerührt. Anschließend stoppt man die Rührung, entfernt den Rührfisch aus der Lösung und zeichnet die Potentialverläufe der

beiden Platinelektroden jeweils unabhängig voneinander gegen die Zinkhalbzelle auf. Die Erfassung erfolgt bei Raumtemperatur und mit einer Frequenz von 10 Hz.

Die Anfangskonzentrationen in der angesetzten Lösung liegen bei: $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$.

Versuchsergebnisse

Während der 10-minütigen Rührphase zeigt die BZ-Lösung gut sichtbar stetige Wechsel zwischen einer rotbraunen „Grundfarbe“ und einer kurz aufblitzenden blauen Färbung. Nach dem Ende der Rührung nimmt die Intensität der Farbumschläge schnell ab und nach kurzer Zeit treten sie nicht mehr sichtbar auf. Nach einer Reaktionsdauer von ca. 2½ bis 3 h können in der nur noch schwach rotbraunen Lösung leicht blau schimmernde Muster aus Schleifen und Schlieren wahrgenommen werden. Bei genauer Betrachtung zeigen die Schleifen und Schlieren sehr langsame Farbwechsel.

In Abb. 5.16 ist der Potentialverlauf an beiden Platinelektroden bis 150 min nach Ende der Rührung dargestellt. Bis etwa 9 min nach Start der Messung oszilliert das Potential an beiden Elektroden näherungsweise synchron mit einer Frequenz von $3,8 \text{ min}^{-1}$. Die Amplitude beträgt zu Beginn bei beiden 60 mV (zwischen 1040 mV und 1100 mV) und verringert sich dann in der Anfangsphase geringfügig.

In der Folgezeit bis 150 min verläuft das Potential an beiden Elektroden in Form einer unregelmäßigen Schwebung, bei der die Amplitude zwischen minimalen 10 mV und maximalen 80 mV pendelt. Der Durchschnitt der Amplitude wächst dabei mit fortschreitender Reaktionsdauer an. Im Vergleich zueinander verlaufen die Potentialoszillationen an den beiden Elektroden jetzt uneinheitlich. In unregelmäßigem Rhythmus wechseln Phasen mit asynchronen Schwingungen (z.B. 94 – 98 min, 116 – 123 min) und Phasen mit synchronen Schwingungen (z.B. 98 – 108 min, 124 – 130 min); es überwiegen dabei synchrone Phasen. Der Wechsel synchron - asynchron erfolgt fast immer ohne Übergang mit Phasenverschiebung.

Nach 185 min (Abb. 5.17) zeigt das erfasste Potential ein vergleichsweise deutlich geordneteres Verhalten als in der Zeit bis 150 min und eine Tendenz zur Periodizität ist erkennbar. Diese Tendenz äußert sich einerseits in der Stabilisierung der Oszillationsmaxima an beiden Elektroden auf einen Wert von 1080 mV. Das Minimum variiert dagegen weiterhin im Spektrum zwischen 880 mV und 1010 mV, so dass sich Amplituden zwischen 70 mV und 200 mV ergeben. Andererseits verlaufen die Oszillationen nun an beiden Elektroden wieder völlig synchron. Die Lage der Schwingungsminima ist allerdings noch uneinheitlich und die Amplitude ist an beiden Elektroden damit nicht immer gleich groß; das in der Abbildung schwarz dargestellte Potential zeigt im Vergleich häufig Oszillationen mit größerer Amplitude. Die Schwingungsfrequenz hat sich im Verlauf der Reaktion mehr als halbiert und liegt nun einheitlich bei $1,7 \text{ min}^{-1}$.

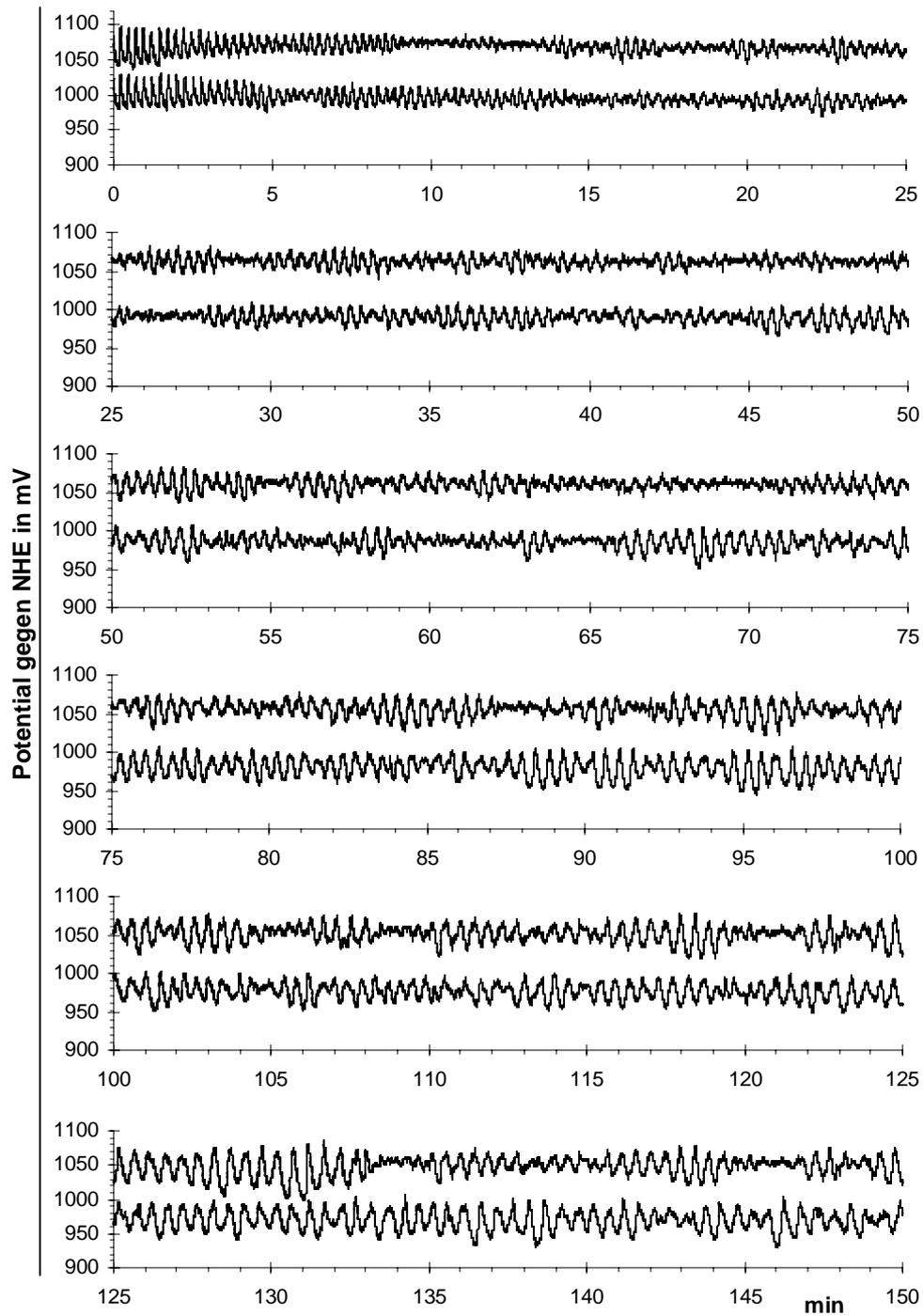


Abb. 5.16: Potential-Zeit-Verläufe an zwei Platinelektroden (der untere Potentialverlauf ist um -75 mV versetzt) in der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016$ mol/L, $c(\text{KBrO}_3) = 0,126$ mol/L, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375$ mol/L, $c(\text{KBr}) = 0,045$ mol/L, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740$ mol/L

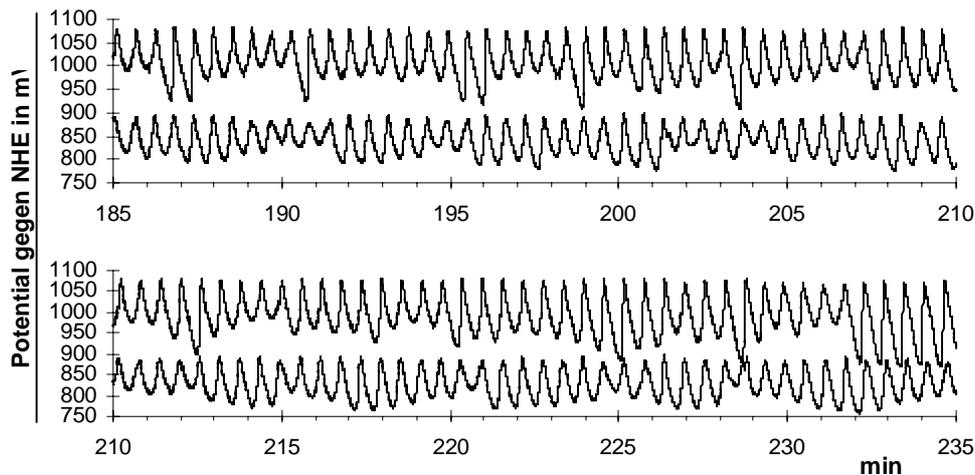


Abb. 5.17: Potential-Zeit-Verläufe an zwei parallelen Platinelektroden (der untere Potentialverlauf ist um -180 mV versetzt) der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016$ mol/L, $c(\text{KBrO}_3) = 0,126$ mol/L, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375$ mol/L, $c(\text{KBr}) = 0,045$ mol/L, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740$ mol/L

Auswertung und Interpretation

Das Potential dieser BZ-Lösung oszilliert hochfrequenter als die BZ-Lösung nach RUSTICI et al. Im Zeitverlauf können an beiden Elektroden aber auch hier ähnliche Übergangsphänomene erkannt werden wie zuvor beschrieben wurde. Zusätzlich können hier in Korrelation dazu verschiedene Phasen der Synchronisation zwischen den Potentialverläufen an beiden Elektroden beobachtet werden. In den ersten Minuten verlaufen die Potentialoszillationen an beiden Elektroden synchron und relativ regelmäßig mit abklingender Amplitude. Diese Phase entspricht der optisch wahrgenommenen abnehmenden Intensität der Farbumschläge. Nach 5 – 10 min beginnt eine sehr ausgedehnte aperiodische Phase mit einer unregelmäßigen Schwebung der Schwingungen. Im Vergleich beider Potentialverläufe fällt auf, dass asynchrone und synchrone Phasen jetzt ständig in unrhythmischer Folge abwechseln. Während dieser Zeit können keine Farboszillationen beobachtet werden, die Lösung verharrt in ihrer rotbraunen Grundfarbe.

Im späteren Reaktionsverlauf (nach 185 min, Abb. 5.17) geht das Potentialverhalten wieder in ein gleichmäßigeres Muster über, bei dem die Schwingungsmaxima durchgehend auf einem konstanten Potentialniveau liegen, während die Schwingungsminima einen unregelmäßigen Verlauf haben. Die durchschnittliche Amplitude erhöht sich während der Reaktionszeit beträchtlich. Der Potentialverlauf ist nun an beiden Elektroden wieder synchron bei unterschiedlicher Lage der Schwingungsminima. Die Intensität der rotbraunen Farbe der Lösung ist unterdessen deutlich schwächer geworden. Bei genauer Betrachtung sind in der Lösung schwach schimmernde Schleifen- und Schlierenmuster zu erkennen. Die Schleifen und Schlieren wechseln mit geringer Frequenz und kaum wahrnehmbar ihre Farbe.

Das Potentialverhalten der letzten Phase zeigt einerseits eine gewisse Konstanz und Ordnung (in Bezug auf die Maxima), andererseits eine völlige Unregelmäßigkeit (in Bezug auf die Minima). Die Abb. 5.18 zeigt die Attraktor-Rekonstruktion und die *return-map*-Abbildung des Zeitintervalls zwischen 185 und 210 min.

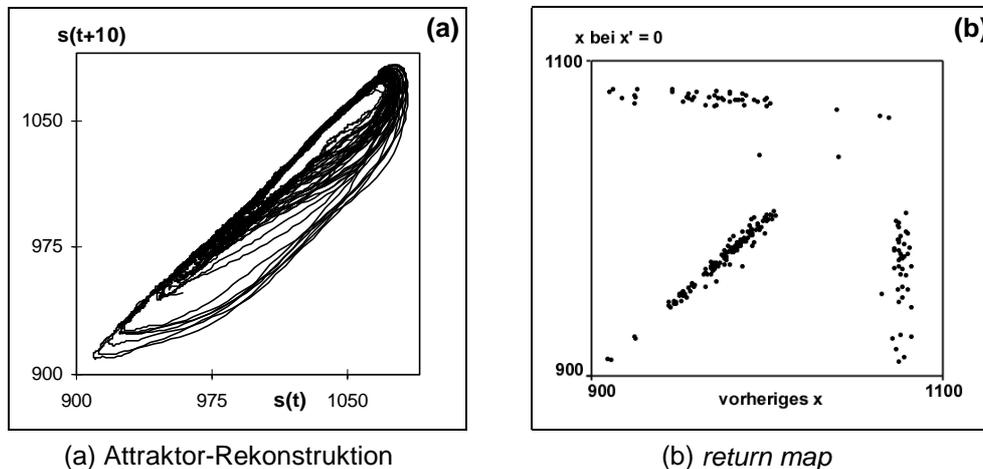


Abb. 5.18: Analyse der Phase 185 - 210 min des Potential-Zeit-Verlauf in Abb. 5.17

Der Attraktor zeigt eine muschelförmige Struktur; dabei kann ein gehäufter Durchlauf im inneren Bereich des Attraktors sowie verschiedene größere Bahnen erkannt werden. In der *return-map*-Abbildung erfolgt eine deutlich Auftrennung in drei bevorzugte Sektoren. Das Potentialverhalten dieser Phase wird daher als determiniert chaotisch eingestuft.

In Anlehnung an die Formulierung der verschiedenen Phasen bei der ungerührten BZ-Lösung nach RUSTICI et al. können für den Ferroin-katalysierten BZ-Ansatz folgende Phasen charakterisiert werden, wobei in Klammern das Verhalten der beiden Platinelektroden gegeneinander genannt ist:

- I: quasi-periodisch bei abklingender Amplitude (synchron)
- II: aperiodisch (unrhythmischer Wechsel synchron – asynchron)
- III: quasi-periodisch in Bezug auf die Oszillationsmaxima, aperiodisch in Bezug auf die Oszillationsminima (synchron)
- IV: quasi-periodisch in Bezug auf Oszillationsmaxima und –minima.

Bei der Phase III handelt es sich um den Bereich, für den chaotischer Determinismus angenommen werden kann. Der Zeitpunkt, bei dem der Übergang in diese Phase stattfindet, liegt im Rahmen zwischen etwa 120 und etwa 150 min.

Für die Beobachtung dieser Phase ist aber ein hoher Zeitbedarf nötig, der die Durchführung im Rahmen eines normalen Chemieunterrichts der Schule unrealistisch macht. Es wurde daher untersucht, ob eine Veränderung verschiedener Parameter das qualitativ gleiche Potentialverhalten auf einer kürzeren Zeitskala zeigt. Für eine realistische

schulische Durchführung sollte diese Zeitskala möglichst deutlich unter 90 min (der Dauer einer Doppelstunde) liegen.

Da die Reaktionsgeschwindigkeiten grundsätzlich von der Temperatur abhängen, besteht ein Ansatzpunkt für die Verkürzung der Zeitspanne bis zum Eintritt in Chaos in einer Temperaturerhöhung.

Versuch 5.3: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung bei erhöhter Temperatur

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 5.2, Magnetrührer mit Heizplatte, Rührfisch, Thermometer, Wasserbad

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau entspricht Abb. 5.14, der Ansatz der BZ-Lösung und die Durchführung erfolgt wie in Vers. 5.2 beschrieben, jedoch im Wasserbad während der 10-minütigen Rührphase erwärmt und anschließend der Potentialverlauf bei erhöhter Temperatur bestimmt. Die BZ-Lösung wird in einer ersten Durchführung auf 35°C, in einer zweiten auf 40°C erwärmt. Die Aufnahmefrequenz beträgt 10 Hz.

Versuchsergebnisse

In Abb. 5.19 ist der Potential-Zeit-Verlauf der BZ-Lösung bei 35 °C dargestellt. Das Potential oszilliert mit hoher Frequenz (durchschnittlich etwa $6,0 \text{ min}^{-1}$) und durchgehend aperiodischem Verlauf. Eine Tendenz zur Stabilisierung der Oszillationsmaxima ist nach ca. 40 min zu erkennen, eine längerfristige Konstanz wird aber während der Messung nicht erreicht. Das durchschnittliche Potentialniveau der Oszillationsmaxima zeigt außerdem eine leichte, abwärts gerichtete Drift von ca. 1080 mV auf 1030 mV nach 140 min. Das Potentialniveau der Oszillationsminima und damit der Amplitude ist über die gesamte Zeit aperiodisch. Die Amplitudenhöchstwerte steigen dabei während der Messung von 60 mV auf 130 mV an.

In der Zeit nach 140 min setzt eine deutliche Drift in der Potentiallage, vor allem in Bezug auf die Schwingungsmaxima, ein. Die durchschnittliche Amplitude der Schwingungen sinkt dabei insgesamt ab und beträgt nach 175 min nur noch 30 mV. Die Potentialveränderungen werden stetig unregelmäßiger mit sinkender Amplitude.

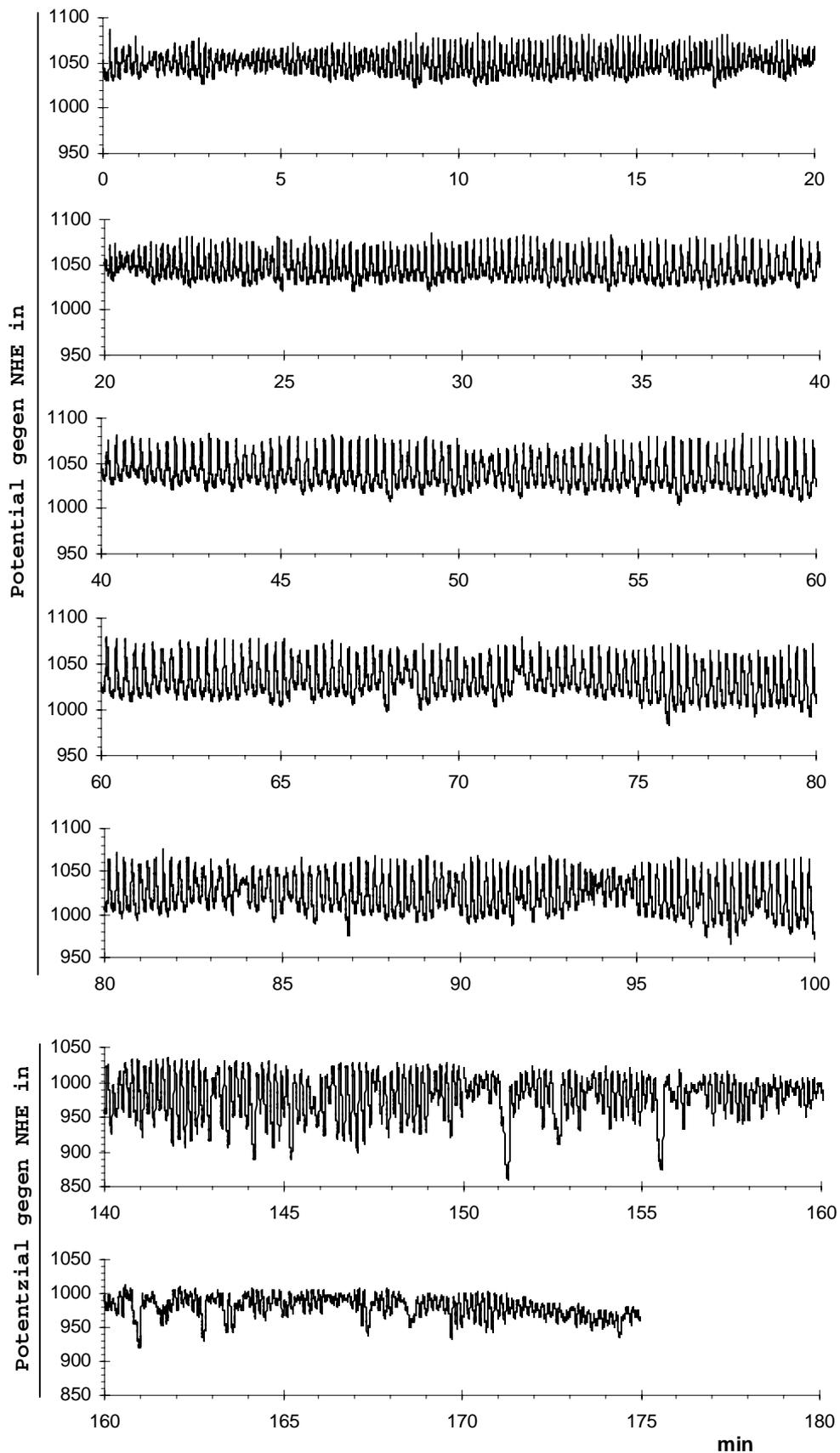


Abb. 5.19: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator bei 35°C ; $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$

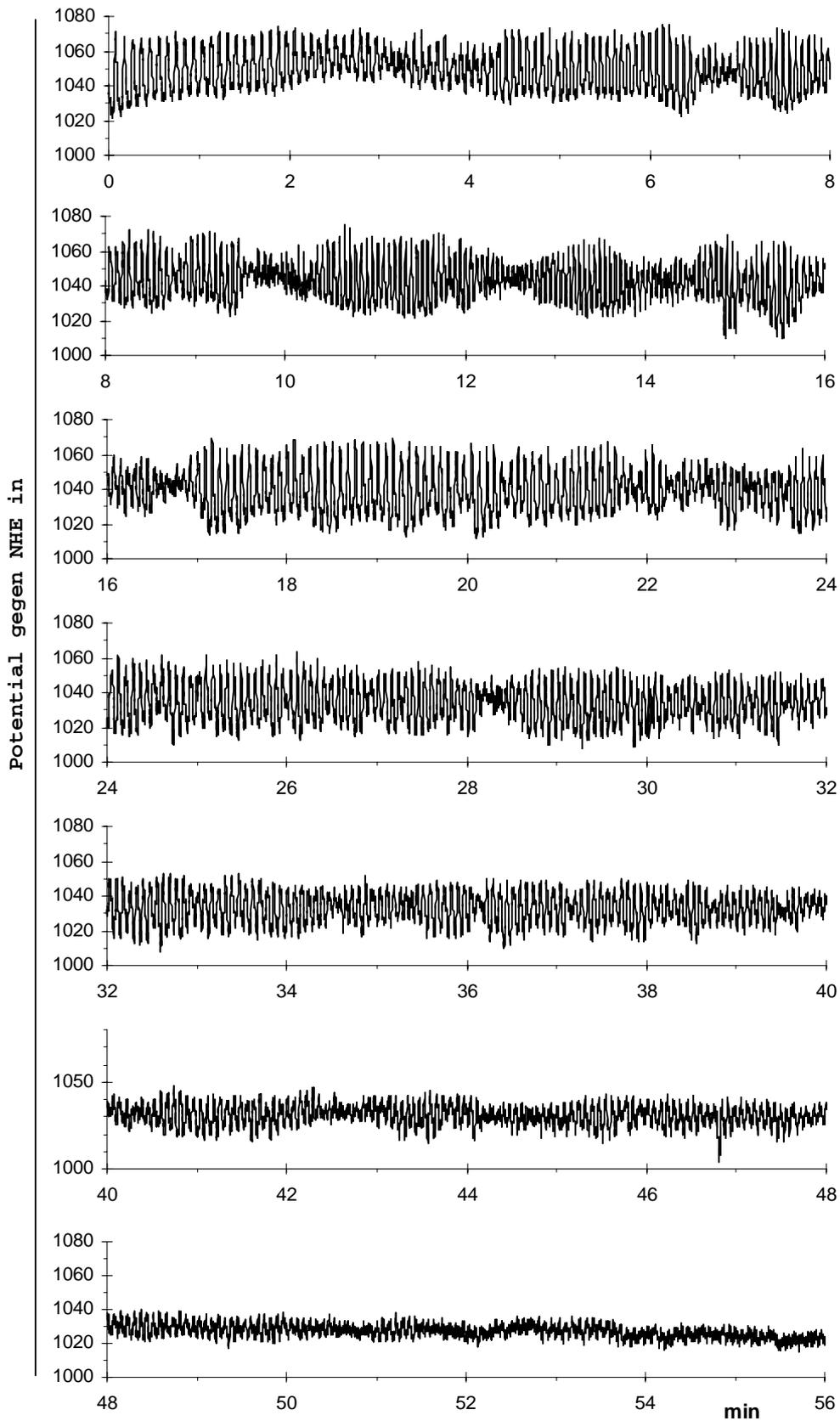


Abb. 5.20: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator bei 40°C; $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$

Das Potential der BZ-Lösung mit einer Temperatur von 40°C (Abb. 5.20) oszilliert sehr hochfrequent. Die Schwingungsfrequenz liegt insgesamt bei etwa 10 – 13 min⁻¹; es werden Höchstwerte von 17 min⁻¹ im Zeitintervall 8 - 16 min erreicht. Die Schwingungsamplitude verläuft während der Messung in Form einer aperiodischen Schwebung, die besonders gut im Zeitintervall 8 – 16 min zu erkennen ist. Bereits nach ca. 20 min beginnt die Amplitude abzuklingen und gegen Ende der Messung liegt sie bei nur noch ca. 10 mV. Der Potentialverlauf kann dann nur noch als „Rauschen“ ohne bestimmte Oszillationsmuster wahrgenommen werden. Eine Stabilisierung der Oszillationsmaxima auf einen annähernd konstanten Wert ist bei dieser Durchführung nur für sehr kurze Zeitintervalle zu erkennen (z.B. nach 17 – 21 min). Ein quasi-periodischer Verlauf der Maxima wird durch die früh einsetzende Potentialdrift aber nicht erreicht.

Auswertung und Interpretation

Das Potentialverhalten der BZ-Lösung bei Temperaturen von 35°C und 40°C weist eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtszustandes (ca. nach 60 min bei 40°C) aus. Infolge einer erhöhten Schwingungsfrequenz und allgemein höherer Oszillationsdynamik ist das Potentialverhalten aber während der gesamten Zeit sehr unregelmäßig. Es treten bei beiden Temperaturen keine Phasen auf, in denen mit Hilfe der Attraktor-Rekonstruktion und der *return maps* ein chaotischer Determinismus sicher nachweisbar ist. Eine Temperaturerhöhung erscheint daher nicht geeignet, um eine Zeitverkürzung der Oszillationsphasen unter Beibehaltung chaotischer Oszillationscharakteristiken zu erreichen.

Die BZ-Reaktion besteht aus einem komplexen, nichtlinearen Zusammenwirken verschiedener Einzelreaktionen (vgl. Kapitel 5.3). Auf dem Weg zum chemischen Gleichgewicht werden dabei brutto die Edukte Malonsäure und Bromat verbraucht. Aufgrund des späten Einsetzens der deterministisch-chaotischen Phase ist ein weiterer Ansatzpunkt die Verringerung der Anfangskonzentrationen.

Versuch 5.4: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung bei veränderter Konzentration

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 5.2, vier Reagenzgläser, Aqua dest.

Versuchsdurchführung

Zum Ansatz der BZ-Lösung werden 1:1 verdünnte Stammlösungen der in Vers. 5.2 beschriebenen verwendet. Von diesen verdünnten Lösungen werden jeweils 3,75 mL in ein Becherglas gegeben und nach dem Verschwinden der Gelbfärbung 0,1 mL der

unverdünnten Ferroin-Lösung zugegeben. Der Aufbau und die weitere Durchführung erfolgen wie in Vers. 5.2, die Aufnahme­frequenz beträgt 10 Hz.

Die Edukte haben nun folgende Konzentrationen in der BZ-Lösung: Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,063 \text{ mol/L}$, Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,188 \text{ mol/L}$, Kaliumbromid-Lösung, $c(\text{KBr}) = 0,022 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,369 \text{ mol/L}$.

Versuchsergebnisse

In dem aufgenommenen Potential-Zeit-Verlauf (Abb. 5.21) ist zu erkennen, dass weiterhin niedrigfrequente Potentialoszillationen auftreten. Die Frequenz liegt zu Beginn der Messung bei durchschnittlich $0,4 \text{ min}^{-1}$, gegen Ende bei $0,3 \text{ min}^{-1}$.

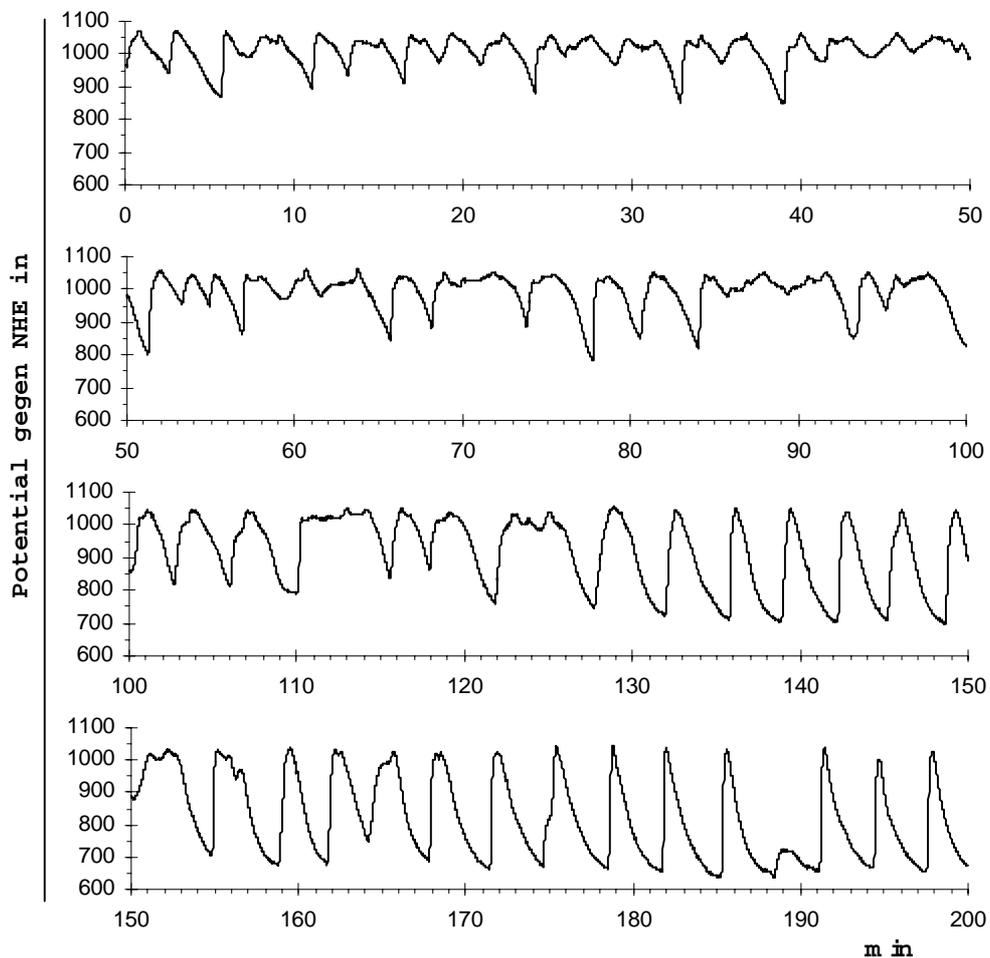


Abb. 5.21: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBrO}_3) = 0,063 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,188 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,022 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,369 \text{ mol/L}$

Die Maxima der Potentialoszillationen liegen während der gesamten Messung auf einem sehr stabilen Niveau, dessen Wert sich von anfänglichen 1080 mV nur geringfügig auf 1050 mV gegen Ende der Messung absenkt. Im Vergleich dazu verlaufen die Potentialwerte der Schwingungsminima in der Zeit bis 125 min unregelmäßig, so dass

der Oszillationsverlauf in dieser Phase insgesamt als aperiodisch charakterisiert werden kann. Die Amplitude variiert im Spektrum 30 – 380 mV.

In der Zeit nach 125 min ist eine Tendenz zur Stabilisierung der Oszillationsminima zu erkennen und es gibt Intervalle mit annähernd (quasi-) periodischen Oszillationen. Ein stetiger Übergang von der aperiodischen in diese quasi-periodische Phase ist offensichtlich nicht vorhanden. Die Amplitude liegt in den quasi-periodischen Intervallen bei 350 – 380 mV.

Auswertung und Interpretation

Das Potential oszilliert von Beginn an mit quasi-periodischen Maxima und aperiodischen Minima. Die qualitativen Charakteristika entsprechen der im Vers. 5.2 beschriebenen chaotisch deterministischen Phase. Abb. 5.22 zeigt die graphische Analyse der Zeitreihe 0 – 50 min aus Abb. 5.20. abgebildet. Es ergeben sich ähnliche Strukturen des Attraktors und der *return map* wie für die determiniert chaotischen Phase in Vers. 5.2 (s. Abb. 5.18).

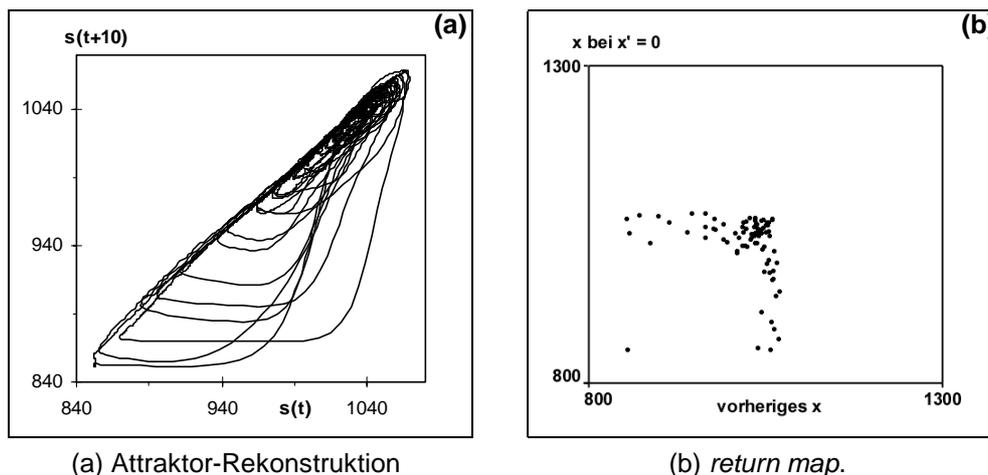


Abb. 5.22: Analyse der Phase 0 - 50 min des Potential-Zeit-Verlauf in Abb. 5.12

Die Potentialoszillationen der 1:1-verdünnten BZ-Lösung im Untersuchungszeitraum 0 – 50 min können also ebenfalls als determiniert chaotisch eingestuft werden. Im späteren Reaktionsverlauf (150 – 200 min) ist dann auch eine Tendenz zur Stabilisierung der Oszillationsminima und damit zu insgesamt quasi-periodischen Potentialoszillationen zu erkennen. Ein Nachteil dieses Ansatzes ist, dass die Potentialoszillationen nur mit relativ niedriger Frequenz erfolgen. So können in einem kurzen Zeitraum nur wenige Peaks aufgenommen und analysiert werden. Trotz der deutlichen Potentialoszillationen und hoher Amplitude sind bei dieser Lösung außerdem keine optisch sichtbaren Farboszillationen zu beobachten.

Weitere Untersuchungen zu veränderten Konzentrationen sind im Anhang beschrieben, da keine wesentlichen Verbesserungen erzielt werden konnten.

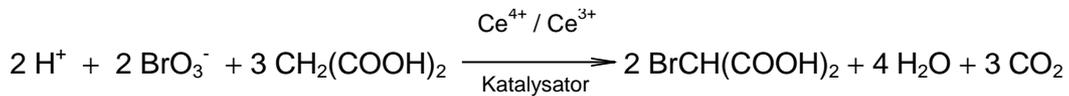
Im Potentialverlauf der untersuchten 2:1- und 3:1-Verdünnungen der ursprünglichen BZ-Lösung konnten keine vergleichbaren Charakteristika beobachtet werden. Das Potential oszillierte im Untersuchungszeitraum durchgehend aperiodisch (siehe Versuch A.12 und A.13).

Neben der Verdünnung aller Anfangskonzentrationen ist auch untersucht worden, wie sich das Potential bei Verdünnung nur einzelner Edukte verhält. In den Versuchen A.14 bis A.16 ist der Potential-Zeit-Verlauf von BZ-Ansätzen mit jeweils 1:1- und 3:1-verdünnten Anfangskonzentrationen der Malonsäure, des Kaliumbromat und der Schwefelsäure dargestellt und beschrieben. Bei allen Lösungen oszilliert das Potential im Zeitraum bis 100 min aperiodisch. Die gesuchten Charakteristika (quasi-periodische Maxima) treten dabei nicht auf, so dass die Ansätze keine Möglichkeit zur Zeitverkürzung bieten.

Auch durch Erhöhung der Katalysator-Konzentration ist eine Beschleunigung des Reaktionsablaufes denkbar. In Versuch A.17 ist der Potential-Zeit-Verlauf der unverdünnten BZ-Lösung mit vier verschiedenen Ferroin-Konzentrationen gezeigt. Das Potentialverhalten dieser Lösungen wird durch die Erhöhung der Katalysator-Konzentration insgesamt verändert. Im Reaktionsverlauf vergrößert sich die Amplitude beträchtlich und die Frequenz reduziert sich deutlich. Die Potentialoszillationen werden außerdem von einem stärkeren „Rauschen“ begleitet. Das gesuchte Verhalten konnte daher bei diesen Ansätzen nicht gefunden werden.

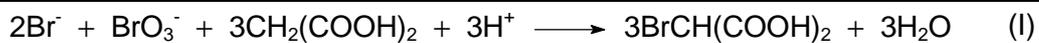
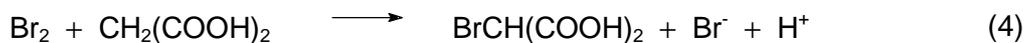
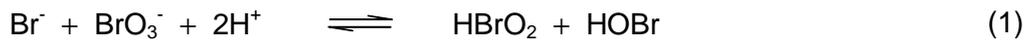
5.3.2 Überlegungen zum Mechanismus der Phasenübergänge bei der ungerührten BZ-Lösung

Betrachtet man die folgende Reaktionsgleichung, so lässt sich das komplexe Reaktionsvermögen zunächst kaum erahnen:

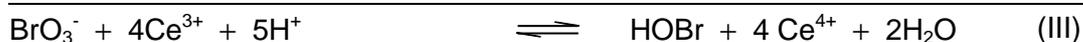
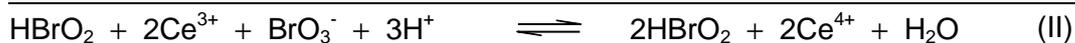
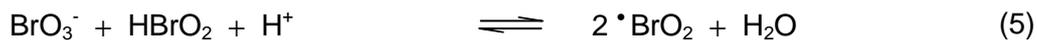


Ein erster detaillierterer Reaktionsmechanismus wurde von NOYES, FIELD und KÖRÖS entwickelt [NOYES et al. 1972] und später auf ein Grundkonzept vereinfacht [SCHNEIDER, MÜNSTER 1996]. Danach gibt es einen nicht-radikalischen Prozess A und einen radikalischen Prozess B. Ein dritter Prozess C steuert das System, in dem er zwischen Prozess A und B hin- und herschaltet.

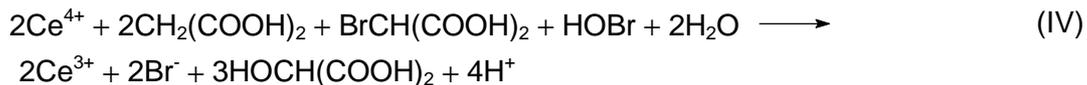
Prozess A:



Prozess B:



Prozess C:



Der Prozess C ist bisher nicht völlig aufgeklärt, so dass Gleichung (IV) nur die Gesamtreaktion wiedergibt. Eine ausführliche Diskussion des Reaktionsmechanismus geben SCHNEIDER und MÜNSTER [SCHNEIDER, MÜNSTER 1996, S.67-75].

Die Potential- und Farboszillationen der BZ-Reaktion erklären sich durch die Oxidation von Cer(III)-Ionen zu Cer(IV)-Ionen nach Gleichung (II) in Prozess B und die Rückreaktion zu Cer(III)-Ionen nach Gleichung (IV) in Prozess C; die Cer-Ionen bleiben in

Prozess A unverändert. Das Hin- und Herschalten zwischen Prozess A und B über C wird also von einem periodischen Wechsel des Redox-Zustandes begleitet.

In Bezug auf das komplexe Verhaltensspektrum ist vor allem die *Autokatalyse* in Prozess B hervorzuheben. In diesem Prozess entstehen aus einem Molekül bromige Säure (HBrO_2) zwei neue Moleküle der Spezies (Gleichung II). Diese neugebildeten Moleküle können nun wiederum Edukte für einen Durchlauf von Prozess B sein - entsprechend entstehen dann vier neue Moleküle. Diese Autokatalyse ist eine Form der nichtlinearen Rückkopplung, die (wie beschrieben) eine Voraussetzung für komplexe und chaotische Verhaltensweisen ist.

Die in den vorangegangenen Versuchen diskutierten Phasen aperiodischen und determiniert chaotischen Potentialverhaltens können nicht beobachtet werden, wenn die entsprechende Lösung gerührt wird. Die Konzentrationen der reagierenden Substanzen sind bei ungerührter und gerührter Durchführung jeweils gleich und können entsprechend nicht allein die Ursache für das aperiodische Verhalten sein.

Der zugrundeliegende Mechanismus der Phasenverläufe ungerührter Lösungen ist bislang weitgehend ungeklärt. RUSTICI et al. führen Diffusions- und Konvektionsbewegungen als beteiligte Faktoren an, ohne einen konkreten Mechanismus anzugeben. Ihre Vermutungen beziehen sich auf die von ihnen untersuchte BZ-Lösung mit $\text{Ce}^{3+/4+}$ -Katalysator. Im Weiteren wird davon ausgegangen, dass die gleichen Ursachen auch für den Phasenverlauf bei der BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator gelten. [RUSTICI et al. 1999]

Sie weisen auf ein Wechselspiel zwischen Reaktionskinetik, Diffusion und Konvektion hin, das eine Ursache für die Übergänge in eine aperiodische Phase hinein und hinaus sein könnte [RUSTICI et al. 1999]. Entsprechend wäre dann in diesem Wechselspiel auch ein chaotischer Determinismus zu suchen. Durch die oszillierenden Eigenschaften der BZ-Lösung entstehen sich ausbreitende chemische Wellen. Diese Wellen führen zu kleinräumigen Konzentrationsgradienten und damit zu Dichtegradienten innerhalb der BZ-Lösung [LEGAWIEC, KAWCZYNSKI 1997]. Auch die freiwerdende Reaktionsenthalpie (vgl. Vers. A.18) trägt zu einem Dichtegradienten in der Lösung bei. Bei einer Rührung werden die Gradienten innerhalb der Lösung sofort ausgeglichen. Bei Nichtrührung bleiben Unterschiede erhalten und es setzt ein Ausgleich durch Diffusions- und Konvektionsströmung ein. Durch die Konvektion wird die Wellenausbreitung behindert und dadurch wiederum die Konvektion verändert [LEGAWIEC, KAWCZYNSKI 1997]. Es entsteht ein Rückkopplungsmechanismus der Ausgleichsströmung auf die verursachende Wellenausbreitung. SCHNEIDER und MÜNSTER weisen darauf hin, dass auch im Durchflussrührreaktor (CSTR) bereits geringfügige Änderungen in der Rührgeschwindigkeit und damit im Grad der Vermischung die Reaktionskinetik beeinflussen und zu verschiedenen dynamischen Verhaltensweisen führen [SCHNEIDER, MÜNSTER 1996, S.4].

In einer früheren Veröffentlichung zeigen RUSTICI et al., dass bei einsetzender Rührung während der aperiodischen Phase sofort periodische Oszillationen einsetzen, die nach

dem erneuten Stopp der Rührung (nach ca. 5 min Dauer) wieder langsam in ein aperiodisches Verhalten zurückgehen [RUSTICI et al. 1996]. Beide Phänomene unterstützen die Theorie des Wechselspiels zwischen Reaktionskinetik, Diffusion und Konvektion: Bei Einsetzen der Rührung findet eine Vermischung statt, und die Ausgleichsströmungen werden gestoppt. Nach dem Rührstopp stellt sich die Aperiodizität erst nach längerer Zeit wieder ein, da sich Diffusions- und Konvektionsprozesse langsam wieder ausbilden. In diesem Sinne ist auch die anfängliche quasi-periodische Phase der ungerührten Lösung zu erklären. Außerdem wird berichtet, dass bei einer Erhöhung der Viskosität der BZ-Lösung (durch Zugabe von Polyethylenglykol) ausschließlich periodische Oszillationen auftreten. Dadurch wird der Einfluss von Konvektion und Diffusion zusätzlich bekräftigt. [RUSTICI et al. 1999]

Für den zweiten Übergang des Potentialverhaltens aperiodisch \rightarrow (quasi-) periodisch im späteren Reaktionsverlauf wird der Verbrauch von Edukten verantwortlich gemacht [RUSTICI et al. 1999]. Die Verarmung der Lösung an Edukten führt zu einer Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch zu einer verringerten Wellendynamik und zu Verschiebungen in der Interaktion zwischen Konvektion und Diffusion.

In der Literatur unbeschrieben ist, dass die Phasen unterschiedlich periodischen Verhaltens mit unterschiedlichen Phasen der Synchronisation im Potential zwischen verschiedenen Regionen der Lösung korrelieren. Der Verlauf der Synchronisation in Bezug auf die Potentialoszillationen wurde durch Vers. 5.2 beschrieben. Ein tendenziell analoger Verlauf wurde ebenfalls für den Ansatz nach RUSTICI et al. beobachtet (vgl. Vers. A.19). Die Ursache hierfür könnte ebenfalls in der entstehenden Heterogenität der Lösung bei Nichtrührung gesehen werden. Bei Rührung und kurz nach dem Ende der anfänglichen Vermischung (Phase I) oszilliert die gesamte homogene BZ-Lösung in einer Phase. In der aperiodischen Phase II entstehen Konzentrationsunterschiede innerhalb der Lösung, und unterschiedliche Volumeneinheiten oszillieren dann mit unterschiedlicher Frequenz und Amplitude quasi unabhängig voneinander. Die erneute Synchronisation der Frequenz (aber nicht der Amplitude) in der chaotischen Phase III deutet dann darauf hin, dass die BZ-Lösung homogener ist als zuvor, und größere Volumenbereiche daher konzertiert oszillieren. Hierzu könnte auch beitragen, dass das Wechselspiel zwischen Reaktionskinetik und Konvektionsströmung nun zugunsten einer eher ungehinderten Wellenausbreitung verschoben ist. Es wäre vorstellbar, dass sich Pulswellen von einem Schrittmacherzentrum durch einen größeren Lösungsbe- reich ausbreiten.

In Vers. A.20 wurde untersucht, wie sich das Potential verhält, wenn räumliche Prozesse innerhalb der BZ-Lösung während der determiniert chaotischen Phase III durch eine kurzfristige Rührung (10 s, 600 UpM) gestört werden. Das Potentialverhalten blieb in seiner Charakteristik zunächst unverändert und sprang nicht zurück in die aperiodische Phase II. Letzteres wurde infolge der Zerstörung des bestehender Raummusters aus Konvektionsströmung und Wellenausbreitung erwartet. Dagegen geht das Potentialverhalten etwa 10 min nach der Störung spontan in eine quasi-

periodische Form über. Durch wiederholte kurzfristige Rührungen (im Abstand von ca. 25 min) wird der quasi-periodische Verlauf später stabilisiert.

Anhand der experimentellen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Ferroin-katalysierte BZ-Reaktion in einem geschlossenen und ungerührten Ansatz ein komplexes System ist, das eine Vielzahl dynamischer Verhaltensweisen zeigt. Unter anderem sind aperiodische Sequenzen gefunden worden, die mit Hilfe einfacher Analysemethoden wie der Attraktor-Rekonstruktion und der Abbildung von *return maps* als determiniert chaotisch interpretiert werden können. Weiterhin sind Formen von Mehr-Peak-Oszillationen als Anzeichen für Periodenverdopplung beobachtet worden. PEITGEN et al. bemerken hierzu:

„Sobald sich ein System (insbesondere ein komplexes System, das in der Natur wirklich vorkommt) so verhält, daß man Periodenverdopplung beobachten kann, kann man mit größter Wahrscheinlichkeit sogar die vollständige Struktur eines Feigenbaum-Diagramms darin entdecken“
[PEITGEN et al. 1994, S. 139].

Die Beobachtung stützt daher die Interpretation der aperiodischen Sequenzen als determiniert chaotisch.

Ein qualitativ ähnliches Verhalten wurde bei dem von RUSTICI et al. vorgestellten BZ-System nicht gefunden. Für die dort auftretenden aperiodischen Sequenzen war ein chaotischer Determinismus mit Hilfe der beschriebenen Methoden nicht nachweisbar, so dass sie als stochastisch, d.h. zufällig interpretiert werden.

6. FRAKTALE GEOMETRIE IN CHEMISCHEN SYSTEMEN

„*Wolken sind keine Kugeln, Berge keine Kegel, Küstenlinien keine Kreise. Die Rinde ist nicht glatt – und auch der Blitz bahnt sich seinen Weg nicht gerade.*“

BENOÎT B. MANDELBROT

[MANDELBROT 1991, S. 13]

6.1 Einführung

Im vorangegangenen Kapitel wurde auf zeitliche Entwicklungen von komplexen Systemen eingegangen, die durch nichtlineare Rückkopplungen zu chaotischem Verhalten führen. Mit den dort vorgestellten Methoden, z.B. der Attraktor-Rekonstruktion, analysiert die Chaostheorie das Systemverhalten auf Ordnung, sprich Determinismus. Diese mit Hilfe des Computers erzeugten Darstellungen, in Abb. 6.1.1 der LORENZ-Attraktor und in Abb. 6.1.2 das FEIGENBAUM-Diagramm weisen erstaunliche Merkmale auf, die Gegenstand der *Fraktal-Theorie* sind. Fraktale sind komplexe räumliche Muster, die entstehen, wenn eine bereits gebildete Teilstruktur auf die weitere Strukturbildung rückwirkt. Exemplarisch ist in Abb. 6.1.3 ein mathematisches Fraktal, der BARNSELY-Farn und in Abb. 6.1.4 ein natürliches Fraktal, eine Eiche abgebildet.

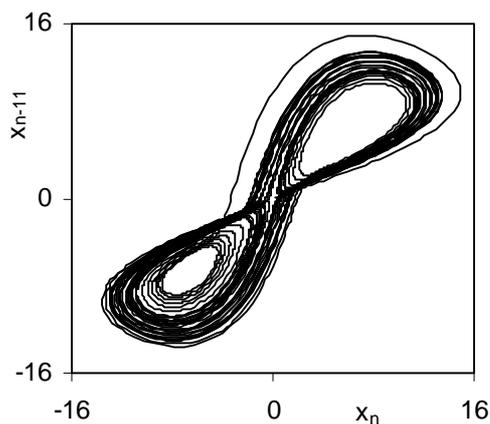


Abb. 6.1.1: LORENZ-Attraktor,
vgl. Kap. 5.2

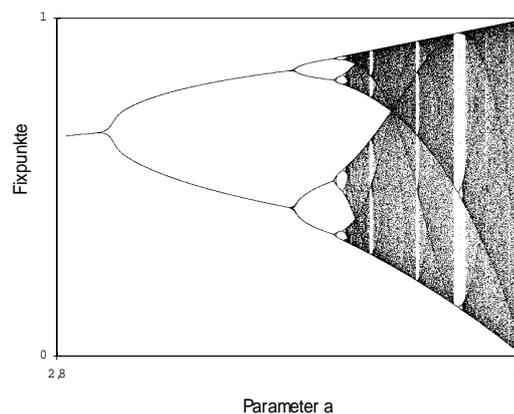


Abb. 6.1.2: FEIGENBAUM-Diagramm,
vgl. Kap. 5.2



Abb. 6.1.3: BARNSLEY-Farn
[aus: BEHR 1989, S. 48]



Abb. 6.1.4: Eiche

Demnach sind Chaos und Fraktale eng verwandte Naturphänomene. Die Chaosforschung beschäftigt sich mit dynamischer Komplexität, also Komplexität einer *zeitlichen* Entwicklung, wogegen sich die fraktale Geometrie mit der Komplexität von Strukturen und Mustern *im Raum* befasst.

„Fast immer zeichnet das Chaos eine fraktale Spur. Und oft steht hinter einem faszinierend schönen fraktalen Muster ein chaotischer Prozess. Fraktale Geometrie ist die Geometrie des Chaos.“ [PEITGEN, JÜRGENS, SAUPE 1992, S. xi]

Zur Annäherung an das Thema *Fraktale* ist ein Blick in die Geschichte sehr lohnenswert. Einer der ersten, der aus heutiger Sicht im Zusammenhang mit der Thematik *Fraktale* genannt werden muss, ist der Göttinger Professor für Physik und Mathematik Georg Christoph LICHTENBERG (1742-1799). Im Jahre 1777 beobachtete er zufällig den Niederschlag von Staub auf die Oberfläche seines Elektrophors, einem Gerät zur Erzeugung elektrostatischer Spannungen, und schildert überrascht:

„... daß der auf der Grundfläche liegende Staub diese nicht, wie zuvor den Schild, gleichmäßig bedeckte, sondern sich nun an mehreren Stellen zu meinem großen Vergnügen in kleinen Sternen anordnete, die anfangs matt und schwer zu erkennen waren, die aber, als ich mit Eifer mehr Staub darauf streute, sehr deutlich und sehr schön wurden Es zeigten sich mitunter fast unzählbar viele Sterne, Milchstraßen und größere Sonnen“.
[LICHTENBERG zit. nach JOOST 2000]

Die Faszination ist unschwer nachzuvollziehen, wenn man die als *LICHTENBERG-Figuren* (Abb. 6.1.5) bezeichneten Entladungsmuster betrachtet.



Abb. 6.1.5: *LICHTENBERG-Figur*, dem Originalexperiment nachgestellt
[aus: JOOST 2000]

Bei seinem Versuch, die Gebilde zu beschreiben, formuliert er mit den Worten

„Alles ist sich gleich, ein jeder Teil repräsentiert das Ganze“

[LICHTENBERG zit. nach PEITGEN et al. 1992, S. x]

bereits den wesentlichen Aspekt der fraktalen Geometrie, die *Selbstähnlichkeit*, ohne zu ahnen, welche Grundsätzlichkeit dieser Aussage für die Beschreibung der Natur im 20. Jahrhundert beigemessen werden würde. Aber auch damals stießen die Figuren auf großes Interesse, denn man war erstmals in der Lage, Elektrizität sichtbar zu machen.

Aus heutiger Sicht stellen die LICHTENBERG-Figuren ein klassisches Beispiel für die Erzeugung natürlicher Fraktale, die in Kap. 6.2.4 ausführlich beschrieben sind, dar.

Für die Entwicklung der Theorie zur fraktalen Geometrie leisteten verschiedene Mathematiker, u. a. Georg CANTOR, David HILBERT, Helge VON KOCH, Waclaw SIERPINSKI, Gaston JULIA und Felix HAUSDORFF, zwischen 1872 und 1919 ähnlich unbewusst Pionierarbeit. Die von ihnen entwickelten Gebilde wie die CANTOR-Menge, die KOCH-Kurve, die HILBERT-Kurve oder das SIERPINSKI-Dreieck wurden zunächst bestenfalls als außergewöhnliche Objekte, wenn nicht gar

„als <pathologisch>, ... als eine <Galerie von Monstern> - dem Kubismus und der atonalen Musik verwandt“ [DYSON zitiert nach MANDELBROT 1991, S. 15]

bezeichnet. Sie sind es aber gerade gewesen, die für Benoît B. MANDELBROT bei der Entwicklung einer neuen Geometrie, der *fraktalen Geometrie*, Schlüsselrollen spielten.

„Die beste Art, ... (MANDELBROTS) Beitrag zu beschreiben, geht von der Feststellung aus, daß einige „Buchstaben“, wie z.B. die CANTOR-Menge, schon vorhanden waren, daß er aber weiterging und hieraus eine Sprache entwickelte. Mit anderen Worten bemerkte er, daß das scheinbar Außergewöhnliche eher die Regel ist, und er entwickelte eine systematische Sprache mit Wörtern, Sätzen und einer Grammatik.“

[PEITGEN, JÜRGENS, SAUPE 1992, S. 82]

Er hat damit nicht nur die *mathematischen Monster* von SIERPINSKI, KOCH u.a. theoretisch begründet sowie die LICHTENBERG-Figuren beschreibbar gemacht, sondern auch

„ein neues Denken in Gang gebracht – eine Welle, die in ihrer Kraft, Kreativität und Weiträumigkeit längst ein interdisziplinäres Ereignis ersten Ranges geworden ist“. [JÜRGENS, PEITGEN, SAUPE 1989]

Im folgenden Kapitel wird zunächst erläutert, was gegenwärtig unter dem Begriff *Fraktal* verstanden wird. Daran anschließend wird der charakteristische Aspekt fraktaler Strukturen, die Selbstähnlichkeit und Skaleninvarianz veranschaulicht. Des Weiteren wird eine Methode zur Quantifizierung vorgestellt, nämlich die Bestimmung der fraktalen Dimension. Eine Darstellung der Bildungsgesetze mathematischer Fraktale soll dazu dienen, die abschließend gezeigte Vielzahl und Vielfalt der natürlichen Beispiele qualitativ nachvollziehbar zu machen.

Zur Erklärung der Ausbildung natürlicher fraktaler Strukturen hat sich eine Modellbildung durch Simulationen möglicher ablaufender Prozesse zu einem tragfähigen Konzept entwickelt, in das in Kap. 6.2.5 eingeführt wird.

In Kap. 6.3 werden Grundlagen zur Kristallisation und Strukturbildung bei der elektrochemischen Metallabscheidung erläutert. Daran schließt sich die Darstellung eigener experimenteller Untersuchungen (Kap. 6.4) fraktaler Strukturbildung bei der elektrochemischen Metallabscheidung einschließlich ihrer Diskussion an. In Kap. 6.5 wird eine vergleichende Betrachtung der erzeugten fraktalen Metallabscheidungen mit Ergebnissen einer auf der Basis von WITTEN und SANDER entwickelten Simulation vorgenommen.

In Kap. 7.7 werden schließlich die gewonnenen Ergebnisse unter didaktisch-methodischen Gesichtspunkten beleuchtet.

6.2 Grundlagen der fraktalen Geometrie

Der Begriff *Fraktal* ist eine Wortschöpfung MANDELBROTS, die er vom lateinischen Adjektiv *fractus* = *in Stücke zerbrochen* bzw. *irregulär*, abgeleitet hat [MANDELBROT 1991, S. 16]. Unter dieser Bezeichnung subsumiert man heute sämtliche mathematischen Abbildungen oder real existierende Formen, deren komplexe Struktur nicht mit der klassischen euklidischen Geometrie beschrieben werden kann.

„In general, we call a physical object fractal, if measuring its volume, surface or length ... [makes it impossible] to obtain a well converging finite measure for these quantities ... over several orders of magnitude.“ [VICSEK 1992, S. 11]

Die euklidische Geometrie, die auf den griechischen Mathematiker EUKLID (300 v. Chr.) zurückgeht, beinhaltet als Grundelemente Kreise, Kugeln, Linien, Dreiecke, Rechtecke, Würfel oder Kegel. Mit ihnen sollten sich alle natürlichen Körper konstruieren lassen, so dass die Volumina, Oberflächen oder Umfänge entsprechend der geometrischen Gesetzmäßigkeiten ihrer Bausteine ermittelt werden können. Letztlich lassen sich sämtliche euklidische Figuren auf eine gerade Linie oder ebene Fläche zurückführen, selbst die Beschreibung gekrümmter Oberflächen oder Kurven ist mit geeigneten Approximationen möglich. Diese Möglichkeiten verdanken wir LEIBNIZ und NEWTON, die mit der Entwicklung der Infinitesimalrechnung und der daraus resultierenden Eigenschaft der Differenzierbarkeit die Linearisierung zu einem

„wesentlichen Element der Komplexitätsreduktion im mathematisch-physikalischen Denken“ [SCHLICHTING 1992]

gemacht haben. Diese mathematische Naturbeschreibung prägt bis heute das menschliche Denken und Handeln, was sich vor allem in der Technik, der Architektur und dem Verkehrswesen äußert [SCHLICHTING 1992].

Es ist MANDELBROT zu verdanken, dass wir heute eine neue Geometrie zur adäquaten Beschreibung mathematischer und natürlicher fraktaler Figuren besitzen. Er erkannte, dass die klassische euklidische Geometrie ein zu eingeschränktes Weltbild vermittelt. In seinem 1967 erschienenen Aufsatz *„How long is the coast of Britain?“* [MANDELBROT 1967] greift MANDELBROT das Problem der Vermessung natürlicher Formen auf und diskutiert es am Beispiel der Bestimmung der Küstenlänge Großbritanniens. In Abb. 6.2.1 sind drei Ausschnitte aus dem Küstenverlauf Großbritanniens dargestellt.

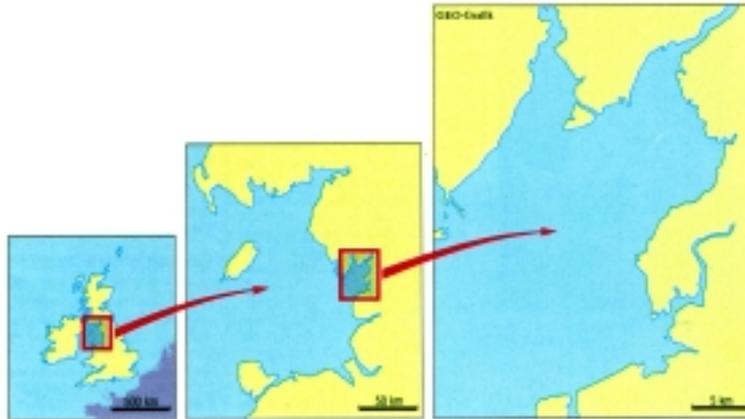


Abb. 6.2.1: Ausschnittsvergrößerungen der Küste Großbritanniens
[aus: GEO 1990, S. 188]

Eine „Küstenlinie“ ist aber keine Linie, denn es existieren Buchten, Vorsprünge und Flussmündungen. Bei der Vermessung, z.B. anhand einer Satellitenaufnahme, wird die Küste daher in mehrere Abschnitte zerteilt, die auf der Aufnahme jeweils annähernd gerade erscheinen. Die Küstenlänge ist dann gleich der Summe der Länge aller Abschnitte. Die Abb. 6.2.1 verdeutlicht jedoch, dass vernachlässigte Unebenheiten bei einer höheren Vergrößerung ebenso zerklüftet erscheinen wie die gesamte Küste selbst. Der Küstenabschnitt ist somit länger als die gezogene „Luftlinie“ bei geringerer Vergrößerung. Letztlich könnte der Maßstab bis zur Größe der Sandkörner verringert werden, ohne dabei auf einen geraden Verlauf der Küste zu stoßen - jeder Vergrößerungsschritt bewirkt dabei auch eine Küstenverlängerung. Die Schlussfolgerung von MANDELBROT war, dass es für bestimmte natürliche Formen, wie z. B. die Küsten von Inseln, keine exakte Längenangabe geben kann, sie

„ ... ist also keine Größe im gewohnten Verständnis. Ihr Wert hängt von der Genauigkeit bzw. vom Maßstab ab, mit der die Länge ausgemessen wird. Die Brisanz dieses Befundes könnte man mit der Behauptung umschreiben: Alle Küsten und Landesgrenzen sind gleich lang.“ [SCHLICHTING 1992]

Der gewählte Maßstab bestimmt also das Ergebnis und nicht die Form selbst. Beispielsweise findet man für die Grenzlänge zwischen Portugal und Spanien unterschiedliche Angaben. Sie wird in einem portugiesischen Lexikon mit 1214 km, in einem spanischen Lexikon mit 987 km ausgewiesen [SCHLICHTING 1992]. Im „kleineren“ Portugal wurden offensichtlich für die Längenbestimmung Landkarten mit kleinerem Maßstab benutzt als im „größeren“ Spanien.

6.2.1 Selbstähnlichkeit und Skaleninvarianz

Mit der Erkenntnis, dass eine natürliche Grenzlinie nicht maßstabsunabhängig exakt vermessen werden kann, beschrieb MANDELBROT einen Sachverhalt, der für alle Formen gilt, für die die euklidische Geometrie nicht mehr anwendbar ist: Für jeden Maßstab ergibt sich grundsätzlich eine ähnliche Struktur, denn auf allen Vergrößerungsstufen kann man ein zerklüftetes Muster aus Einbuchtungen und Vorsprüngen erkennen. Einer Satellitenaufnahme kann man ohne definierte Anhaltspunkte nicht spontan den zugrunde liegenden Maßstab ansehen. Das heißt eine Analyse bei unterschiedlichen Größenmaßstäben führt immer wieder zu denselben Grundelementen [JÜRGENS et al. 1989].

Diese Eigenart wird als *Selbstähnlichkeit* bezeichnet. Das mathematische Beispiel der KOCH-Kurve – auch *Schneeflockenkurve* genannt – verdeutlicht dies besonders gut. In der Abb. 6.2.2 sind die ersten Konstruktionsschritte dargestellt.

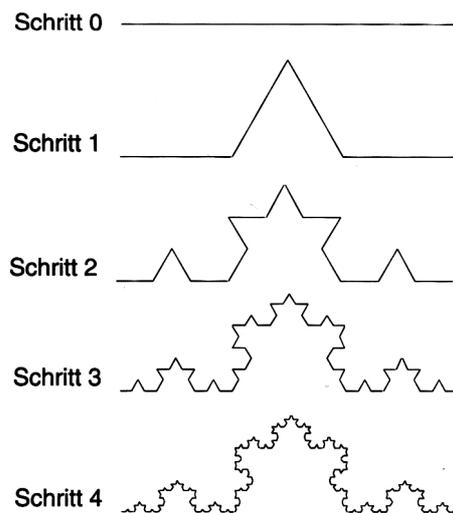


Abb. 6.2.2: Erste Konstruktionsschritte der KOCH-Kurve [aus: SCHROEDER 1994, S. 9]

Der Beginn für die Konstruktion der KOCH-Kurve stellt eine gerade Strecke dar. Das Bildungsgesetz besteht darin, dass das mittlere Drittel der Strecke durch ein gleichseitiges Dreieck ohne Grundlinie ersetzt wird. Das Ergebnis einer Stufe ist - entsprechend transformiert - der Ausgangspunkt der nächsten Stufe.

Aus der Bildungsvorschrift lässt sich dann die Selbstähnlichkeit der Kurve sehr leicht erkennen. Bringt man einen Ausschnitt aus der in Abb. 6.2.3 gezeigten Kurve auf die gleiche Größe wie die Gesamtfigur, so gleichen sich beide exakt. Dieser Vergrößerungsprozess ist damit die Umkehrung des Bildungsgesetzes und kann ebenfalls ad infinitum betrieben werden.

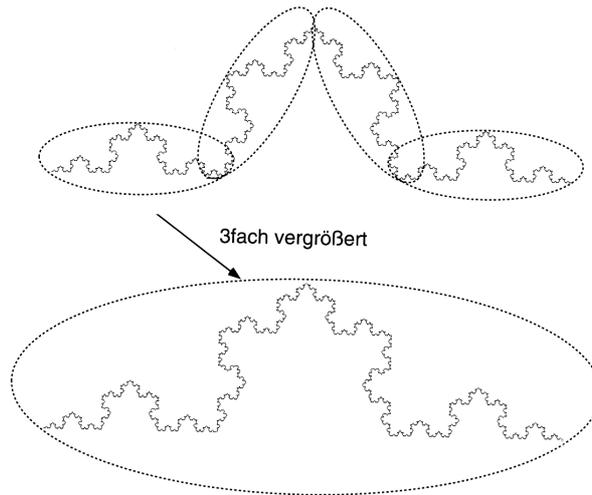


Abb. 6.2.3: Selbstähnlichkeit der KOCH-Kurve
[aus: PEITGEN et al. 1992, S. 173]

Die KOCH-Kurve ist damit ein Beispiel für Selbstähnlichkeit im mathematischen Sinn. Wie für die Bestimmung der Küstenlänge Großbritanniens erläutert, versagen auch hier die Methoden der euklidischen Geometrie zur Längenbestimmung.

Die Selbstähnlichkeit einer Struktur ist eine Form der *Skaleninvarianz*. Dieser Begriff drückt aus, dass die Gestalt eines Objekts trotz Maßstabtransformationen erhalten bleibt, also in unterschiedlichen Skalenbereichen als Charakteristikum wiedergefunden werden kann.

6.2.2 Fraktale Dimension

Fraktale lassen sich qualitativ über ihre Eigenschaft der Selbstähnlichkeit beschreiben. Es ist aber auch ein *quantitatives* Maß für fraktale Gebilde entwickelt worden: Werden die euklidischen Grundformen der Linie, des Quadrats und des Würfels z. B. um den Faktor 3 vergrößert, erhöht sich die Länge der Strecke um das 3fache, die Fläche des Quadrates um das 9fache und das Volumen des Würfels um das 27fache. Mathematisch lässt sich diese Beziehung zwischen dem Vergrößerungsfaktor s und der Längen-, Flächen- bzw. Volumenzunahme allgemein im Folgenden mit a bezeichnet über folgende Gleichung ausdrücken:

$$a = s^D \quad (6.1)$$

s = Vergrößerungsfaktor
 a = Längen-, Flächen- bzw. Volumenzunahme
 D = Exponent

Der Exponent D beträgt für die Strecke 1, für das Quadrat 2 und für den Würfel 3, er entspricht damit der bekannten Dimension der Grundformen.

Bei der KOCH-Kurve verändert sich die Länge der Strecke bei jedem Schritt der Konstruktion um $1/3$ der Ausgangslänge auf $4/3$ der Ausgangslänge (siehe Abb. 6.2.2). Bringt man nun zur Bestimmung der Selbstähnlichkeit die Figur wieder auf die gleiche Größenordnung (siehe Abb. 6.2.3), so bewirkt diese Vergrößerung mit dem Faktor 3 eine Längenzunahme um das 4fache. Für die Gleichung (6.1) ergibt sich mit $s = 3$ und $a = 4$:

$$4 = 3^D \Leftrightarrow D = \frac{\log 4}{\log 3} \approx 1,26 \quad (6.2)$$

Für die KOCH-Kurve resultiert demnach keine ganzzahlige Dimension. Diese Dimension wurde von HAUSDORFF und BESICOVITCH entwickelt, und wird auch gebrochene Dimension genannt, weil D häufig aus nichtganzzahligen reellen Zahlen besteht. MANDELBROT bezeichnet diese Dimension mit dem Begriff der *fraktalen Dimension*.

Die exakte Länge der KOCH-Kurve kann zwar aufgrund ihrer Komplexität, d.h. der ins Unendliche gehenden Iteration, nicht gemessen werden. Aus der Konstruktionsvorschrift ergibt sich aber eine Verlängerung um das $s^{1,26}$ fache bei Vergrößerung mit dem Faktor s .

Die fraktale Dimension beträgt für die KOCH-Kurve 1,26, worin zum Ausdruck kommt, dass ein *hybrides* Objekt zwischen Linie ($D = 1$) und Fläche ($D = 2$) vorliegt. Aufgrund ihrer unendlichen Faltung ist sie mehr als eine Linie, durch eine fehlende Überschneidung der Faltungen ist sie aber auch noch keine Fläche [SCHLICHTING 1992]. In Abb. 6.2.4 sind vier Kurven mit unterschiedlich starker Faltung abgebildet.

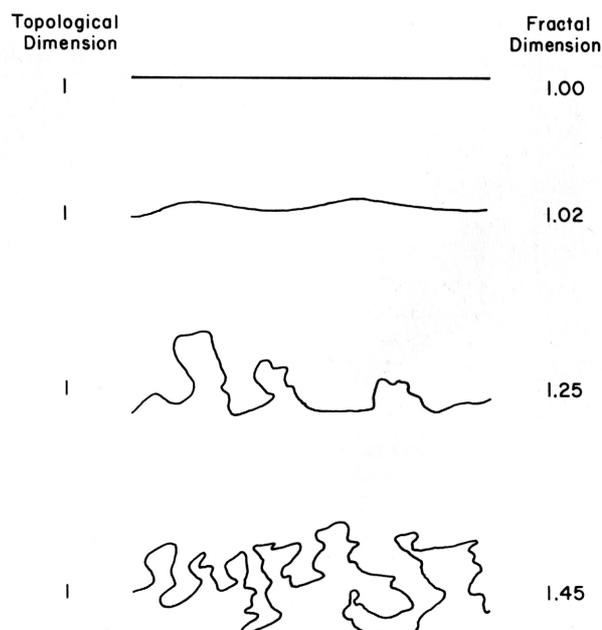


Abb. 6.2.4: Verschiedene fraktale Kurven und ihre fraktale Dimension
[aus: KAYE 1989, S. 6]

Der Wert ihrer fraktalen Dimension nähert sich umso mehr dem Wert der Fläche an, je stärker die Faltung ist. Die fraktale Dimension kann also als ein Maß für die Flächenhaftigkeit interpretiert werden. Es ist dadurch möglich, verschiedene Objekte quantitativ anhand ihrer Dimension zu sortieren und Ähnlichkeiten festzustellen. So könnte z.B. die Küste Großbritanniens mit der Norwegens oder Spaniens verglichen werden.

Ein rein praktisches Problem dabei ist die Bestimmung der fraktalen Dimension natürlicher Objekte. Während sie wie oben gezeigt für die KOCH-Kurve auf mathematischem Weg einfach berechnet werden kann, ist sie z.B. bei einer Küstenlinie nicht so leicht zugänglich. Bis heute haben Mathematiker etwa zehn verschiedene Dimensionsbegriffe entwickelt: die topologische, die Hausdorff-, die fraktale, die Selbstähnlichkeits-, die Box-, die Kapazitäts-, die Informations-, die Euklidische Dimension u.a. Alle Dimensionsbegriffe sind miteinander verwandt, aber häufig nur wenige sinnvoll anwendbar. [PEITGEN et al. 1992, S. 246]

Im folgenden wird die *Box-Dimension* vorgestellt, da sie in der Wissenschaft am häufigsten praktisch angewendet wird. Das Verfahren zur Berechnung der Box-Dimension kann mit der sog. *Box-Counting-Methode*, z.B. mit dem Computerprogramm BENOIT (Trusoft International, Inc), durchgeführt werden. Die Abb. 6.2.5 zeigt die Benutzeroberfläche des Programms.

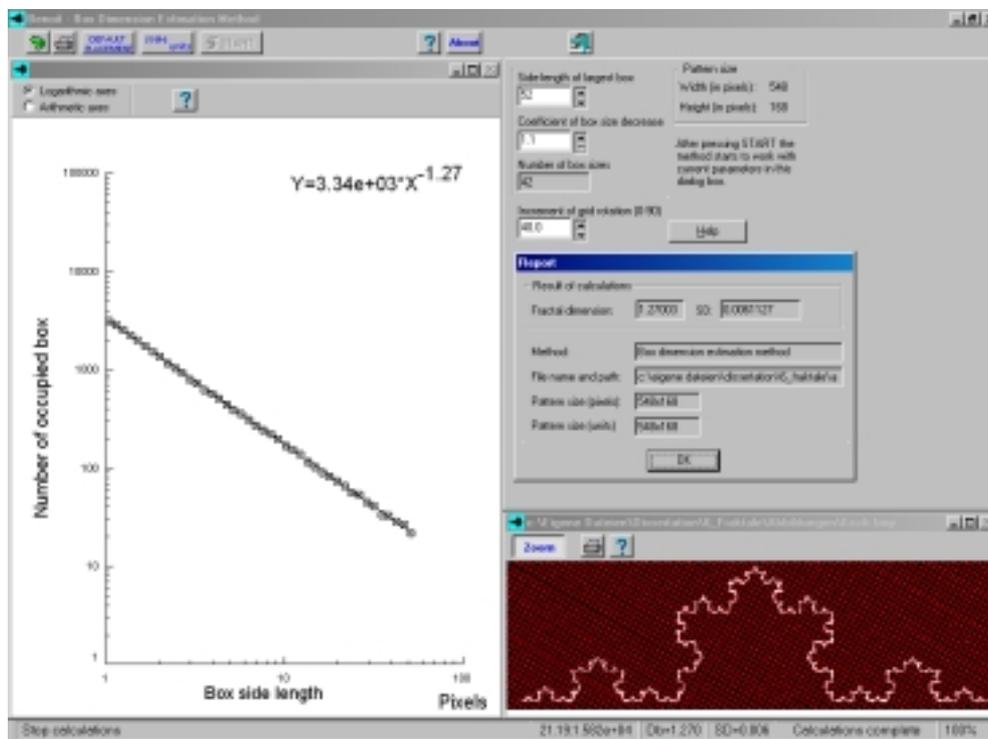


Abb. 6.2.5: Benutzeroberfläche des Computerprogramms BENOIT zur Ermittlung der fraktalen Box-Dimension der KOCH-Kurve

Das Prinzip der Box-Counting-Methode besteht darin, über ein Objekt (z.B. die KOCH-Kurve aus Abb. 6.2.2) ein quadratisches Gitternetz zu legen und die Anzahl der Quadrate zu ermitteln, die das Objekt treffen (Trefferzahl). Die Größe der Quadrate wird schrittweise reduziert und jeweils die Treffer gezählt. Ähnlich wie bei einer Ausschnittsvergrößerung führt hier die Verkleinerung der Quadrate zu einer detaillierteren Betrachtung des Objektes. Die Trefferzahl nimmt entsprechend exponentiell zu. Trägt man die Trefferzahl gegen die Seitenlänge der Quadrate doppeltlogarithmisch auf, so ergibt sich eine Gerade (Abb. 6.2.5, links). Die Steigung der Geraden entspricht der Box-Dimension des Objektes. Mathematisch lässt sich die Beziehung zwischen Trefferzahl N , Seitenlänge d und Box-Dimension D_B wie folgt ausdrücken [SCHROEDER 1994, S. 227]:

$$N(d) = d^{D_B} \quad (6.3)$$

N = Trefferzahl

d = Seitenlänge des Quadrates

D_B = Box-Dimension

Die Box-Dimension gibt an, wie schnell die Trefferzahl wächst, wenn die Seitenlänge des Gitternetzes verringert wird. Bei einer geraden Linie als Objekt steigt die Trefferanzahl linear ($D_B = 1$), bei einer Fläche quadratisch ($D_B = 2$), für „gefaltete“ Objekte erhält man Werte zwischen 1 und 2.

Diese Dimensionsbestimmung ist häufig die Methode der Wahl zur Analyse natürlicher Fraktale. Die exemplarische Anwendung des Programms auf die KOCH-Kurve soll die Übereinstimmung aufzeigen, die zwischen der aus dem Bildungsgesetz berechneten fraktalen Dimension von $\sim 1,26$ nach Gleichung (6.2) und dem mit dem Computerprogramm ermittelten Wert für die Box-Dimension von $\sim 1,27$ (Abb. 6.2.5) besteht.

6.2.3 Mathematische Fraktale und ihre Bildungsmechanismen

Ein klassisches Beispiel eines mathematischen Fraktals wurde mit der bereits 1904 von Helge VON KOCH entwickelten Kurve in Kap. 6.2.2 vorgestellt. Die KOCH-Kurve zeichnet sich dadurch aus, dass sie nicht differenzierbar ist, weil sie letztlich nur aus Eckpunkten besteht, so dass in keinem Punkt eine Tangente angelegt werden kann. Der iterative Bildungsmechanismus verdeutlicht einen zentralen Aspekt der fraktalen Geometrie: Die hohe Komplexität fraktaler Strukturen entsteht durch Wiederholung eines einfachen Bildungsgesetzes. Die wiederholte Anwendung (Iteration) des Gesetzes führt zu einer Struktur, die auf jeder Stufe jeweils aus vier Einheiten einer auf ein Drittel verkleinerten Struktur der vorherigen Stufe besteht. Es liegt also ein Rückkopplungsmechanismus vor. Es wird deutlich, dass das Merkmal *Rückkopplung* durch Iteration eine Säule der fraktalen Geometrie darstellt [PEITGEN et al. 1992, S. 21ff.].

Dies lässt sich ebenso an einem weiteren klassisches Fraktal der Mathematik, dem SIERPINSKI-Dreieck (Abb. 6.2.5) beobachten. Es wurde 1916 von dem polnischen Mathematiker Waclaw SIERPINSKI vorgestellt [SIERPINSKI 1916].

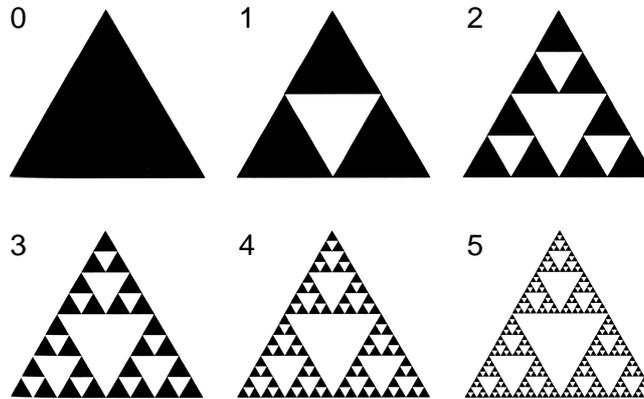


Abb. 6.2.6: Erste Konstruktionsschritte des SIERPINSKI-Dreiecks

Als Grundschrift wird ein Dreieck in vier kongruente Dreiecke zerteilt und das mittlere entfernt. Bei jedem Iterationsschritt entsteht ein Gebilde, das aus einer dreifachen Kopie der vorhergehenden Figur aufgebaut ist, dessen Seitenlänge zuvor halbiert wurde. Auch hier ist das Konstruktionsprinzip aus Rückkopplung und Iteration leicht zu erkennen.

Bei dem SIERPINSKI-Dreieck und der KOCH-Kurve entsteht schon nach wenigen Schritten eine *Grenzfigur* (oder Limesbild), die durch weitere Iterationsschritte verfeinert, aber nicht grundlegend verändert wird. Die Verfeinerung der Struktur erreicht schnell die Grenze der grafischen Auflösbarkeit. Das Bildungsgesetz gibt jedoch keinen Endpunkt der Iteration vor. Die KOCH-Kurve und das SIERPINSKI-Dreieck sind prinzipiell unendlich. Die *Unendlichkeit* als eine Charakteristik mathematischer Fraktale führt auch zum Wesensmerkmal Selbstähnlichkeit bzw. Skaleninvarianz. Allerdings liegt hier noch ein Unterschied gegenüber natürlichen Fraktalen, der im Kap. 6.2.4 aufgegriffen und erläutert wird.

KOCH-Kurve und SIERPINSKI-Dreieck entstehen durch eine *lineare* Rückkopplung geometrischer Figuren. MANDELBROT führte ein bizarres Fraktal ein, das durch eine *nicht-lineare* mathematische Abbildungsvorschrift entsteht. Die sog. MANDELBROT-Menge oder besser bekannt unter dem Namen „Apfelmännchen“ (Abb. 6.2.7) ist

„vielleicht (das) schönste Objekt, das die Mathematik je zugänglich und sichtbar gemacht hat“. [JÜRGENS et al. 1989]

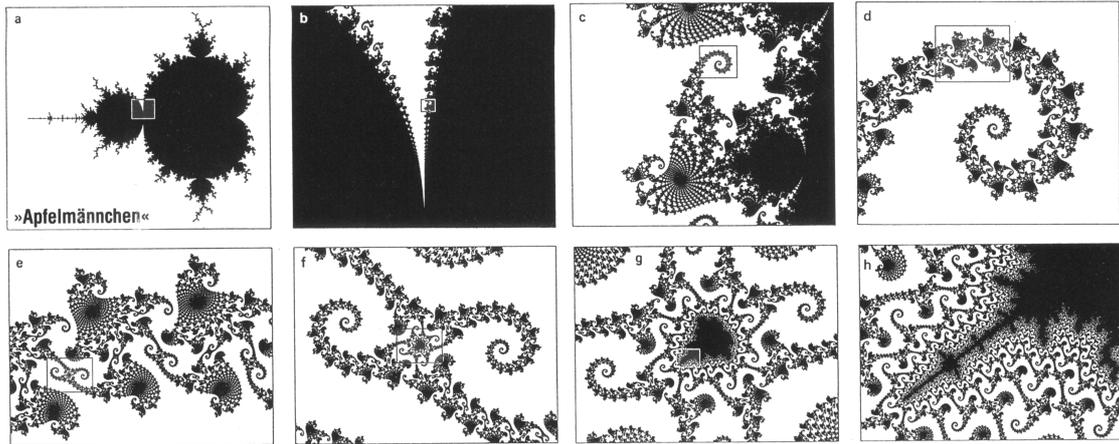


Abb. 6.2.7: MANDELBROT-Menge (a) mit schrittweiser Ausschnittsvergrößerung (b-h)
[aus: GEO 1990, S. 182]

Dieser Menge liegt folgende nichtlineare Rückkopplungsbeziehung zugrunde:

$$z_{n+1} = z_n^2 + c \quad (6.4)$$

z und c sind komplexe Zahlen

c ist ein Kontrollparameter

In Abhängigkeit von c konvergiert oder divergiert z . Die Darstellung der MANDELBROT-Menge ergibt sich, wenn alle c -Werte, die zur Konvergenz von z führen, schwarz eingefärbt werden. Eine schrittweise Ausschnittsvergrößerung des „Apfelmännchens“ im sog. „Seepferdchenta“ offenbart dann eine Vielfalt faszinierender und ästhetischer Muster. Auf vielen Ebenen findet man Formen wieder, die an Seepferdchenschwänze erinnern. Manche Stufen zeigen dann aber auch wieder eine verkleinerte Kopie des „Apfelmännchens“ selbst (Abb. 6.2.7(g)).

Wie in Kap. 5.2 beschrieben, führt die Iteration einer mathematischen Vorschrift zu chaotischem Verhalten, die Iteration eines geometrischen Bildungsgesetzes zur fraktalen Strukturbildung. In beiden Fällen wird deutlich, dass die Komplexität auf Determinismen basiert. Die nichtlineare Rückkopplung auf die mathematische Iteration führt aber bei chaotischen Systemen zu einer Sensibilität gegenüber den Anfangsbedingungen, so dass die Systementwicklung trotz des Determinismus nicht vorhersagbar ist. Die Bildung natürlicher Fraktale ist ebenfalls durch die Rolle des Zufalls in hohem Maße sensibel gegenüber den Anfangsbedingungen. Die genaue Struktur natürlicher Fraktale (z.B. die exakte Wuchsform eines Baumes) ist daher genauso wenig vorhersagbar wie das Verhalten chaotischer Systeme (z.B. des Wetters).

Chaosforschung und fraktale Geometrie zeigen die Grenzen der klassischen Mechanik nach NEWTON und LAPLACE bzw. der euklidischen Geometrie auf. Sie machen deutlich, dass herkömmliche Methoden der Analyse wie die Betrachtung einer Systementwicklung entlang einer Zeitskala oder die Vermessung räumlicher Strukturen häufig

nicht ausreichen. Stattdessen sind neue Methoden wie die Rekonstruktion von Attraktoren und die Bestimmung der fraktalen Dimension entwickelt worden. Dabei wird deutlich, dass die Methoden der Chaos-Analyse (z.B. Attraktor-Bildung) überraschend selbstähnliche - fraktale - Strukturen (siehe Abb. 6.1.2) aufweisen. Es besteht damit ein enger Zusammenhang zwischen Chaos-Theorie und fraktaler Geometrie, also den neuen Formen der Naturbeschreibung.

6.2.4 Natürliche Fraktale und ihre Entstehung

Nachdem man sich einmal mit dem Fraktal-Konzept beschäftigt hat, fällt es schwer, die Natur *nicht* im Lichte der Fraktal-Theorie zu betrachten. Die Natur weist eine überwältigende Vielfalt und Vielzahl fraktaler Strukturen auf. Eine Untergruppe stellen die *baumartigen* Strukturen aus hierarchischen Verästelungen dar, die als *Dendrite* (griech.: dendron = Baum) bezeichnet werden.



Abb. 6.2.8: Prieldelta an der Nordküste Australiens [aus: STERN Heft 30 (2000) S. 73]

Neben den vielen Baumarten des Pflanzenreichs gibt es ganz ähnliche Strukturen in den unterschiedlichsten Bereichen der unbelebten und belebten Natur: Erosionsphänomene, Fluss- und Prieldeltas (Abb. 6.2.8), elektrische Entladungsmuster wie Gewitterblitze und LICHTENBERG-Figuren (Abb. 6.1.5), Astwerk von Bäumen (Abb. 6.1.4 und 6.2.9), Blattnervaturen, Pflanzenwurzeln, Bronchien, Gehirngewebe (Abb. 6.2.10), Adersysteme (Abb. 6.2.11), Nervenfortsätze, Bakterienkolonien (Abb. 6.2.10), Korallen und viele mehr.



Abb. 6.2.9: Alte Weide bei Achim [SCHUMANN]

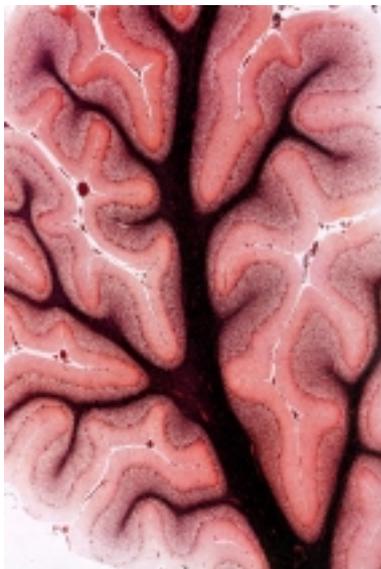


Abb. 6.2.10: Schnitt durch die menschliche Kleinhirnrinde [aus: GEO 1990, S. 121]



Abb. 6.2.11: Ausgusspräparat der Handgefäße [aus: KÖRPERWELTEN]

Die Selbstähnlichkeit von Baumstrukturen besteht in einer Hierarchie aus Verzweigungen. Ein Hauptast verzweigt sich zu Nebenästen, Nebenäste zu weiteren Verzweigungen und so fort. Ein entsprechend vergrößerter Ausschnitt ist im Prinzip nicht von der Gesamtstruktur zu unterscheiden. Allerdings besteht hier die Selbstähnlichkeit nur bis zu einer endlichen Tiefe, die stark vom gewählten Beispiel abhängt, letztlich

aber spätestens auf der atomaren Ebene endet. Die *Endlichkeit* unterscheidet sie von vielen mathematischen Fraktalen, die aufgrund der streng *determinierten* Iteration unendliche Selbstähnlichkeit besitzen – sie sind auf jeder Stufe absolut identisch. Natürliche Fraktale besitzen dagegen eine *statistische* Selbstähnlichkeit, was bedeutet, dass das Verzweigungsmuster eines Nebenzweiges nicht völlig mit dem des Hauptastes identisch ist. Unterschiede treten z.B. in Bezug auf Anzahl und Ursprungsort von Verzweigungen auf. Trotz der individuellen Abweichungen lässt sich beispielsweise eine Buche aber dennoch aufgrund ihrer gattungsmäßigen charakteristischen fraktalen Verzweigungsstruktur erkennen. [SCHLICHTING 1994]

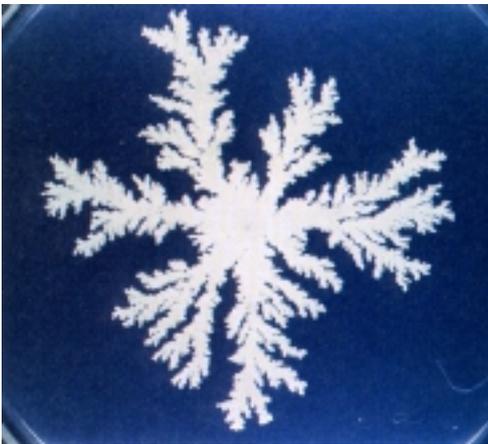


Abb. 6.2.12: Bakterienkolonie von *Bacillus subtilis*
[aus: VICSEK 1992, Plate 12]

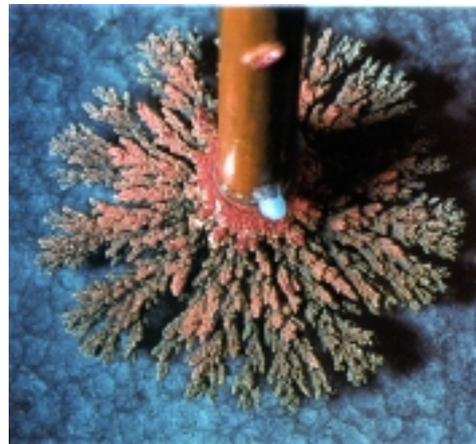


Abb. 6.2.13: elektrolytisch erzeugter Kupferbaum
[aus: GEO 1990, S. 151]

Betrachtet man das zahlreiche Auftreten in so unterschiedlichen Bereichen der Natur, wird die Rolle der Baumfraktale als fundamentales Strukturprinzip deutlich. Es liegt scheinbar ein Bauplan zugrunde, der wesentliche Gesetzmäßigkeiten der Fraktal-Theorie beinhalten muss.

Die Frage nach Gemeinsamkeiten in den Mechanismen der Strukturbildung ist daher sehr interessant. Dabei ist die Gemeinsamkeit in der Funktion der Baumstrukturen möglicherweise naheliegender als die ihrer Bildungsmechanismen. Es fällt auf, dass fraktale Baumstrukturen häufig als eine Art Grenzstruktur zwischen zwei verschiedenen Medien entstehen: Flussdeltas sind Grenzstrukturen zwischen Wasser und Gestein, Adern zwischen Blut und Gewebe, Bronchien zwischen Atmosphäre und Blut. Das Flächenhafte der Grenzstruktur wird dabei gesteigert, ohne das Volumenhafte zu erreichen [SCHLICHTING 1994]. Bei der Vielzahl biologischer Baumfraktale erklärt sich die Steigerung des Flächenhaften durch oberflächengebundene Stoffwechselprozesse (z.B. oberirdischer Spross einer Pflanze = Absorption von Licht, Gasaustausch mit der Atmosphäre; Bronchien = Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Blut). Eine Vergrößerung der Oberfläche führt zu höherem Stoffumsatz und ist damit ein maßgeb-

licher Faktor in der Evolution des Lebens [SCHLICHTING 1994]. In anderen Fällen steigert sich die Flächenhaftigkeit durch den Druck einer sich ausbreitenden Struktur, das Volumenhafte wird aber durch einen entgegengerichteten Widerstand verhindert. Der Ausbreitung großer Wassermengen steht z.B. ein mehr oder weniger durchlässiges Gestein entgegen. Je nach Härte des Flussbetts (u.a. Faktoren) entsteht ein unverzweigter Flusslauf oder ein verzweigtes Flussdelta. Auf eine ähnliche Ursache gehen auch die HELE-SHAW-Figuren, die in Kap. 6.4.3 vorgestellt sind, zurück.

Ebenso stellen die elektrochemischen Metallabscheidungen (Abb. 6.2.13) klassische fraktale Strukturen dar und dienen modellhaft zur Untersuchung fraktaler Wachstumsprozesse.

Aus dem oben Gesagten wird deutlich, dass die mathematischen Wachstumsregeln den realen Strukturen allein nicht gerecht werden, denn sie führen zu identischen Gebilden. Da aber gerade das Reagieren auf zufällige Änderungen der Lebens- und Umweltbedingungen für ein Überleben notwendig ist, müssen deterministische Wachstumsregeln mit zufälligen Einflüssen gekoppelt werden [SCHLICHTING 1992]. Inwieweit Zufall und Determinismus einander beeinflussen, kann mit Hilfe von Computersimulationen erforscht werden. WITTEN und SANDER entwickelten 1981 das Modell der *diffusion limited aggregation* (DLA), mit dessen Hilfe aus sehr einfachen Rechenschritten baumartige Strukturen erzeugt werden, die den natürlichen Mustern sehr ähnlich sehen. Im Mittelpunkt des Modells steht dabei der Zufall als strukturbildender Faktor.

6.2.5 Modell der *diffusion-limited-aggregation* (DLA)

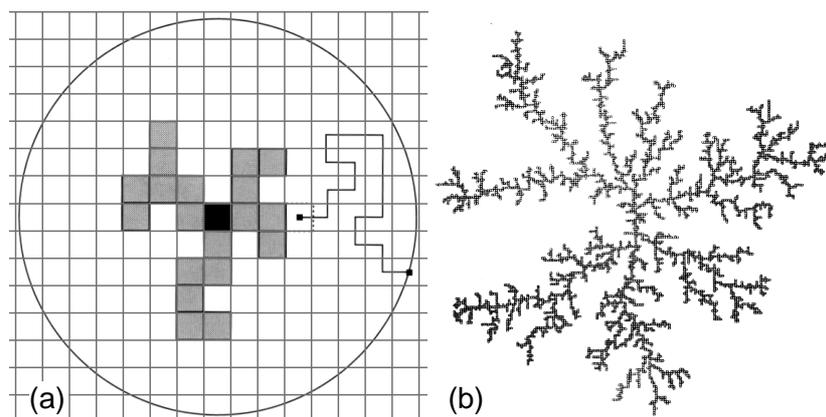


Abb. 6.2.14: (a) Schema der DLA-Simulation; (b) DLA-Cluster aus 3600 Teilchen [aus: WITTEN, SANDER 1981]

Auf der Suche nach einfachen, allgemein gültigen Bildungsmechanismen von Baumfraktalen hat sich die Computersimulation zu einem wichtigen Werkzeug ent-

wickelt. Der Ausgangspunkt für das Modell der *diffusion-limited-aggregation* (DLA) ist ein quadratisches Gitternetz mit einem Wachstumskeim als Ursprung, um den ein Kreis gezogen wird (Abb. 6.2.14(a)). Die Computersimulation startet ein Teilchen von einem zufällig ausgewählten Startort auf dem Kreis. Das Teilchen wird schrittweise mit einer vorgegebenen Laufweite bewegt, wobei die Bewegungsrichtung (oben, unten, links, rechts) von einem Zufallsgenerator bestimmt wird. Das Teilchen führt einen zickzackförmigen „*random walk*“ aus. Stößt es dabei an den zentralen Wachstumskeim, so wird es dort angelagert und erweitert den Wachstumskeim. Damit wird ein neuer Zufallslauf eines weiteren Teilchens gestartet. Je nach Größe und Form des Ursprungskeims lagern sich die ersten wenigen Teilchen direkt am Keim an, wodurch hervorstehende „Auswüchse“ entstehen. Mit steigender Teilchenzahl wird es daher immer wahrscheinlicher, dass sich die ungerichtet bewegenden Teilchen an den exponierten Auswüchsen absetzen, so dass diese verstärkt wachsen. Andererseits wird es zunehmend unwahrscheinlicher, dass die weiteren Teilchen bis tief in die entstehenden „Fjorde“ hineinwandern und sich erst dort anlagern. Aus diesem Grunde kommt es nicht zum Ausgleich aller Unebenheiten. Das Spitzenwachstum wird mit steigender Teilchenzahl langsamer, da sich die Teilchen verstärkt auch an den Flanken der Auswüchse absetzen. Damit entstehen an den Flanken wiederum Ausbuchtungen und Unebenheiten, die sich nach dem geschilderten Prinzip selbst verstärken und somit Verzweigungen bilden. Die *Iteration* des Wachstumsgesetzes und die dabei hervorgerufene *Selbstverstärkung* als eine Form der *Rückkopplung* ist also auch hier der grundlegende Mechanismus der Strukturbildung. Aber auch der Einfluss des Zufalls wird evident und führt zur statistischen Selbstähnlichkeit.

Das DLA-Modell ist einfach und anschaulich, seine Relevanz liegt in der Analogie zu diffusionsgesteuerten Wachstumsprozessen. Diffundierende Teilchen bewegen sich wie die virtuellen Teilchen des Modells zufällig und ungerichtet. Die Abscheidung von Metallen aus ihren Lösungen oder die Kristallisation von Mineralien sind Beispiele für diffusionskontrollierte Prozesse, bei denen DLA-ähnliche Strukturen zu beobachten sind. Darüber hinaus ist die Diffusion auch in biologischen Systemen ein wichtiger Transportmechanismus (z.B. von Nährstoffen als „Bausubstanz“). Die Entstehung dendritischer, biologischer Strukturen könnte daher zumindest teilweise auf die Selbstorganisation ihrer Bausteine nach Art des DLA zurückgeführt werden, wobei der grundsätzliche „Bauplan“ dieser Strukturen im Genom verankert liegt [KATTMANN 1998]. Das DLA-Modell zeigt, dass anfängliche Unebenheiten und spätere Verzweigungen allein durch die zufällige Bewegung der Teilchen entstehen können. In allen realen Systemen kommen weitere Zufallsfaktoren durch Schwankungen der Umweltbedingungen hinzu: Störeffekte durch Fremdstoffe, mechanische Störungen (je nach System z.B. Strömungen, Wind), Temperaturunterschiede oder Unebenheiten des Urkeims.

„Damit ist die dendritische, zerklüftete Gestalt der entstehenden Strukturen zwar (durch die Anlagerungsregeln) vorprogrammiert, die konkrete Ausgestaltung ist jedoch Sache des Zufalls.“ [SCHLICHTING 1992]

Der bei mathematischen Fraktalen vorliegende starr determinierte Bildungsmechanismus würde in der Natur eine Strukturbildung sehr stark eingrenzen, wenn nicht gar verhindern. Die Zufälligkeit der Randbedingungen wird selbst direkt in die Strukturbildung einbezogen, so dass die Stabilität gegenüber den Randbedingungen gewährleistet ist. Man bezeichnet diesen Zusammenhang auch als *adaptiver Selbstorganisation* bzw. *selektiver Stabilität* [KATTMANN 1998].

6.3 Grundlagen der Kristallisation und Strukturbildung bei der elektrochemischen Metallabscheidung

„Electrochemical metal deposition is one of the oldest subjects within the framework of electrochemistry.“

BUDEVSKI, STAIKOV, LORENZ

[BUDEVSKI, STAIKOV, LORENZ 2000]

Seit Beginn des 19. Jahrhunderts betreibt man, anfangs noch mit Hilfe galvanischer Zellen, die elektrochemische Abscheidung von Metallen aus ihren Salz-Lösungen. Im Mittelpunkt des Interesses steht dabei bis heute die Erzeugung dekorativer, funktioneller Metalloberflächen. Der betreffende Industriezweig, die Galvanotechnik, forschte lange Zeit auf rein empirischer Basis. Untersuchungen, die die Abläufe auf atomarer Ebene erhellen, wurden erst im Laufe des 20. Jahrhunderts durch die Entwicklung von Techniken wie die Röntgenstrukturanalyse und später die Elektronenmikroskopie (STM, AFM) möglich. [BUDEVSKI, STAIKOV, LORENZ 2000]

Seit etwa 1980 wird die Metallabscheidung unter einem neuen Gesichtspunkt untersucht. Bei geeigneten Bedingungen wächst das abgeschiedene Metall in Form von fraktalen Dendriten, die im Folgenden als *Metallbäume* bezeichnet werden. Eine systematische Untersuchung verschiedener Metallbäume beschreiben WRANGLÉN und andere bereits 1960, doch die Entwicklung der mathematischen Teildisziplin *fraktale Geometrie* rückt die elektrochemischen Metallabscheidungen erneut in den Blickpunkt des Interesses. Durch die relativ einfache experimentelle Handhabung und die Vielfalt entstehender Strukturen haben sie sich zu einem Modellsystem für die Erforschung fraktaler Strukturbildungen etabliert.

„ ... standard electrodeposition ... has been widely recognized as a genuine example of growth process, similar and even phenomenologically richer as compared to other interfacial phenomena studied exhaustively within the physics community.“ [SAGUÉS et al. 2000]

Die Metallbäume werden häufig auch in der populärwissenschaftlichen Literatur zur fraktalen Geometrie als ein experimentelles Beispiel zur Erzeugung natürlicher Fraktale angeführt [z.B. GEO 1990]. Des Weiteren findet man in chemiedidaktischen Veröffentlichungen und in einigen Schulbüchern Versuchsbeschreibungen für die Abscheidung von Metallbäumen [z.B. ROESKY, MÖCKEL 1996; EISNER et al. 1986], wobei sie dort in der Regel als „Showeffekte“ zum Einsatz kommen und nicht konzeptionell zur Erarbeitung des Fraktal-Begriffs dienen.

6.3.1 Elektrochemische Reaktion der Metallabscheidung

Bei der Elektrolyse einer Metallsalz-Lösung werden durch den angelegten elektrischen Stromfluss Metall-Ionen reduziert und als elementares Metall an der Kathode abgeschieden. Dabei wird die Abscheidung durch die NERNST-Gleichung beschrieben:

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{\text{Me}^{z+}} \quad (6.4)$$

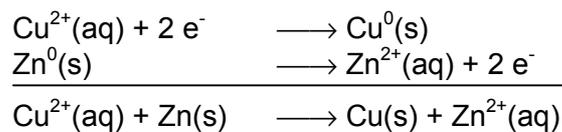
E_r : Gleichgewichtspotential

E_0 : Standardpotential des Redoxpaares Me/Me^{z+}

$a_{\text{Me}^{z+}}$: Aktivität der Metall-Ionen

z : Ionenladung; F : Faraday-Konstante; R : Allgemeine Gaskonstante

Sie gibt die Abhängigkeit des Gleichgewichtspotentials E_r für die Grenzfläche Metall/Elektrolyt von der Konzentration der Metall-Ionen in der Lösung an. Aus der NERNST-Gleichung (6.4) geht hervor, dass bei angelegten Potentialen positiv von E_r eine Auflösung und bei Potentialen negativ von E_r eine Abscheidung erfolgt. Auflösung bzw. Abscheidung erfolgen solange, bis die Metall-Ionenkonzentration wieder der Konzentration entspricht, die nach der NERNST-Gleichung für das neue Gleichgewichtspotential vorliegen muss. Die für die Reduktion der Metall-Ionen erforderlichen Elektronen können durch eine externe Stromquelle oder auch von Metallen geliefert werden, die unedler als das abzuscheidende Metall sind. So kann z.B. Kupfer mit Hilfe von unedlem Zink aus einer Kupfersulfat-Lösung abgeschieden werden. Diese Redoxreaktion zur Abscheidung des edleren Metalls wird im Allgemeinen als elektrochemische *Zementation* bezeichnet. Die Reaktionsgleichung für die Zementation von Kupfer mit Zink lautet entsprechend:



Die Reduktion des Metall-Ions erfolgt beim ersten Kontakt mit einem relativ gesehen unedleren Metall bzw. dem Minuspol einer Stromquelle. Sie ist eine thermodynamische Gesetzmäßigkeit und kann als annähernd *irreversibel* betrachtet werden [PLATH 1997, S. 119]. Aufgrund der elektrischen Leitfähigkeit von Metallen stellt ein abgeschiedenes Metall-Atom eine elektronenleitende Verbindung zum Metall bzw. zur Elektrode dar, an dem weitere Ionen entladen werden können. Jedes angelagerte Atom wird anschließend selbst zum erweiterten Wachstumskeim. Der thermodynamische Aspekt, also eine negative Freie Enthalpie stellt für das fraktale Wachstum von Metallbäumen die Triebkraft dar und die elektronenleitende Eigenschaft jeder neuen aufgewachsenen Atomlage gewährleistet die Entstehung der Strukturen.

6.3.2 Wachstum und Struktur von Metallkristallen auf atomarer Ebene

Die elektrochemische Metallabscheidung beinhaltet die Keimbildung und nachfolgend den Kristallwachstumsprozess unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes. Dies lässt sich in drei Teilschritte gliedern [BUDEVSKI et al. 1996, S. 1]:

1. Bildung eines adsorbierten Metall-Atoms auf einem Substrat,
2. 2-dimensionale (2D) oder 3-dimensionale (3D) Metallphasenbildung (Keimbildung) und Clusterwachstum und
3. Kristallwachstum der 3D Volumenphase.

Die Abb. 6.3.1 zeigt das schematische Kristallwachstum durch Einlagerung von Atomen in bestehende Kristallgitter, wobei die Atome idealisiert als Würfel dargestellt sind.

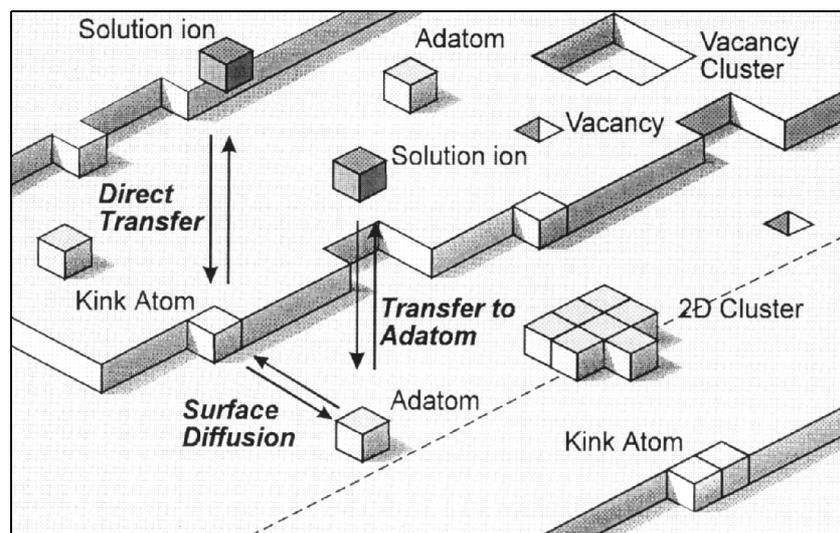


Abb. 6.3.1: Bildung von Wachstumsschichten auf einer Kristalloberfläche
[aus: BUDEVSKI et al. 1996, S. 17]

Die thermodynamische Bedingung für die Abscheidung wurde in Kap. 6.3.1 mit der NERNST-Gleichung vorgestellt. Der Prozess der Anlagerung eines solvatisierten Metallions an eine Metalloberfläche verläuft über das Abstreifen der Solvathülle beim Durchtritt aus der äußeren durch die innere Helmholtz-Schicht zur Oberfläche. Dabei kommt es zunächst zur Adsorption des Ions und nachfolgend zur Entladung des Ions, wobei das adsorbierte Atom, das sog. *ad-Atom* entsteht, dessen Valenzelektronen noch nicht in das Elektronengas des bestehenden Metallkristalls eingefügt sind [FISCHER 1955]. Die Aktivierungsenergie für die Übergabe der Valenzelektronen des *ad-Atoms* an das Elektronengas des Metallkristalls ist an unterschiedlichen Orten der Kristalloberfläche

unterschiedlich groß. Ad-Atome gleiten über die Oberfläche, bis sie an einen für die Einlagerung energetisch günstigen Ort gelangen. Die Oberflächendiffusion wird dadurch zu einem wesentlichen Faktor für die Kristallisation [SEITER et al. 1960]. Diese bevorzugten Orte sind *Halbkristalllagen*, sog. *kink sites* (Abb. 6.3.1). Die Aktivierungsenergie für die Integration der ad-Atome in das Kristallgitter ist an den Halbkristalllagen am niedrigsten, da es in diesen Positionen auf drei Seiten vom bestehenden Metallgitter umgeben ist. Nach der Integration bildet das ad-Atom nun selbst eine *kink site*, d.h. diese Positionen pflanzen sich fort und stellen die eigentliche Wachstumszone der Kristalloberfläche dar [BUDEVSKI et al. 1996, S. 18].

Dieser Wachstumsprozess wurde zunächst aufgrund theoretischer Überlegungen angenommen [vgl. FISCHER 1955] und konnte z.B. für die Kristallisation von Silber [MEHL, BOCKRIS 1957] und für Kupfer [GERISCHER 1960] experimentell bewiesen werden. Bei diesen Untersuchungen stellte sich die Einlagerung der ad-Atome in das Metallgitter jeweils als *geschwindigkeitsbestimmend* für die Kristallisation heraus.

Das horizontale Wachstum von dünnen Wachstumsschichten ist also dadurch erklärbar, dass die Stirnseiten jeweils die günstigsten Anlagerungsbedingungen bieten.

Das vertikale Wachstum geschieht durch die Ausbildung weiterer horizontaler Schichten, nachdem jeweils die untere Ebene annähernd fertiggestellt ist. Diese Bedingungen gelten im Wesentlichen für ideales Wachstum auf Einkristalloberflächen, was sich jedoch nur angenähert realisieren lässt [FISCHER 1969]. Unter Realbedingungen treten meist zahlreiche Baufehler auf, so dass das Prinzip der Schraubenversetzung für Realkristallwachstum dominierend ist. Hierbei muss eine Gitternetzebene nicht fertig gestellt sein, bevor ein neuer Keim zur Bildung einer nächsten Ebene entsteht. Die Schraubenversetzung (siehe Abb. 6.3.2) gewährleistet jeweils das Vorhandensein einer Netzebenenstufe, so dass fortwährende Anlagerung möglich ist [BURTON, CABRERA, FRANK 1949].

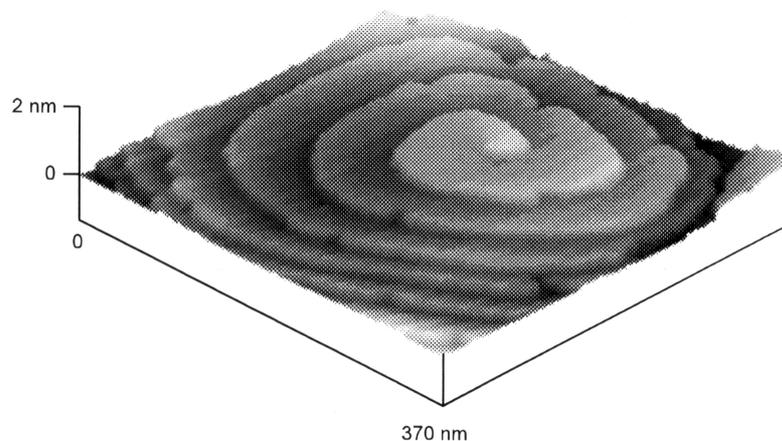


Abb. 6.3.2: In situ STM-Aufnahme einer Wachstumsspirale auf einer Ag(111)-Kristalloberfläche [aus: BUDEVSKI et al. 1996, S. 238]

Die Einbindung von ad-Atomen an Orten ohne Halbkristalllage ist energetisch ungünstiger und daher unwahrscheinlicher [FISCHER 1960]. Dieser Fall tritt statistisch aber ebenfalls ein und durch Anlagerung weiterer ad-Atome können dann 2D-Cluster entstehen (vgl. Abb. 6.3.1). Solche 2D-Cluster sind zunächst instabil, sobald sie aber eine bestimmte Größe überschreiten und selbst eine bestimmte Anzahl von Halbkristalllagen aufweisen, können sie zu einer neuen Wachstumsschicht werden [KAISCHEW, BUDEVSKI 1967].

Wie in Abb. 6.3.1 zu sehen ist, können sog. *vacancy cluster* oder „Löcher“ als Strukturfehler entstehen. Sie pflanzen sich bei der weiteren Kristallisation in höheren Schichten fort und können Defekte in der Kugelpackung auslösen, z.B. in Bezug auf die Schichtenfolge. Bei der weiteren

„Massivmetallabscheidung sind Defekte in der einkristallinen Substratoberfläche [und daher unter Realbedingungen bei großen polykristallinen Oberflächen] von größter Bedeutung. Solche Defekte, Zentren höherer Reaktivität, sind einzelne, monoatomare hohe Stufen, ... Schraubenversetzungen oder Korngrenzen. Dass solch gravierende Defekte als Keimbildungszentren wirken, verwundert nicht.“ [SCHNEEWEISS, KOLB 2000]

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen lassen die Wachstumsprozesse in situ und in Realzeit direkt beobachtbar werden und belegen die beschriebenen unterschiedlichen Wachstumsarten [SCHNEEWEISS, KOLB 2000; BUDEVSKI et al. 1996, S. 22 und 238].

Die Entstehung von Defekten ist einerseits abhängig von der Temperatur [BUDEVSKI et al. 1996, S. 17], andererseits können auch Fremdstoffe in der Elektrolyt-Lösung auf vielfältige Weise in den Kristallisationsprozess störend eingreifen. Solche Stoffe werden als *Inhibitoren* bezeichnet. Tatsächlich sind solche Inhibitoren bei der Kristallisation von entscheidender Bedeutung, da sich bereits geringe Störungen auf die weitere Strukturbildung auswirken können. Man unterscheidet dabei *Oberflächen-* und *Elektrolytfilminhibition* [FISCHER 1960]. Bei der Elektrolytfilminhibition wird durch Fremdstoffe der Durchtritt von Metall-Ionen zur Kristalloberfläche behindert. Inhibitoren mit solcher Wirkung entstehen teilweise in der Elektrolyt-Lösung selbst und sind daher unvermeidbar. Hierzu zählt z.B. die Bildung von kolloidalen Metallhydroxiden, die durch kathodische Wasserzersetzung gebildet werden können [FISCHER 1960].

Bei der Oberflächeninhibition treten Fremdstoffe mit den abzuscheidenden Metall-Ionen in Konkurrenz. Sie können einerseits die Oberflächendiffusion der ad-Atome behindern, d.h. verlangsamen, andererseits selbst die Halbkristalllagen besetzen. Vor allem positiv geladene Ionen wie Oxonium- und Alkalimetall-Ionen sind von Bedeutung, weil sie praktisch immer in wässriger Lösung anwesend sind. Sie blockieren die Wachstumsfront oder bewirken durch eine vom Metall abweichende elektrische Leitfähigkeit Strukturdefekte bzw. Symmetriebrüche der Kristallstruktur.

Aber nicht nur Fremdstoffe beeinflussen die Morphologie, sondern auch die *Anionenspezies* eingesetzter Metall-Salz-Lösungen, was ZEI *et al.* am Beispiel der Kupferabscheidung zeigen konnten [ZEI, QIAO, LEHMPFUHL, KOLB 1987].

Des Weiteren übt die Kristallflächenorientierung (siehe Abb. 6.3.3) einen deutlichen Einfluss auf den Wachstumsprozess eines Metallkristalls aus. Untersuchungen von WRANGLÉN haben gezeigt, dass Dendritenwachstum bevorzugt entlang bestimmter Gitterebenen erfolgt [WRANGLÉN 1960].

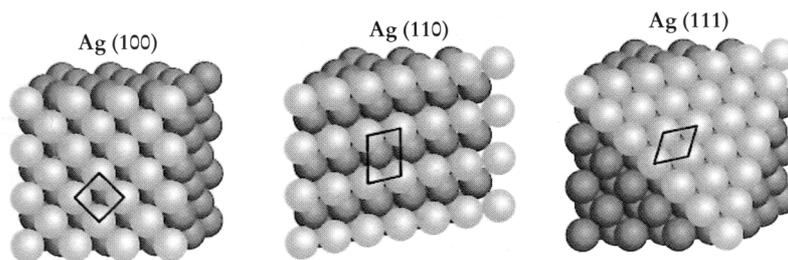


Abb. 6.3.3: Kugelmodelle von drei indizierten Silberoberflächen
[aus: SCHNEEWEISS, KOLB 2000]

Mechanistisch betrachtet basiert dies auf den energetischen Unterschieden bei der ad-Atom-Bildung auf verschiedenen indizierten Flächen, Stufen und Halbkristalllagen [FISCHER 1969].

FLEURY und BARKEY gelang am Beispiel der Kupferabscheidung der Nachweis, dass die Wachstums- bzw. Keimbildungsgeschwindigkeit, variiert durch die angelegte Stromdichte, einen Übergang zwischen dendritischen und sog. *tip-splitting* Morphologien bewirkt [FLEURY, BARKEY 1996].

Diese Vielfalt von Parametern macht allein deutlich, welcher Formenreichtum bei der elektrolytischen Metallabscheidung zu beobachten sein wird. Tatsächlich führt diese komplexe Matrix aus Parametern (Spannung, Stromdichte, Konzentration, Fremdstoffe, Oberflächenbeschaffenheit) zu einer Vielfalt von fraktalen Gebilden, deren detaillierte Erklärung auf atomarer Ebene gegenwärtig erforscht wird [BUDEVSKI 1996, S. 157]:

„Die Beeinflussung des Abscheidungsvorganges durch Additive ist ein Thema mit direktem Anwendungsbezug. Die Wirkung eines Großteils der industriell standardmäßig eingesetzten Glanzbildnern ist lediglich empirisch nachgewiesen, und trotz einer Reihe von Vorschlägen zu möglichen Wirkmechanismen der unterschiedlichen Additivgruppen fehlt es an grundlegenden Erkenntnissen, und hier erhofft man sich wichtige Informationen mit Hilfe des STM.“ [SCHNEEWEISS, KOLB 2000]

6.3.3 Fraktale Strukturbildung bei der Metallabscheidung

Die vorgestellten mechanistischen Aspekte beziehen sich zunächst auf die Abscheidung von bis zu wenigen Atomlagen. Die Verhältnisse (Spannung, Stromdichte, Konzentration, Gefäßgeometrie) beeinflussen die Morphologie der Cluster wie in Kap. 6.3.2 dargestellt. Zur Beobachtung der makroskopischen Strukturen im μm - bis mm -Bereich (ggf. unter Einsatz des Mikroskops) treten noch weitere Parameter hinzu, nämlich die Transportprozesse, Diffusion und Migration oder gar Einflussgrößen wie Oberflächenspannungsänderung und Konvektion durch Dichtegradienten [SAGUÉS et al. 2000].

Das in Kap. 6.2.5 vorgestellte DLA-Modell erklärt die Bildung fraktaler Baumstrukturen bei diffusionskontrollierten Wachstumsprozessen. MIYASHITA, SAITO und UWAHA zeigen, dass die Wachstumsdynamik von „Silberhecken“, die durch Zementation an Kupfer abgeschieden werden, durch Diffusion der Silber-Ionen kontrolliert wird [MIYASHITA et al. 1997]. Es erscheint daher legitim, die Strukturbildung bei der *Zementation* von Metallen aus ihren ungerührten Metallsalz-Lösungen anhand des DLA-Modells zu erklären.

Bei der *elektrolytischen Metallabscheidung* wird zwischen Kathode und Anode ein elektrisches Feld aufgebaut, so dass zur ungerichteten zufälligen Diffusionsbewegung der Metall-Ionen eine *gerichtete Migrationsbewegung* hinzukommt. Aufgrund der gerichteten Bewegung positiver Metall-Ionen zum Minuspol könnte man erwarten, dass die Ionen auch in etwaigen „Mulden“ von Unebenheiten gezogen werden, wodurch einmal entstandene Unebenheiten auf diese Weise sofort ausgeglichen würden. Tatsächlich entstehen jedoch auch bei der Elektrolyse fraktale Metallbäume mit sehr ähnlichen Strukturen wie bei der Zementation. Die Ursache hierfür liegt in einem Effekt, der bei der Elektrolyse besonders zur Geltung kommt: Zu Beginn der Metallabscheidung hat die Kathode einen annähernd eindimensionalen Charakter; bei bereits bestehenden Metallbäumen sind die einzelnen Verzweigungen quasi-eindimensional. In der Abb. 6.3.5 ist das elektrische Feld eines eindimensionalen Leiters schematisch dargestellt.



Abb. 6.3.5: Schematische Darstellung des elektrischen Feldes um einen eindimensionalen Leiter [aus: PLATH 1997, S. 116]

In einem elektrischen Leiter verteilen sich die Ladungen so,

„daß an der Oberfläche des Leiters überall dasselbe Potential vorhanden ist. Auf Grund dieser Randbedingung für das elektrische Potential ist die Ladungsdichte dort am größten, wo der Krümmungsradius des Leiters, in diesem Fall also der Elektrode, am kleinsten ist. Damit ist auch das an der

Oberfläche außerhalb des Leiters vorhandene elektrische Feld an diesen Orten größer als an jenen, wo die Krümmung kleiner (d.h. wo der Krümmungsradius größer) ist.“ [PLATH 1997, S. 115]

Infolgedessen werden die positiv geladenen Metall-Ionen von der Spitze der Elektrode bzw. den Spitzen bestehender Verzweigungen stärker angezogen, die Anlagerungshäufigkeit ist hier am größten.

Auf diese Weise gibt es auch im elektrischen Feld eine Selbstverstärkung bestehender Unebenheiten und weitere Aspekte der Strukturbildung können wieder in Anlehnung an das DLA-Modell erklärt werden. So ist z.B. das *tip splitting*, also das Verzweigen der Wachstumsspitzen, darauf zurückzuführen, dass Anlagerungen nicht an der äußersten Spitze, sondern (zufällig durch weiterhin vorhandene Diffusionsbewegung) etwas versetzt erfolgen. Die Spitze wird dadurch uneben, und die Selbstverstärkungskette setzt ein. Tatsächlich muss angenommen werden, dass sich auch bei der Zementation das zur Reduktion eingesetzte edlere Metall bzw. im weiteren Verlauf die bestehende Metallbaum-Struktur geringfügig negativ auflädt (Ausbildung der HELMHOLTZ-Doppelschicht) und ein elektrisches Feld aufbaut. Auch hier ist die Selbstverstärkung durch die höhere Elektronendichte an den Verzweigungsspitzen vorhanden.

Die Situation verändert sich, wenn die Elektrolyse-Spannung über einen gewissen Schwellenwert hinaus erhöht wird und die gerichtete Bewegung der Metall-Ionen die Diffusionsbewegung deutlich überlagert. MATSUSHITA et al. konnten erstmals eine Spannungsabhängigkeit der Struktur bei der elektrolytischen Zinkabscheidung anhand der fraktalen Dimension quantitativ nachweisen (Abb. 6.3.6) [MATSUSHITA et al. 1984]. Sie stellten fest, dass die fraktale Dimension bei niedriger Spannung (≤ 8 V) weitgehend konstant ist und Werte ähnlich der simulierten DLA-Struktur hat. Bei Erhöhung der Spannung (≥ 8 V) steigt die fraktale Dimension steil an.

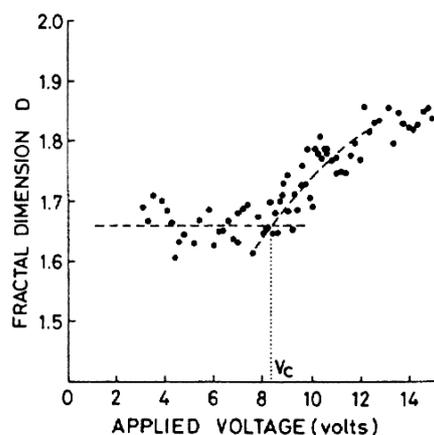


Abb. 6.3.6: Verhalten der fraktalen Dimension D in Abhängigkeit von der Elektrolyse-Spannung V bei Zinkabscheidung [aus: MATSUSHITA et al. 1984]

Nach MEAKIN resultiert dieser Strukturübergang aus der großen elektrischen Feldstärke, die dazu führt, dass die Metall-Ionen auf direktem Weg zur Kathode gerichtet

diffundieren. Dieses Verhalten wird als *ballistic aggregation* bezeichnet [MEAKIN 1986]. Man beobachtet also bei der elektrolytischen Abscheidung eine Art kritische Spannung, unterhalb der die Strukturbildung diffusionskontrolliert (nach dem DLA-Modell) und oberhalb migrationskontrolliert ist. In Abb. 6.3.7 sind verschiedene Zinkbäume abgebildet. Die Zunahme der fraktalen Dimension bei Erhöhung der Spannung ist in Form der zunehmenden Flächenbedeckung gut zu erkennen.

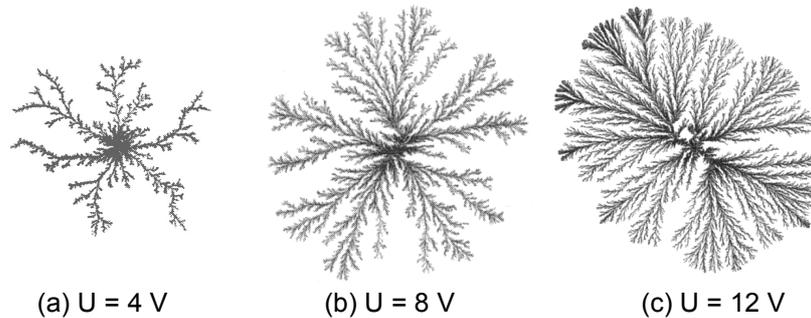


Abb. 6.3.7: Zinkbäume, abgeschieden bei verschiedenen Spannungen [aus: PLATH 1997, S. 119].

Die Baumstrukturen werden in der (englischsprachigen) Literatur häufig mit den Begriffen *open fractal* und *homogeneous* oder *dense parallel* charakterisiert. SAGUÉS, LÓPEZ-SALVANS und CLARET geben für diese Strukturtypen eine Charakterisierung. Sie definieren den *homogeneous*-Typ über eine einheitliche Wachstumsfront der Baumspitzen, die parallel zur Kathode verläuft sowie über eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit und ein dichteres Zusammenwachsen der parallelen Bäume bei Erhöhung der angelegten Spannung, siehe Abb. 6.3.7(c). Die gleichen Autoren beschreiben den *open-fractal*-Typ entsprechend über das Fehlen einer einheitlichen Wachstumsfront, eine sehr langsame Wachstumsgeschwindigkeit und das Überwachsen (*screening*) einzelner ursprünglich entstandener Bäume durch schneller wachsende oder exponiertere Bäume, so dass erstere sich nicht weiter entwickeln, siehe Abb. 6.3.7(a). Die Zinkbäume in Abb. 6.3.7(b) zeigen eine Übergangsstruktur. Die Ausbildung dieser Typen kann auch bei der elektrolytischen Kupferabscheidung beobachtet werden [SAGUÉS et al. 2000].

Elektrochemische Metallabscheidungen weisen Vor- und Nachteile auf. Das gleichzeitige Auftreten von Diffusion, Migration und anderer Effekte erschweren zwar eine Analyse, aber im Gegensatz zu anderen Systemen beobachtet man hier schöne, ästhetische Muster in einer sehr großen Vielfalt und Vielzahl. Außerdem lassen sich die Experimente durch die elektrischen Stellgrößen recht gut kontrollieren und verfolgen. [LAM, POCHY, CASTILLO 1989]

6.4 Experimentelle Untersuchungen zur fraktalen Struktur- bildung bei der elektrochemischen Metallabscheidung

In diesem Kapitel werden die eigenen experimentellen Untersuchungen zur Struktur-
bildung bei der elektrochemischen Metallabscheidung, die in Zusammenarbeit mit Herrn
Dirk HÖLTKEMEIER, Staatsexamenskandidat in der Arbeitsgruppe Didaktik der Chemie
an der Universität Oldenburg, gewonnen wurden, vorgestellt und diskutiert.

Der Schwerpunkt liegt auf der Erschließung geeigneter, mit schulischen Mitteln prä-
sentierbarer Versuchsansätze für die *Zementation* fraktaler Metallbäume. Die Ergeb-
nisse bei elektrochemischen Metallabscheidungen werden vornehmlich durch katho-
dische Belastung in Elektrolysezellen gewonnen, Zementationsreaktionen finden in der
Literatur kaum Berücksichtigung. Daher werden dieser Arbeit verschiedene Zementa-
tionsansätze auch unter den Bedingungen einer elektrolytischen Versuchsführung be-
trachtet, um Gemeinsamkeiten und Unterschiede bezüglich der charakteristischen
Merkmale zu ermitteln.

Es soll dabei analysiert werden, unter welchen schulisch relevanten Versuchsbe-
dingungen charakteristische Attribute der Metallaggregate wie Verzweigungsgrad und
-form sowie Wachstumsdynamik wiedererkannt werden können. Bei den experimen-
tellen Untersuchungen wurden solche Versuchsbedingungen als geeignet empfunden,
die diese Besonderheiten in ihrer Ästhetik, ohne den störenden Einfluss von Neben-
reaktionen, schnell und mit einfachen Materialien hervorbringen.

Zunächst sind die drei Versuchsanordnungen allgemein beschrieben, mittels derer die
nachfolgenden Ergebnisse gewonnen wurden.

6.4.1 Versuchsanordnungen für die Abscheidung von Metallbäumen

Das Wachstum fraktaler Metallbäume findet grundsätzlich ohne Beschränkung auf
Raumrichtungen statt, d.h. es erfolgt dreidimensional. Da die Beschreibung der Struk-
tur und insbesondere die Bestimmung der fraktalen Dimension damit äußerst einge-
schränkt sind, ist man bestrebt, das Wachstum annähernd zweidimensional zu halten.
Dies lässt sich durch sehr dünne Flüssigkeitsfilme gewährleisten. Dazu wird die Metall-
salz-Lösung mit einer nicht-mischbaren Flüssigkeit, z.B. Essigsäurebutylester, über-
schichtet. Eine Kathode wird dann so eingetaucht, dass sie gerade die Oberfläche der
Metallsalz-Lösung berührt, damit die Metallabscheidung an der quasi zweidimen-
sionalen Grenzschicht zwischen den Flüssigkeiten erfolgt. [MATSUSHITA et al. 1984;
PLATH 1997, S. 116]

Als Alternative wird die Metallsalz-Lösung zwischen zwei Glas- oder Plexiglas-Scheiben zu einem dünnen Film eingeengt. Diese Variante wurde auch für die eigenen Versuchsansätze gewählt.

Darüber hinaus werden zwei verschiedene Ansätze für die räumliche Orientierung des Wachstumskeimes, an dem die Metallabscheidung beginnen soll, beschrieben. Häufig wird eine zentrale Kathode und eine ringförmige Anode benutzt. Bei dieser Variante wachsen die entstehenden Metallbäume von der Kathode als zentralem Wachstumskeim radial in Richtung Anode. Es bildet sich so ein ästhetischer radialsymmetrischer „Metallwald“. Diese Ansatz-Variante wird im Weiteren als *radialsymmetrischer Ansatz* bezeichnet. Für die eigenen elektrolytischen Abscheidungen wurde ein radialsymmetrischer Ansatz entwickelt, dessen Versuchsanordnung und –durchführung in Vers. 6.3 beschrieben wird. Alternativ wird in der Literatur auch eine parallele Anordnung der Elektroden benutzt und die Metallbäume wachsen dann von einer kathodischen Wachstumskante aus senkrecht in Richtung Anode. Es entsteht eine „Metallhecke“ aus mehreren parallel wachsenden Metallbäumen.

Für die Metallabscheidung durch Zementation wurde eine einfache Versuchsanordnung (Vers. 6.1) entwickelt, die dem radialsymmetrischen Ansatz der elektrolytischen Abscheidung entspricht. Es wird dabei ein kleines Stück eines unedleren Metalls als zentraler Wachstumskeim bereitgestellt. Eine sehr einfache Durchführung ist mit dem in Vers. 6.2 vorgestellten Ansatz für die Zementation von „Metallhecken“ möglich. Bei dieser im Folgenden als *Heckenansatz* bezeichneten Anordnung wird als Wachstumskante ein kleines Blech des unedlen Metalls vorgesehen, an der sich viele Metallbäume parallel abscheiden. Eine annähernd zweidimensionale Abscheidung wird bei den beiden Zementationsansätzen jeweils dadurch gewährleistet, dass die Salzlösung des abzuscheidenden Metalls zwischen Objektträger und Deckglas eingeengt wird.

Die Schichtdicke der Metallsalz-Lösung beeinflusst die Struktureigenschaften der Metallbäume. LAM et al. beobachten z.B. eine signifikante Strukturveränderung der elektrolytischen Kupferabscheidung durch Variation der Schichthöhe zwischen 0,25 – 0,6 mm [LAM et al. 1990]. Je höher die Schichtdicke ist, desto mehr wachsen Verzweigungen der Metallbäume auch in die dritte Raumrichtung und die Struktur erscheint buschiger. Bei den beschriebenen eigenen Versuchsanordnungen ist als Konsequenz aus der geforderten möglichst einfachen Versuchsanordnung eine exakte Einstellung der Schichtdicke nicht möglich. Sie beträgt ungefähr 0,5 mm. Abweichungen können sich z.B. durch ein geringfügig unterschiedliches Volumen der Metallsalz-Lösung oder das Auflegen des Deckglases bzw. der Plexiglasscheiben mit unterschiedlichem Druck ergeben. Die wesentlichen Strukturcharakteristika sind jedoch für alle Metalle auch trotz geringfügiger Unterschiede in der Schichtdicke stets reproduzierbar. Dies legt den Schluss nahe, dass auftretende Abweichungen durch unterschiedliche Schichtdicke der Lösung von der statistischen Selbstähnlichkeit der Metallbäume überlagert werden. Zur besseren Lesbarkeit sind die drei verwendeten Versuchsanordnungen zunächst allgemein beschrieben (Vers. 6.1 bis 6.3), so dass bei den Versuchsanweisungen zu

den speziellen Metallbäumen (Vers. 6.4 bis 6.20), immer auf diese drei Varianten rekurriert wird.

Versuch 6.1: Zementation von Metallbäumen im radialsymmetrischen Ansatz

Geräte und Chemikalien

Lichtmikroskop und Lampe bzw. Stereomikroskop, Plexiglas-Objektträger mit kreisförmiger Senkung ($\varnothing = 1$ mm), Deckgläser (20 x 20 mm), Metallschere, Pinzette, Pasteurpipette, Blech eines unedlen Metalls (Stärke etwa 1 mm), Metallsalz-Lösung des abzuscheidenden Metalls

Versuchsdurchführung

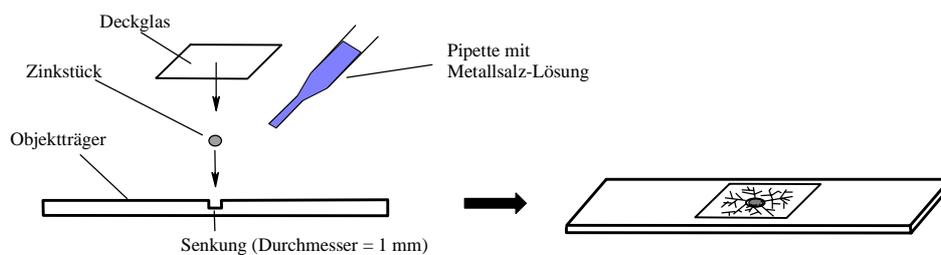


Abb. 6.4.1: Versuchsanordnung zur Zementation von radialsymmetrischen Metallbäumen

Von dem Metallblech (z.B. Zink) wird ein Stück abgetrennt, das gerade groß genug ist, die Senkung im Objektträger ($\varnothing = 1$ mm) auszufüllen, ohne dabei überzustehen. Es wird mit Hilfe der Pinzette in die Senkung gebracht und ein bis zwei Tropfen der Metallsalz-Lösung aufgetropft. Danach wird ein Deckglas über die Senkung gelegt, wodurch der geforderte dünne Flüssigkeitsfilm resultiert.

Die entstehenden Metallstrukturen zwischen Deckglas und Objektträger sind sehr zerbrechlich. Daher sollten Berührungen des Deckglases und stärkere Erschütterungen des Objektträgers vermieden werden. Die Struktureigenschaften können mit einem einfachen Lichtmikroskop bei Durchlicht beobachtet werden. Besondere Effekte, wie z.B. Farbigkeit oder metallischer Glanz, treten bei Auflicht oder bei entsprechender Betrachtung durch ein Stereomikroskop hervor.

Hinweise zur Entsorgung

Das abgeschiedene Metall und die restliche Metallsalz-Lösung können mit wenig Wasser von Objektträger und Deckglas abgespült und entsprechend entsorgt werden. Reste des Zinkkorns in der Objektträger-Senkung können mit wenigen Tropfen ver-

dünnter Salzsäure herausgelöst werden. Für die Reinigung darf keine konzentrierte Schwefelsäure benutzt werden, da das Plexiglas dadurch angeätzt wird.

Versuch 6.2: Zementation von Metallbäumen im Heckenansatz

Geräte und Chemikalien

Lichtmikroskop und Lampe bzw. Stereomikroskop, Glas-Objektträger (76 x 26 mm), Deckgläser (20 x 20 mm), Pasteurpipette, Blech eines unedlen Metalls (Breite ≤ 10 mm, Länge 10-20 mm, Tiefe 1 mm), Metallsalz-Lösung des abzuscheidenden Metalls

Versuchsdurchführung

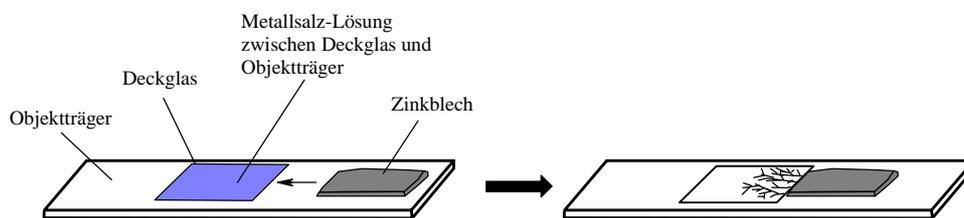


Abb. 6.4.2: Versuchsanordnung zur Zementation von „Metallhecken“

Zunächst werden 1-2 Tropfen der entsprechenden Metallsalz-Lösung auf den Objektträger pipettiert. Anschließend wird ein Deckglas auf die Flüssigkeit gelegt, so dass sich zwischen Objektträger und Deckglas nur noch ein dünner Flüssigkeitsfilm befindet. Danach legt man das sorgfältig gereinigte Metall (z.B. Zinkblech) auf den Objektträger und schiebt es mit gerader Kante gegen das Deckglas, so dass ein Kontakt zur Metallsalz-Lösung unter dem Deckglas hergestellt wird.

Während der fortschreitenden Abscheidung der Metallhecke sollte der Objektträger möglichst nicht bewegt werden, da bereits geringfügige Erschütterungen den Kontakt zwischen den entstehenden Metallstrukturen und dem Blech stören oder sogar abreißen lassen können. Um die Metallhecken schon während ihres Wachstum durch ein Mikroskop beobachten zu können, ist es daher zweckmäßig, die Abscheidung direkt auf dem Mikroskopteller anzusetzen. Für die mikroskopische Betrachtung gelten die entsprechenden Hinweise in Vers. 6.1.

Hinweise zur Abfallvermeidung

Das Metallblech kann problemlos mehrfach verwendet werden, wenn es nach jeder Durchführung kurz mit Schmirgelpapier gereinigt wird.

Versuch 6.3: Elektrolytische Abscheidung von Metallbäumen im radial-symmetrischen Ansatz

Geräte und Chemikalien

Stereomikroskop, Petrischale (\varnothing 90 mm), Plexiglas-Scheibe (\varnothing 70 mm) mit zentral eingefasstem Platindraht, Plexiglasscheibe (\varnothing 70 mm) mit ringförmig umspanntem Edelstahl-Draht, geregelte Gleichspannungsquelle (bis 15 V), 3 Digital-Multimeter, 2 Krokodilklemmen, Kabelmaterial, Stativmaterial, 2 Laborboys, Brett (etwa 200 x 100 mm), Becherglas (50 mL), Stromschlüssel, Zinkelektrode, Zinksulfat-Lösung, $c(\text{ZnSO}_4) = 1,0 \text{ mol/L}$, Kaliumnitrat-Lösung, $c(\text{KNO}_3) = 1,0 \text{ mol/L}$, Metallsalz-Lösung des abzuscheidenden Metalls

Versuchsdurchführung

Die Abb. 6.4.3 zeigt den vollständigen Versuchsaufbau:

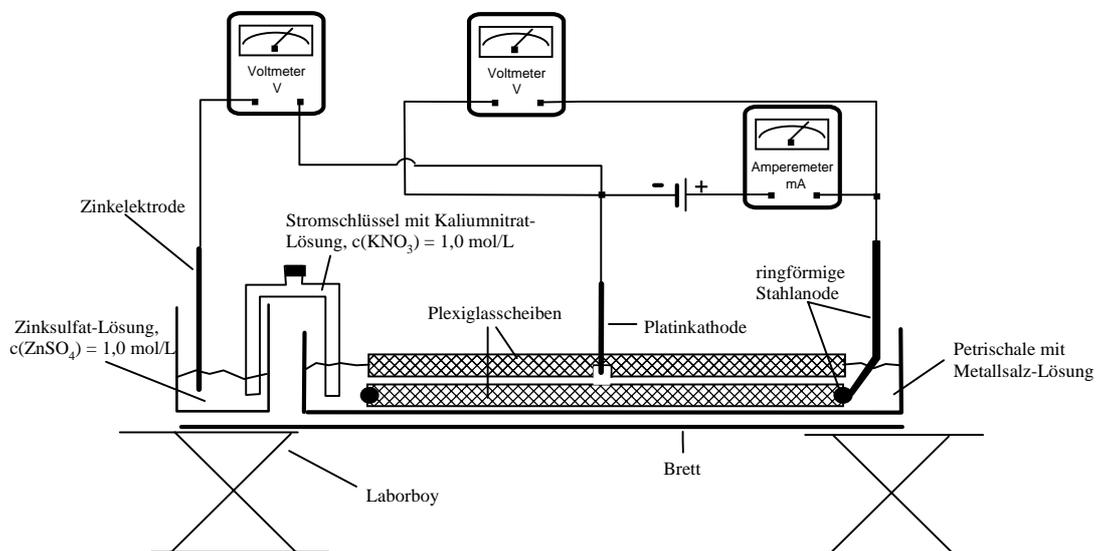


Abb. 6.4.3: Versuchsaufbau zur elektrolytischen Abscheidung von radialsymmetrischen Metallbäumen (schematischer Querschnitt)

Die Petrischale wird mit Hilfe des Bretts und der Laborboys so unter das Stereomikroskop gebracht, dass die entstehenden Metallstrukturen auf diese Weise unter dem frei beweglichen Mikroskop betrachtet werden können.

Nachdem die untere Plexiglasscheibe mit dem ringförmig umspannten Stahldraht in die Petrischale gelegt wurde, werden 20 mL der Metallsalz-Lösung eingefüllt. Anschließend wird die zweite Plexiglasscheibe mit zentral eingefasstem Platindraht auf die untere deckungsgleich so aufgelegt, dass sich ein dünner, luftblasenfreier Flüssigkeitsfilm zwischen beiden Scheiben ausbildet.

In Abb. 6.4.4 ist der schematische Querschnitt der verwendeten Plexiglasscheiben mit den Elektroden dargestellt:

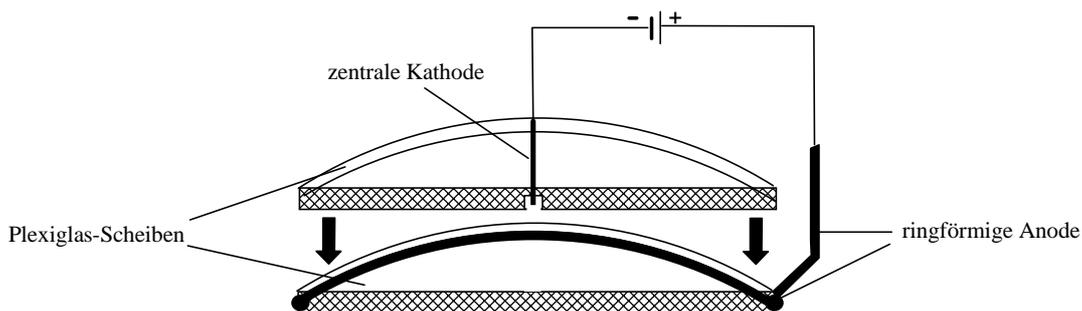


Abb. 6.4.4: Querschnitt der Plexiglasscheiben

Der Platindraht der oberen Plexiglasscheibe wird als Kathode mit dem Minuspol der Gleichspannungsquelle verbunden. Der ringförmige Stahldraht wird als Anode an den Pluspol angeschlossen. In den Stromkreis wird ein Amperemeter zur Verfolgung der Stromstärke integriert. Ein Voltmeter wird zur genauen Einregelung der anliegenden Spannung parallel geschaltet.

Die Elektrolyt-Lösung in der Petrischale wird über den Stromschlüssel mit Kaliumnitrat-Lösung, $c(\text{KNO}_3) = 1,0 \text{ mol/L}$, mit einer Referenzhalbzelle aus Zinkelektrode in Zinksulfat-Lösung, $c(\text{ZnSO}_4) = 1,0 \text{ mol/L}$, verbunden. Die Referenzspannung zwischen Platin- und Zinkelektrode wird mit einem Voltmeter erfasst und in die Referenzspannung gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE) umgerechnet. Vor Beginn der Elektrolyse kann zunächst die Ruheklemmenspannung zwischen der Platinelektrode und der Referenzhalbzelle abgelesen werden. Dazu wird der Stromkreis zur Stahlanode kurzfristig unterbrochen.

Mit dem so vorbereiteten Versuchsaufbau wird durch Anlegen einer geeigneten Spannung an der Platinkathode das entsprechende Metall aus der Elektrolyt-Lösung abgeschieden. Zu beachten ist, dass bei nahezu allen Durchführungen die sichtbare Metallabscheidung erst nach einer gewissen Anlaufphase von bis zu wenigen Minuten einsetzt. Der Stromfluss steigt direkt nach Anlegen der Spannung zunächst auf wenige Milliampere an, stagniert dann und geht in manchen Fällen wieder leicht zurück. Nach kurzer Dauer beginnt die Stromstärke zu steigen und die sichtbare Metallabscheidung beginnt. Die Anlaufphase erklärt sich dadurch, dass zunächst die Bohrung, in der die Platinkathode eingefasst ist (vgl. Abb. 6.4.4), zuwächst, bevor die Metallabscheidungen in die Fläche zwischen den Plexiglasscheiben hinaustreten.

Hinweise zur Reinigung der Elektroden

Die Plexiglasscheibe mit Platinkathode kann nach der Abscheidung durch Eintauchen in eine Lösung aus 30%iger Wasserstoffperoxid-Lösung und verdünnter Salzsäure-Lösung gereinigt werden. In keinem Fall darf konzentrierte Schwefelsäure-Lösung zur Reinigung verwendet werden, da das Plexiglas dadurch stark angeätzt würde.

6.4.2 Der Silberbaum

Versuch 6.4: Zementation von Silber aus Silbernitrat-Lösungen unterschiedlicher Konzentration (radialsymmetrischer Ansatz)

Geräte und Chemikalien

Entsprechend der Angaben in Vers. 6.1; Zink als unedles Metall zur Fällung, Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$; $0,5 \text{ mol/L}$; $0,1 \text{ mol/L}$; $0,01 \text{ mol/L}$

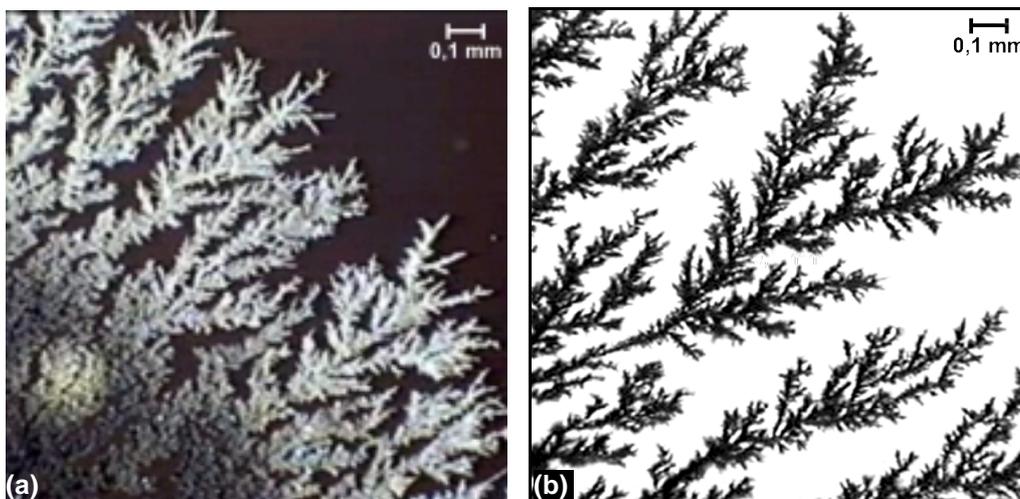
Versuchsdurchführung

In parallelen Ansätzen wird Silber aus den unterschiedlich konzentrierten Silbernitrat-Lösungen abgeschieden. Die Durchführung erfolgt wie in Vers. 6.1 erläutert.

Versuchsbeobachtung

Bei allen untersuchten Silbernitrat-Lösungen ist eine Zementation von metallischem Silber zu erkennen, die sich aber in ihren Wachstumsintensitäten stark unterscheiden. Aus Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$ entstehen unverzweigte Abscheidungen auf der Zinkoberfläche, die nicht über die Senkung im Objektträger hinauswachsen.

Aus Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ breitet sich dagegen schnell ein „Silberwald“ mit häufig konzentrischer Wachstumsfront aus (*Silberbaum-Film1.mpg*). Die Abb. 6.4.5 zeigt die entstehenden Silberbäume.



(a) bei Auflicht

(b) bei Durchlicht

Abb. 6.4.5: Silberbäume, abgeschieden durch Zementation aus Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$, an Zink

Sie haben eine homogene und strauchartige Struktur aus zahllosen filigranen Verzweigungen (*Silberbaum-Film2.mpg*). Bei Auflicht haben die Silberbäume in der Anfangsphase eine matt-graue Färbung, später erscheinen sie hellgrau bis weiß (*Silberbaum-Film3.mpg*). Ein silbrig-metallischer Glanz ist nicht zu erkennen.

Bei der Zementation aus Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$ entstehen besonders reizvolle Silberbäume mit metallisch-silbrigem Glanz (Abb. 6.4.6(a), *Silberbaum-Film4.mpg*). Die Struktureigenschaften lassen sich am leichtesten bei Durchlicht beobachten (Abb. 6.4.6(b)). Sie erscheinen grundsätzlich ähnlich wie bei der Zementation aus der Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$, die Verzweigungen sind hier aber etwas gröber und kristalliner. Neben diesem allgemeinen Strukturmuster treten bei der Zementation aus der Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$ manchmal auch ungewöhnliche, bizarre Formen auf. Häufig entstehen an den Silberbaumspitzen unverzweigte Silbernadeln, deren Spitzen sich langsam keulenartig verdicken (Abb. 6.4.6(b)). In anderen Fällen verdichten sich die Silberbäume statt dessen zu groben Silberkristallen, die teilweise eine kugelige knollenartige Form haben, teilweise zu langen schwertähnlichen Gebilden auswachsen. Diese Kristalle wachsen in ihrer Größe langsam weiter an, manchmal entstehen nach einer gewissen Zeit an ihnen auch wieder filigranere baumähnliche Auswüchse. Bemerkenswert sind auch blütenähnliche Gebilde, die in Vers. 6.2 zu sehen sind.

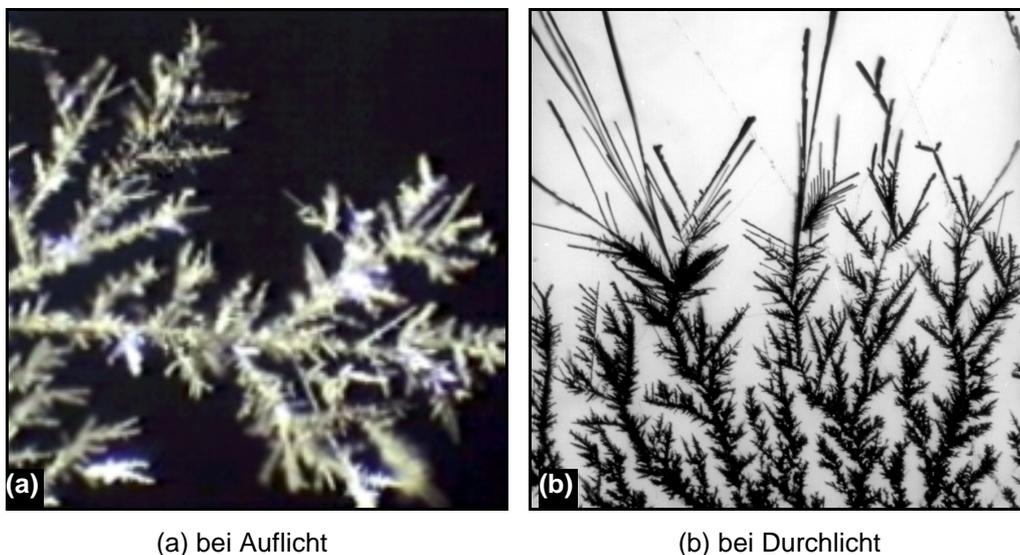
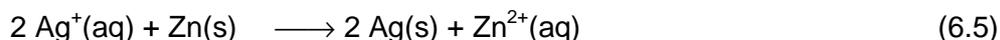


Abb. 6.4.6: Silberbäume, abgeschieden durch Zementation aus Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$, an Zink

Durch Zementation aus Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ bilden sich Silberbäume, die in Struktur und Aussehen große Ähnlichkeiten zu denen aus Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$ haben. Auch bei ihnen kann die strukturelle Vielfalt beobachtet werden. Hier findet der beschriebene Übergang von verzweigten Silberbäumen zu groben Silberkristallen aber tendenziell schneller und, bei mehreren Durchführungen, häufiger statt.

Auswertung und Interpretation

Im Anfangsstadium erfolgt eine Reduktion der Silber-Ionen direkt an Zink:



Während des Wachstums erfolgt die weitere Reduktion von Silber-Ionen an den Spitzen des Silberbaumes nach Gleichung (6.6). Die anodische Teilreaktion ist die Zinkauflösung nach Gleichung (6.7).



Von den untersuchten Silbernitrat-Lösungen ist die Lösung mit einer Konzentration von $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ dann am besten geeignet, wenn die gleichmäßige, fraktale Struktur im Vordergrund stehen soll. Die Durchführung mit einer höher konzentrierten Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$, ist aufgrund des dabei entstehenden metallischen Glanzes interessant, es bilden sich aber häufig nicht-fraktale Strukturelemente. Diese Strukturveränderung in Richtung größerer Kristalle bei höherer Konzentration lässt sich vermutlich durch den atomaren Mechanismus des Kristallwachstums (vgl. Kap. 6.3.2) erklären. Die Reduktion eines Metall-Ions zu einem ad-Atom erfolgt schneller als die Einbindung des ad-Atoms in die bestehende Kristallstruktur. Daher sollte sich bei hoher Konzentration von Silber-Ionen in der Metallsalz-Lösung eine große Belegungsdichte von Silber-ad-Atomen auf der Kristalloberfläche ergeben. FISCHER beschreibt, dass eine hohe Belegungsdichte zu einer gegenseitigen Behinderung der ad-Atome bei der Anlagerung an die Wachstumskante führen kann (Autoinhibition) [FISCHER 1960]. Entsprechend erhöht sich die Wahrscheinlichkeit zur Bildung von 2D-Clustern und daraus resultierend die Neubildung von Wachstumsschichten. Das Kristallwachstum erfolgt damit von der Oberfläche aus betrachtet verstärkt vertikal, d.h. der Kristallit wird breiter. Bei der Zementation aus einer Lösung mit sehr niedriger Silber-Ionen-Konzentration, $c(\text{AgNO}_3) = 0,01 \text{ mol/L}$, wurden nur äußerst kleine und unverzweigte Silberstrukturen beobachtet. Wie in Kap. 6.3.3 beschrieben, ist die Strukturbildung bei der Zementation ein diffusionskontrollierter Prozess. Bei einer geringen Konzentration treffen entsprechend seltener Silber-Ionen auf den Wachstumskeim, wodurch die Strukturbildung langsamer abläuft.

Der beschriebene Farbwechsel zwischen Bereichen dunkler Färbung und einer sich durchsetzenden farblos-weißen Erscheinung kann häufig beobachtet werden. Die Übergänge sind in der Regel fließend, in manchen Fällen aber auch schlagartig (z.B. *Silberhecke.mpg*). Diese Farbveränderungen können auf ein verändertes Reflektionsvermögen der Oberfläche der Metallabscheidungen zurückgeführt werden.

Fraktalanalyse der Silberbäume

In Kap. 6.2.1 wurde die Selbstähnlichkeit als ein Kennzeichen von Fraktalen definiert. Am Beispiel des Silberbaumes kann das Prinzip von Selbstähnlichkeit veranschaulicht werden.

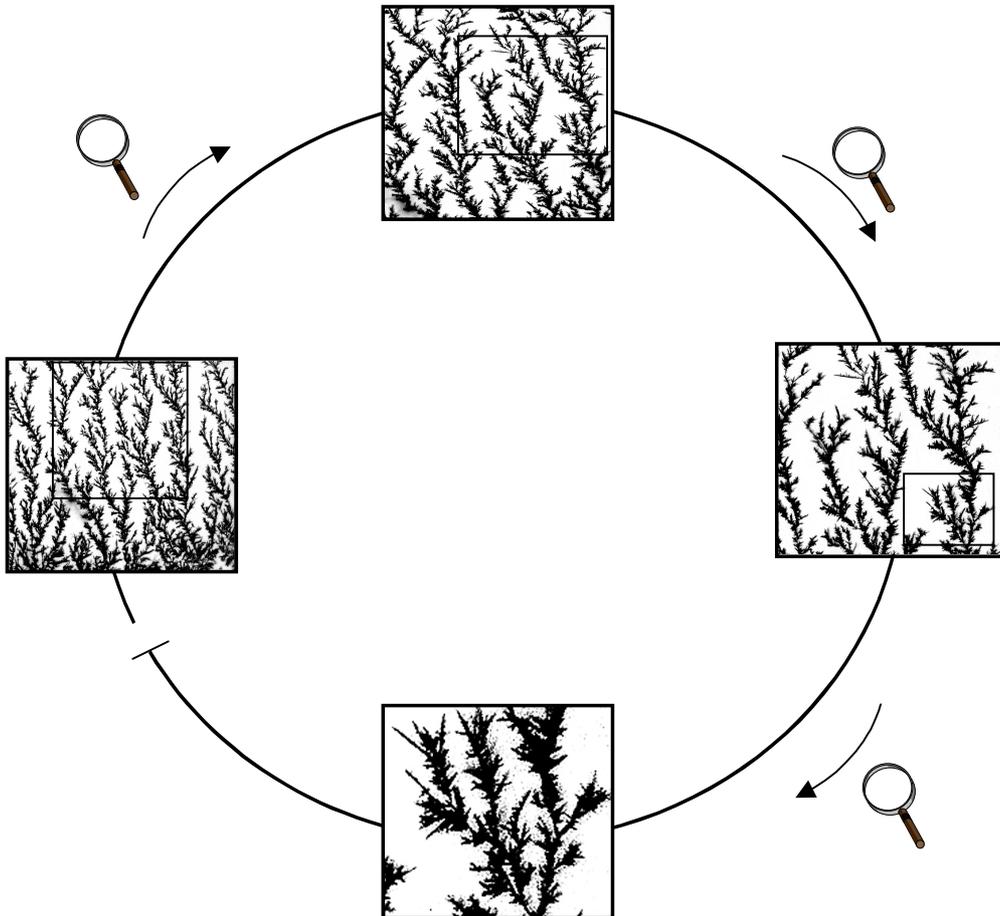


Abb. 6.4.7: Prinzip der Selbstähnlichkeit am Beispiel des Silberbaumes

Wird ein Ausschnitt vergrößert und entsprechend skaliert, so ist eine Struktur zu erkennen, die der Gesamtfigur ähnlich ist (siehe Abb. 6.4.7). Die Selbstähnlichkeit des Silberbaumes bezieht sich auf das strauchartige Verzweigungsmuster, dass auf allen Vergrößerungen wiedergefunden werden kann. Als besondere Charakteristika *natürlicher* Fraktale, im Vergleich mit mathematischen, wurden in Kap. 6.2.4 die Endlichkeit und die Statistik der Selbstähnlichkeit hervorgehoben. Diese beiden Aspekte lassen sich ebenfalls gut anhand der Silberbaum-Fraktale verdeutlichen. Eine Ausschnittsvergrößerung ist nur bis zu einer endlichen Tiefe möglich. Bei der höchsten Vergrößerung in Abb. 6.4.7 ist das Ende im Verzweigungsmuster des Silberbaumes bereits zu erkennen. Während der schrittweisen Ausschnittsvergrößerung erscheinen die Verästelungen auch zunehmend grobkristalliner – ein Indiz für die Endlichkeit des Strukturprinzips. Vergleicht man verschiedene Silberbäume einer Vergrößerung oder einen entsprechend vergrößerten Nebenast mit seinem Ursprungszweig, so wird deutlich, dass

die Struktur jeweils nicht identisch ist. Das Strukturmuster ist das gleiche, aber die individuelle Ausgestaltung unterschiedlich. In Kap. 6.2.1 wurde diese *statistische* Selbstähnlichkeit auf die Rolle des Zufalls bei der Strukturbildung zurückgeführt.

Die fraktale Box-Dimension als ein quantitatives Maß dafür, wie dicht eine Struktur die Fläche bedeckt, also für ihre Flächenhaftigkeit, wurde in Kap. 6.2.2 definiert und hergeleitet. Mit dem Computerprogramm BENOIT kann für die Silberbaum-Abbildung 6.4.5(b) eine Box-Dimension von $D_B = 1,74$ (Standardabweichung $\sigma = 0,002$) berechnet werden (siehe Abb. 6.4.8). Dieser Wert kann im Weiteren dazu benutzt werden, die verschiedenen Metallbäume miteinander zu vergleichen.

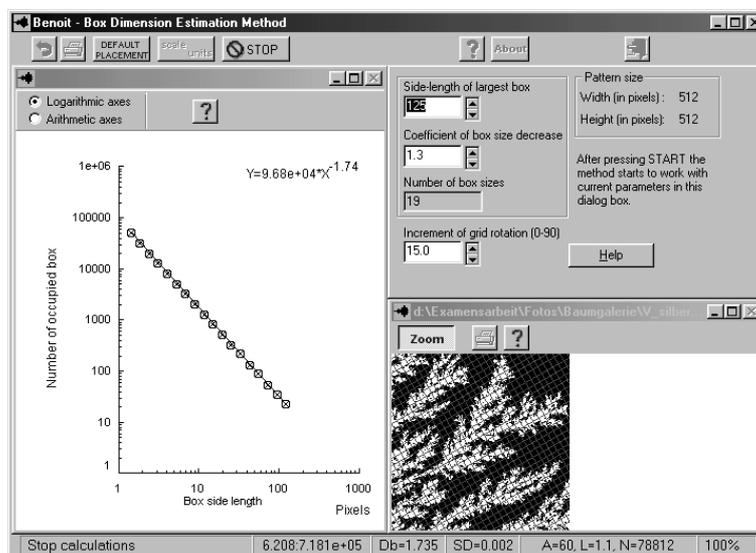


Abb. 6.4.8: Benutzeroberfläche des Programms BENOIT bei der Ermittlung der Box-Dimension von Abb. 6.4.5(b)

Versuch 6.5: Zementation von Silber aus Silbernitrat-Lösung mit verschiedenen Metallen (Heckenansatz)

Geräte und Chemikalien

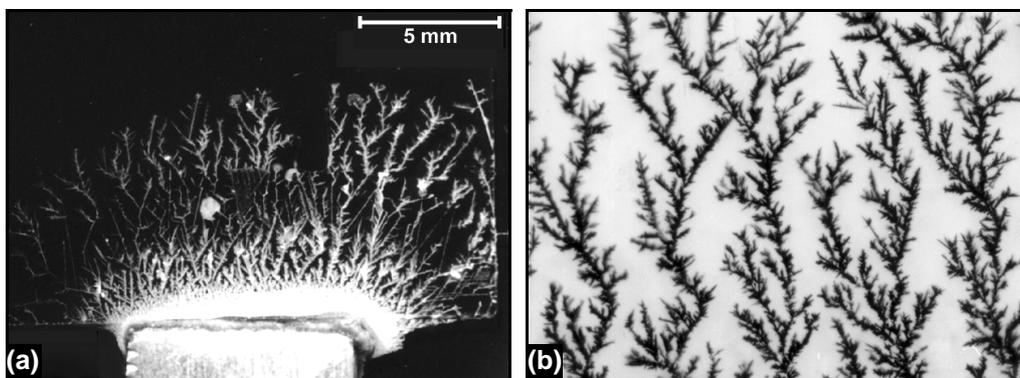
Wie in Vers. 6.2 angegeben; Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $0,5 \text{ mol/L}$, Zink, Kupfer, Blei, Reineisen, Aluminium, Zinn, Magnesium, Schmirgelpapier

Versuchsdurchführung

In getrennten Ansätzen wird gemäß der Anweisungen in Vers. 6.2 zuerst ein Flüssigkeitsfilm aus Silbernitrat-Lösung zwischen Deckglas und Objektträger erzeugt, und dann jeweils ein Metall seitlich angeschoben. Für die Zementation mit einem Zinkblech werden Silbernitrat-Lösungen mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$ verwendet. Für die Zementation mit den übrigen Metallen wird nur die Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$ benutzt.

Versuchsbeobachtung

Bei der Verwendung von *Zink* wird aus beiden Silbernitrat-Lösungen Silber abgeschieden, das schnell in Form einer Silberhecke aus vielen parallelen Bäumen unter das Deckglas wächst. Diese Silberbäume gleichen in Bezug auf Form, Struktur und Verzweigungsmuster den Silberbäumen, die bei der Zementation aus der entsprechenden Lösung im radialsymmetrischen Ansatz entstehen (Silberhecke durch Zementation aus $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$ siehe Abb. 6.4.9; Silberhecke durch Zementation aus $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ siehe *Silberhecke.mpg*). In der Filmsequenz fällt besonders der sprunghafte Wechsel von einer anfänglich schwarzen Färbung, die dann farblos-weiß und wenige Sekunden später dunkelgrau wird, auf.



(a) bei Auflicht

(b) vergrößerter Ausschnitt bei Durchlicht

Abb. 6.4.9: Silberhecken, abgeschieden aus Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$, an Zink nach 20 min

Auch mit Hilfe der Metalle Magnesium, Reineisen, Blei und Kupfer kann eine Zementation von Silber aus Silbernitrat-Lösung beobachtet werden. Das Wachstum einer fraktalen Silberhecke ist aber unterschiedlich stark.

Beim Kontakt von *Magnesium* breitet sich eine dichte Silberhecke über die ganze Fläche des Flüssigkeitsfilmes zwischen Deckglas und Objektträger aus (Abb. 6.4.10(a), (b)). Die Struktur ist ähnlich wie bei der Zementation mit Zink.

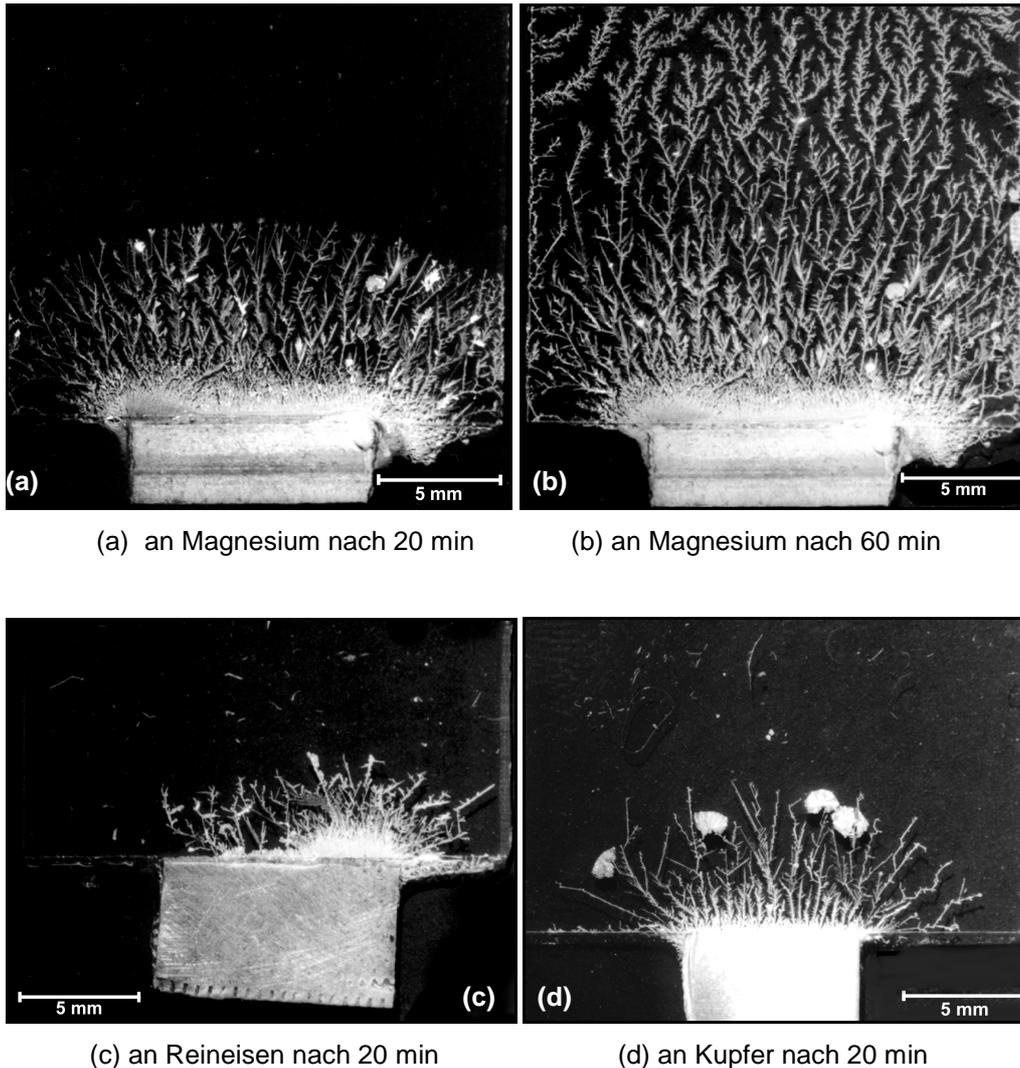


Abb. 6.4.10: Silberhecken, abgeschieden durch Zementation aus Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$

An *Aluminium* kann dagegen keine Abscheidung von Silber erkannt werden. Bei der Durchführung mit *Reineisen* entsteht wiederum eine Silberhecke (Abb. 6.4.10(c)), ihr Wachstum ist allerdings merklich geringer als bei der Zementation mit Zink oder Magnesium.

Auch bei dem Ansatz mit *Zinn* entstehen zunächst Silberhecken, die den bisher beschriebenen gleichen. Schon nach kurzer Zeit fächern die Spitzen aber an der

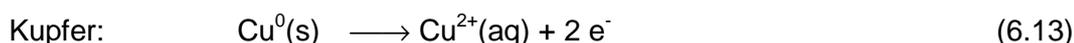
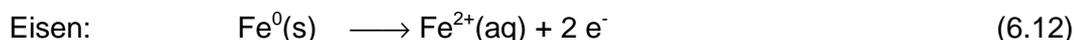
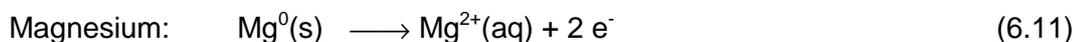
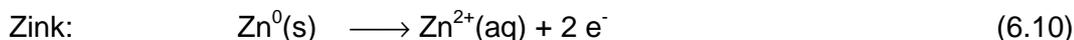
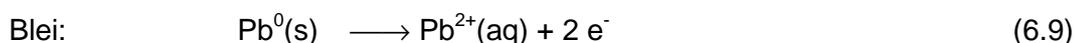
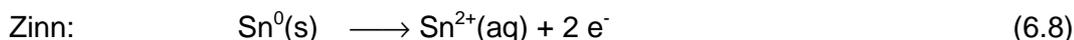
Wachstumsfront zu vielen kurzen und geradlinigen Verzweigungen auf, die sich zu einer kompakten Masse verdichten. Gleichzeitig ist eine Trübung der Lösung zu erkennen. Das weitere Wachstum der Silberhecke ist danach sehr reduziert und kaum wahrnehmbar.

Mit *Blei* und *Kupfer* entstehen Silberhecken, die zwar allgemein eine ähnliche Struktur haben wie zuvor, deren Wuchs aber ausgedünnter erscheint (Abb. 6.4.10(d)). Die Silberbäume wachsen verstärkt in nadelartiger Form mit reduziertem Verzweigungsgrad.

Bei allen hier beschriebenen Zementationen von Silberhecken kann gelegentlich beobachtet werden, dass sich die Silberbäume plötzlich zu sehr dichten, filigranen und geradlinigen Verzweigungen auffächern. Es entstehen kreisrunde Gebilde, die sich völlig von der sie umgebenden Silberbaum-Struktur abheben und an „Blüten“ an einem Pflanzenspross erinnern (Abb. 6.4.10(d)).

Auswertung und Interpretation

Die Zementation von Silber erfolgt wie in Vers. 6.4 beschrieben nach Gleichung (6.6). Folgende Gleichungen beinhalten die anodische Teilreaktion:



Die Zementation an Aluminium ist nicht möglich, da die Aluminiumoberfläche durch eine Oxidschicht passiviert ist. Diese Oxidschicht wird zwar von Chlorid-Ionen angegriffen, aber die Verwendung einer chloridischen Silbersalz-Lösung ist aufgrund der Schwerlöslichkeit von Silberchlorid nicht möglich.

Bei der Zementation von Silber an Zinn wurde eine gestörte Strukturbildung in Zusammenhang mit einer Trübung der Lösung beobachtet. Eine Ursache hierfür könnten Zinnhydroxide sein, die sich bei dem Lösen von Zinn(II)-Ionen in der wässrigen Lösung bilden (siehe hierzu auch Kap. 6.4.5). In Kap. 6.3.3 wurde darauf hingewiesen, dass Fremdstoffe in der Metallsalz-Lösung als potenzielle Inhibitoren auf vielfältige Weise den Abscheidungsprozess behindern können.

Die Zementation von Silber an Zink zeigt, dass bei dem Heckenansatz prinzipiell die gleichen Silberbaum-Charakteristiken ausgebildet werden wie beim radialsymmetrischen Ansatz (Vers. 6.4). Die typischen Eigenschaften entstehen auch dann, wenn andere Metalle zur Ausfällung verwendet werden. Es fällt aber eine Tendenz zu ausgedünnterem, eher nadelartigem Wuchs auf, je edler es ist. Dieses wird besonders deutlich, wenn die Silberhecken an Magnesium (Abb. 6.4.10(a)) und Kupfer (Abb.

6.4.10(d)) verglichen werden. Der Eindruck kann quantitativ anhand der fraktalen Box-Dimension für die beiden Silberhecken belegt werden. Das Programm BENOIT ermittelt für die Abb. 6.4.10(a) eine Box-Dimension von $D_B = 1,64$ ($\sigma = 0,031$) und für die Abb. 6.4.10(d) von $D_B = 1,56$ ($\sigma = 0,005$).

Versuch 6.6: Elektrolytische Silberabscheidung aus Silbernitrat-Lösung

Geräte und Chemikalien

Gemäß Vers. 6.3, Silbernitrat-Lösung, $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$

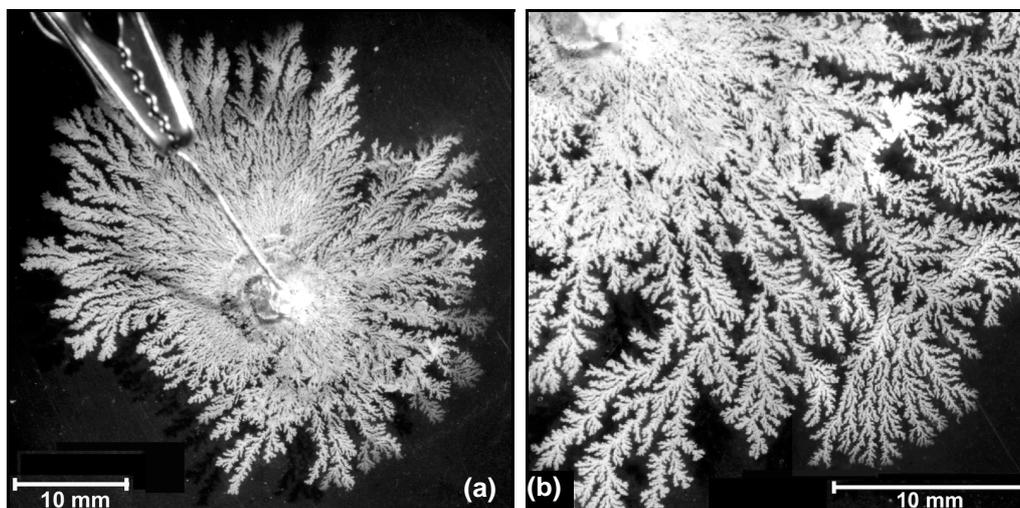
Versuchsdurchführung

Der Aufbau der Versuchsanordnung und die Durchführung erfolgen wie in Vers. 6.3 geschildert. Die Elektrolyse der Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$ wird bei 4 bzw. 8 V durchgeführt.

Versuchsbeobachtung

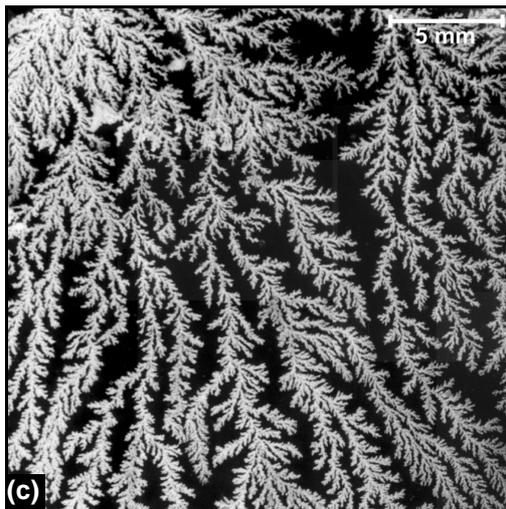
Die eigenen Ergebnisse des Potentialverhaltens der Platinkathode in Silbernitrat-Lösung gegen NHE sowie Werte für die Dauer der Anlaufphase und zum Verlauf der Stromstärke sind im Anhang AIII Tab. A.1 aufgelistet.

In der Abb. 6.4.11 sind die bei der Elektrolyse mit 4 bzw. 8 V entstehenden Silberstrukturen abgebildet.



(a) mit 8 V, $t = 20 \text{ min}$

(b) mit 8 V, $t = 30 \text{ min}$



(c) mit 4 V, t = 60 min

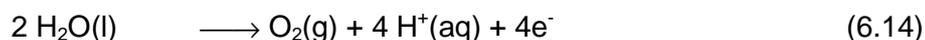
Abb. 6.4.11: Silberbäume, abgeschieden durch Elektrolyse einer Silbernitrat-Lösung mit $c(\text{AgNO}_3) = 0,1 \text{ mol/L}$

In allen Fällen entstehen Silberbäume, die sich in Form eines dichten, flächendeckenden „Silberwaldes“ zwischen den Plexiglasscheiben ausbreiten. Im Vergleich fällt vor allem die Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit von der angelegten Elektrolyse-Spannung auf. Der „Silberwald“ wächst bei der Elektrolyse mit 8 V erwartungsgemäß deutlich schneller als bei der Elektrolyse mit 4 V. Die Struktureigenschaften der Silberbäume sind bei beiden Durchführungen gleich, und es fallen ebenfalls Ähnlichkeiten zu den Silberbäumen auf, die durch Zementation abgeschieden wurden. Im zentralen kathodennahen Bereich wachsen die Silberbäume zunächst sehr dicht und das Strukturmuster ist nur schwer zu erkennen. Bei längerer Elektrolyse entsteht aber auf großer Fläche ein ausgedünnteres, sehr regelmäßiges und ästhetisches Verzweigungsmuster.

Die Silberbäume haben im Allgemeinen eine mattweiße bis leicht graue Färbung. Die bei der Zementation beobachteten Farbwechsel zwischen farblos weiß und dunkel treten bei der Elektrolyse ebenfalls auf. In der Anfangsphase entsteht häufig ein Ringmuster (Abb. 6.4.11(a), in der Bildmitte; Abb. 6.4.11(b) links oben). Es wechseln sich dabei teilweise nahezu konzentrische Ringe mit mattweißer und mit schwarzer Färbung ab. Diese Ringbildung stoppt bei fortschreitender Elektrolyse und das bestehende Muster schwächt sich in der Intensität langsam ab, verschwindet aber selten ganz.

Auswertung und Interpretation

Die kathodische Abscheidung von Silber folgt Gleichung (6.6). An der Stahlanode kann die Bildung von kleinen Gasbläschen beobachtet werden. Die anodische Teilreaktion lautet:



Nach mehrmaliger Verwendung der Stahlanode beobachtet man Spuren von Auflösungsprozessen. Eine Oxidation des Eisens muss daher, zumindest in geringem Umfang, in Betracht gezogen werden.

Aufgrund der höheren Wachstumsgeschwindigkeit ist die Durchführung bei 8 V gut geeignet, um in kurzer Zeit großflächige Silberbäume zu erhalten, die eine ähnliche Struktur haben wie die durch Zementation abgeschiedenen Silberbäume. Die unterschiedliche Helligkeit erklärt sich durch das Reflektionsverhalten des Lichtes auf der Kristalloberfläche.

Fraktalanalyse der elektrolytisch abgeschiedenen Silberbäume

Die Selbstähnlichkeit der Struktur kann auch an dem Beispiel der elektrolytisch abgeschiedenen Silberbäume gut demonstriert werden. In Abb. 6.4.12 wird hierfür eine mehrfache Ausschnittsvergrößerung der Abb. 6.4.11(c) gezeigt.

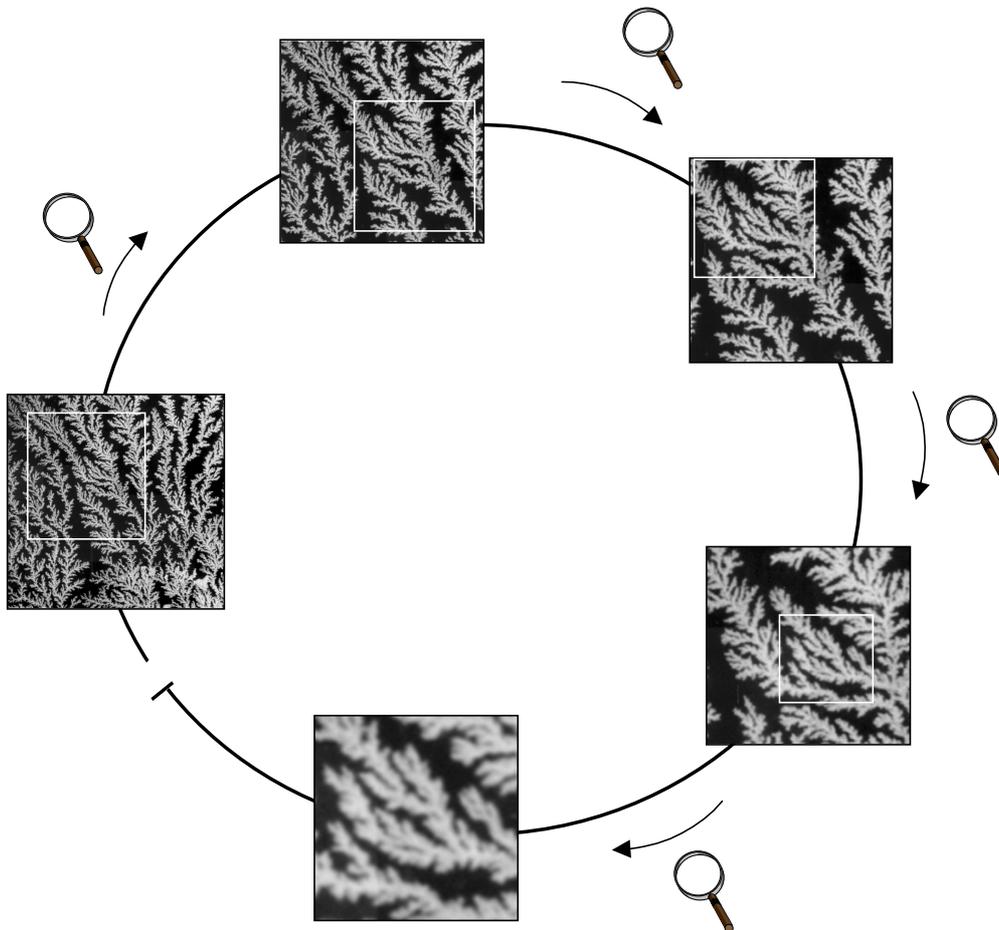


Abb. 6.4.12: Prinzip der Selbstähnlichkeit am Beispiel des elektrolytisch abgeschiedenen Silberbaumes

6.4.3 Der Kupferbaum

Versuch 6.7: Zementation von Kupfer aus verschiedenen Kupfersalz-Lösungen (radialsymmetrischer Ansatz)

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 6.1 angegeben; Zink als unedles Metall, Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-sulfat-Lösung, $c(\text{CuSO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, gesättigte Kupfer(II)-acetat-Lösung, $c(\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2) = \text{ca. } 0,37 \text{ mol/L}$

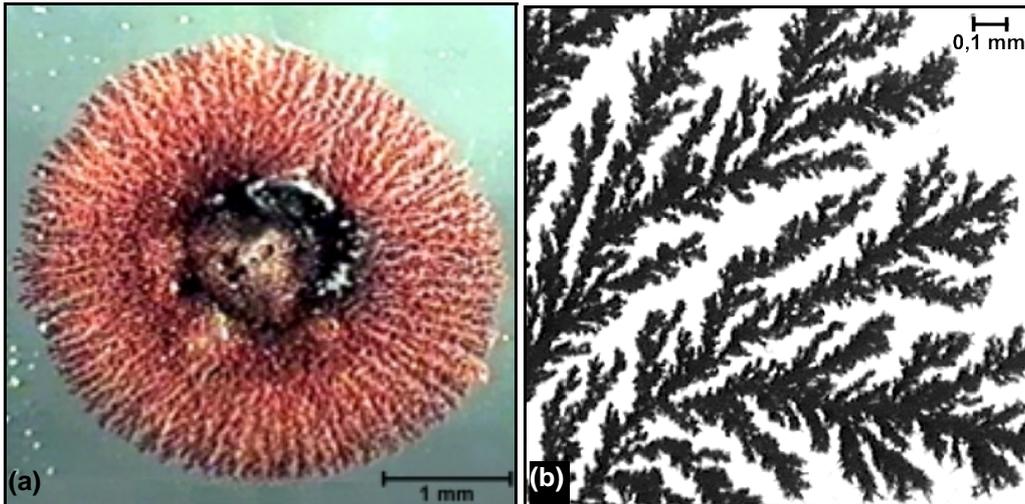
Versuchsdurchführung

Die Zementation von Kupfer aus verschiedenen Kupfer(II)-Salz-Lösungen wird untersucht. Es werden Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, Kupfersulfat-Lösung, $c(\text{CuSO}_4) = 0,5 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, und gesättigte Kupfer(II)-acetat-Lösung, $c(\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2) = \text{ca. } 0,37 \text{ mol/L}$ benutzt. Die Durchführung der Versuche erfolgt wie in Vers. 6.1 beschrieben.

Versuchsbeobachtung

Bei allen Kupfersalz-Lösungen kann eine Zementation von metallischem Kupfer auf dem Zink erkannt werden, das Ausmaß der Zementation ist aber sehr unterschiedlich. Die Zementation aus *Kupfer(II)-chlorid-Lösung* erfolgt am schnellsten. Die Wachstumsfront verläuft dabei oft nahezu konzentrisch, so dass ein gleichmäßig roter, kreisförmiger „Kupferwald“ entsteht (Abb. 6.4.13(a); *Kupferbaum-Film1.mpg* bis *Kupferbaum-Film3.mpg*). Die Struktureigenschaften sind bei einer Durchlicht-Betrachtung am besten zu erkennen. Die Kupferbäume haben einen sehr dichten Wuchs aus zahllosen filigranen Verzweigungen, die Struktur ist dabei über die ganze Fläche sehr gleichmäßig und homogen (Abb. 6.4.13(b)).

Es ist häufig zu beobachten, dass während der Durchführung Gasblasen am Zink entstehen, die sich dann langsam vom Zentrum ausgehend durch die Kupferbäume hindurch ausbreiten. Sie bedeuten in diesem Bereich eine erhebliche Störung für die Struktur, da sie die Verzweigungen zusammendrücken und gelegentlich auch zerbrechen.



(a) radialsymm. „Kupferwald“ bei Auflicht

(b) ein Ausschnitt bei Durchlicht

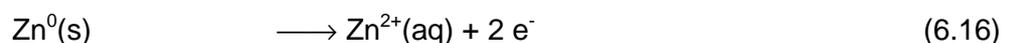
Abb. 6.4.13: Kupferbäume, abgeschieden durch Zementation aus Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, an Zink

Auch bei Verwendung einer *Kupfer(II)-sulfat-Lösung* entstehen Kupferbäume mit ähnlicher Struktur wie eben beschrieben. Die Zementationsreaktion verläuft aber langsamer als aus Kupfer(II)-chlorid-Lösung und die Kupferabscheidungen wachsen nicht so regelmäßig konzentrisch und großflächig aus.

Die Zementation aus *Kupfer(II)-nitrat-Lösung* und *Kupfer(II)-acetat-Lösung* erfolgt deutlich gehemmt im Vergleich zur Kupfer(II)-chlorid-Lösung. In beiden Lösungen können mikroskopische „Kupfer-Stalagmiten“ und vor allem ein kupferrotes Schimmern der Zinkoberfläche beobachtet werden, großflächig verzweigte Kupferbäume wachsen aber nicht aus.

Auswertung und Interpretation

Die Reduktion von Kupfer(II)-Ionen und die Oxidation von Zink verläuft nach folgenden Gleichungen:



Die Zementation in Kupfer(II)-chlorid-Lösung erfolgt mit deutlich größerer Intensität als in allen anderen verwendeten Lösungen, so dass diese Lösung für Demonstrationsversuche am besten geeignet ist. Die Ursache hierfür liegt vermutlich in der geringen Größe der Chlorid-Ionen, da durch sie die Diffusionsbewegung der Metall-Ionen weniger behindert wird als durch die im Vergleich voluminösen Sulfat-, Nitrat- und Acetat-Ionen. Die Geschwindigkeit der Diffusion ist daher in chloridischer Lösung höher und die Abscheidung schneller. Außerdem führen die Chlorid-Ionen zu einem Abbau oxidischer Deckschichten auf dem zur Reduktion eingesetzten Metall, die eine Behinderung für Oberflächenreaktionen darstellen.

Bei der Zementation von Kupfer ist allerdings eine Besonderheit zu beachten: Die Kupfer(II)-Ionen werden in wässriger, chloridfreier Lösung zu dem hellblauen Kupfer(II)-aqua-Komplex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ komplexiert, während die grüne Farbe der Kupfer(II)-chlorid-Lösung die Bildung eines Kupfer(II)-chloro-Komplexes, $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, anzeigt [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 1006]. GERISCHER beschreibt, dass die Geschwindigkeit der Abscheidung eines Metall-Ions aus einer Komplexverbindung davon abhängt, wie leicht die Ligandenhülle abgestreift werden kann [GERISCHER 1960]. Die vergleichsweise schnellere Zementation von Kupfer aus chloridischer Lösung könnte in einer leichteren Ligandenabspaltung des Chloro-Komplexes gegenüber der des reinen Aqua-Komplexes begründet sein.

Fraktalanalyse der Kupferbäume

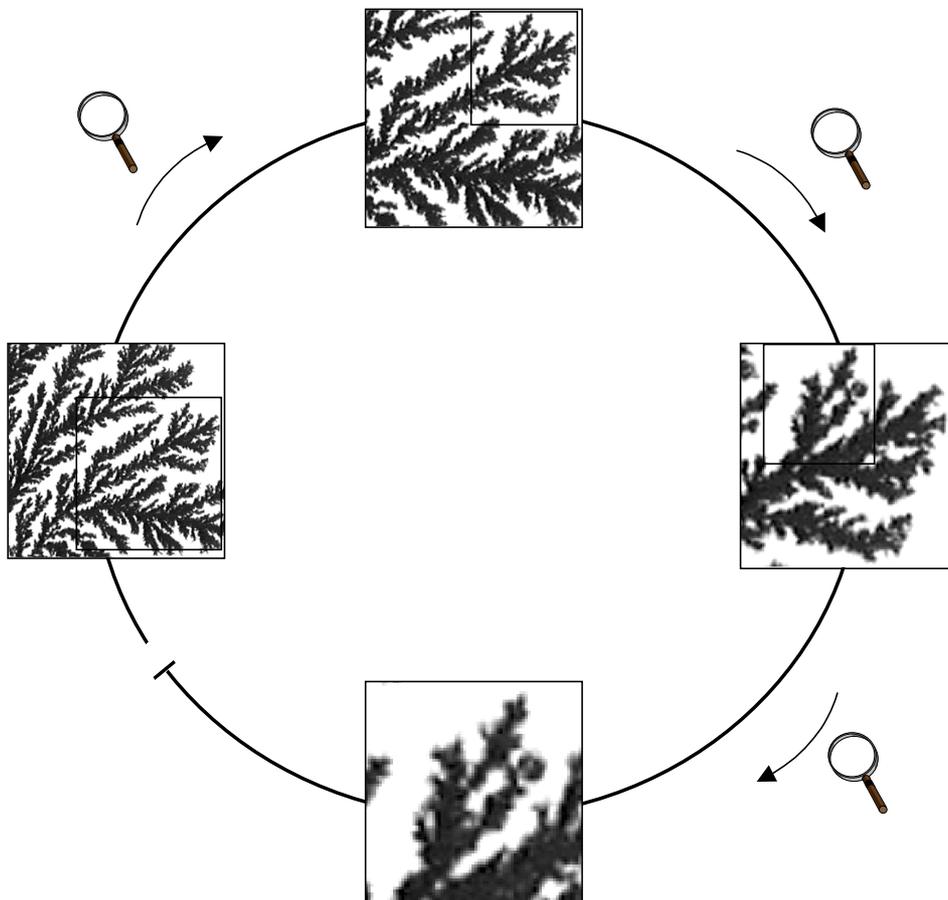


Abb. 6.4.14: Prinzip der Selbstähnlichkeit am Beispiel des Kupferbaumes

Die entstehenden Kupferbäume haben durch die typische kupferrote Farbe eine unverwechselbare Charakteristik. In der Struktur fallen Gemeinsamkeiten mit den Silberbäumen auf: Beide haben eine strauchartige Form, die Kupferbäume wachsen aber noch dichter als die Silberbäume. Die Strukturverwandtschaft zwischen Kupfer und Silber findet sich auch im Kristalltyp der Metalle wieder, denn beide kristallisieren in der kubisch-dichtesten Kugelpackung [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 147]. Der intuitiv-

tive Eindruck, dass der Kupferbaum dichter, also flächiger wächst als der Silberbaum, kann anhand der fraktalen Box-Dimension bestätigt werden. Die Box-Dimension der Abb. 6.4.13(b) liegt bei $D_B = 1,82$ ($\sigma = 0,002$), während sie für eine Abbildung der Silberbäume bei gleichem Vergrößerungsfaktor $D_B = 1,74$ ($\sigma = 0,002$) beträgt (vgl. Vers. 6.4). Aufgrund des sehr dichten Wuchses wird die Endlichkeit in der fraktalen Struktur noch schneller deutlich als bei dem Silberbaum. Bei der mehrfachen Ausschnittsvergrößerung (Abb. 6.4.14) ist aber zu erkennen, dass sich das strauchartige Verzweigungsmuster über mehrere Größenordnungen ausbildet.

Versuch 6.8: Zementation von Kupfer aus Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit verschiedenen Metallen (Heckenansatz)

Geräte und Chemikalien

Entsprechend den Angaben in Vers. 6.2; Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{CuCl}_2) = 0,5$ mol/L, Blechstreifen aus Zink, Blei, Reineisen, Aluminium, Zinn und Magnesium

Versuchsdurchführung

Mit den verschiedenen Metallen wird Kupfer aus Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $(\text{CuCl}_2) = 0,5$ mol/L, gemäß der Beschreibung des Hecken-Ansatzes in Vers. 6.2, abgeschieden.

Versuchsbeobachtungen

An dem *Zinkblech* scheiden sich schnell Kupferbäume ab, die als Kupferhecke unter das Deckglas wachsen (Abb. 6.4.15(a)). Die Struktureigenschaften sind denen des radialsymmetrischen Ansatzes sehr ähnlich. Allerdings entstehen zunächst viele Kupferbäume parallel und sehr dicht nebeneinander, so dass sie in der Anfangsphase mit einer Hauptachse und vergleichsweise in der Größe reduzierten Nebenästen wachsen. Nach einer gewissen Ausbreitung entstehen später größere Seitenverzweigungen. Auch hier tritt die typisch rote Färbung der Kupferbäume erst mit Entfernung zum Wachstumsursprung auf.

Beim Kontakt von *Magnesium* mit der Kupfer(II)-chlorid-Lösung setzt eine heftige Entwicklung von Wasserstoff ein. In den meisten Fällen ist ebenfalls eine geringe Zementation von metallischem Kupfer zu erkennen, das in dichten, mikroskopischen Büscheln auf der Magnesiumoberfläche wächst. Das Wachstum von intakten Kupferhecken wird jedoch durch die Gasbildung verhindert, da durch sie die abgeschiedenen Kupferstrukturen von der Magnesiumoberfläche abgebrochen werden.

Auch bei der Verwendung von *Aluminium* setzt zunächst eine Entwicklung von Wasserstoff ein. Die Gasbildung ist jedoch vergleichsweise schwächer als an Magnesium und lässt nach kurzer Zeit nach. Es entsteht dann auch eine intakte Kupferhecke mit

einer ähnlichen Struktur wie bei der Zementation an Zink (Abb. 6.4.15(b)). Die einzelnen Kupferbäume wachsen teilweise schneller als bei der Zementation mit Zink, wobei die Tendenz zu einer ausgeprägten Hauptachse und reduzierten Nebenästen hier sehr deutlich wird.

An *Reineisen* scheidet sich problemlos eine Kupferhecke ab (Abb. 6.4.15(c)), jedoch deutlich langsamer als an Zink oder Aluminium. Vor allem die Spitzen der Kupferbäume haben tendenziell eine weniger buschige mikroskopische Struktur, und die einzelnen Verzweigungselemente treten dadurch deutlicher hervor.

An *Blei* kann keine Zementation von Kupfer beobachtet werden. Auf der Bleioberfläche entsteht ein farbloser, weißer Belag, teilweise sogar mit einer verzweigten Struktur, der sich jedoch schnell ablöst und dann in der Lösung treibt.

Mit *Zinn* können Kupferhecken abgeschieden werden. Das Wachstum ist aber noch schwächer als an Eisen.

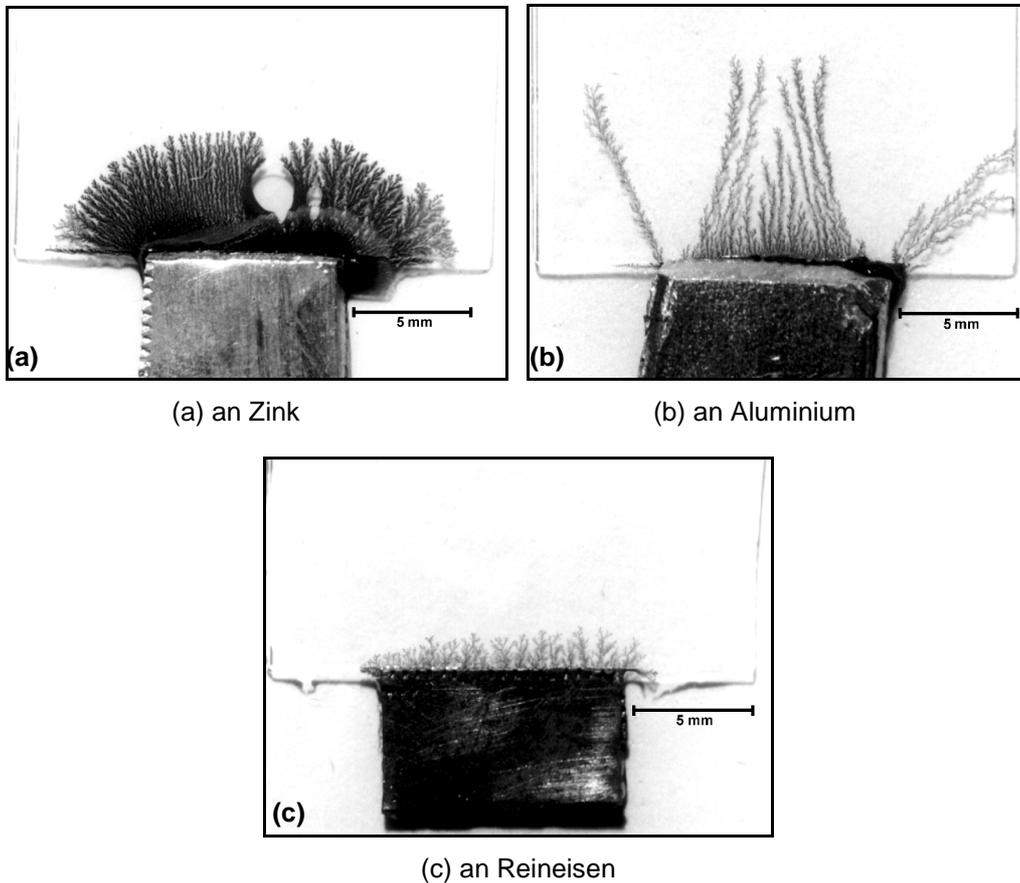


Abb. 6.4.15: Kupferhecken, abgeschieden durch Zementation aus Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$; jeweils nach 20 min bei Auflicht

Auswertung und Interpretation

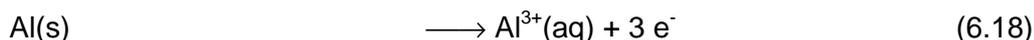
Die Zementation von Kupfer erfolgt nach Gleichung (6.15). Die Oxidation von Zink verläuft nach Gleichung (6.16) bzw. die des Eisens nach Gleichung (6.12).

Das *freie Korrosionspotential* ist als das Potential eines Metalls definiert, das nicht unter Normbedingungen vorliegt, sondern in einer Elektrolytlösung mit mehreren potentialbestimmenden Reaktionen [KAESCHE 1990, S. 7]. Die freien Korrosionspotentiale von Magnesium -1,45 V vs. NHE und Aluminium -0,63 V vs. NHE wurden unter den vorliegenden Versuchsbedingungen (in Kupfer(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$) gemessen. Die Werte liegen unterhalb des Potentials zur Wasserstoffentwicklung, so dass diese an beiden Metallen als Konkurrenz zur Zementation auftritt. Das weniger negative freie Korrosionspotential von Aluminium erklärt die Tatsache, dass die Wasserstoffbildung schwächer als an Magnesium ist, so dass sich trotzdem eine Kupferhecke ausbilden kann.

Die Zementation und die Wasserzersetzung sind an Aluminium überhaupt erst möglich, da die passivierende Deckschicht aus Aluminiumoxid durch die Chlorid-Ionen der Kupfer(II)-chlorid-Lösung angegriffen und aufgelöst wird:



Die Oxidation kann dann vereinfacht wie folgt formuliert werden:



Beim Kontakt von Blei mit der Kupfer(II)-chlorid-Lösung entsteht ein Niederschlag aus schwerlöslichem Bleichlorid, wodurch die Abscheidung einer Kupferhecke auf der Bleioberfläche blockiert ist.

Die Zementation einer Kupferhecke an Zink zeigt, dass sich bei dem Hecken-Ansatz die grundsätzlich gleichen Charakteristika, vornehmlich der dichte strauchartige Wuchs und die rote Farbe, wie beim radialsymmetrischen Ansatz ausbilden. Bei einem Vergleich der Kupferabscheidung an Aluminium bis Zinn fällt auf, dass die Geschwindigkeit umso geringer ist, je edler der Metallcharakter ist. Bei mikroskopischer Vergrößerung ist auch zu erkennen, dass der Wuchs umso weniger dicht ist, je edler das zur Reduktion eingesetzte Metall ist. Diese Tendenz ist jedoch schwächer ausgeprägt als bei der Zementation von Silber an entsprechenden Metallen (vgl. Vers. 6.5).

Versuch 6.9: Elektrolytische Kupferabscheidung aus Kupfer(II)-chlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 6.3 aufgelistet; Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$ und $0,1 \text{ mol/L}$; Kupferdraht

Versuchsdurchführung

Der Aufbau der Elektrolyse-Zelle und die Durchführung erfolgen wie in Vers. 6.3 beschrieben. Zur Elektrolyse der Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$ bzw.

0,1 mol/L wird jeweils eine Spannung von 10 V angelegt. Alternativ wird die Elektrolyse mit einem Kupferdraht als Anode durchgeführt.

Versuchsbeobachtung

Die eigenen Ergebnisse des Potentialverhaltens der Platinkathode in Kupfer(II)-chlorid-Lösung gegen NHE sowie Werte für die Dauer der Anlaufphase und zum Verlauf der Stromstärke sind im Anhang AIII Tab. A.1 aufgelistet.

Bei der Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung mit einer Konzentration von $c(\text{CuCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$ entstehen strauchartige Kupferbäume (Abb.6.4.16(a)). Bei der Ansicht durch das Stereomikroskop können ähnliche Struktureigenschaften wie bei den durch Zementation abgeschiedenen Kupferbäumen festgestellt werden. Bei der Betrachtung mit Auflicht erscheinen die Kupferbäume an ihrer Wachstumsfront zunächst dunkel, bei fortlaufender Abscheidung prägt sich die typisch kupferrote Farbe aus. Das Wachstum der Kupferbäume ist bei dieser Durchführung sehr langsam.

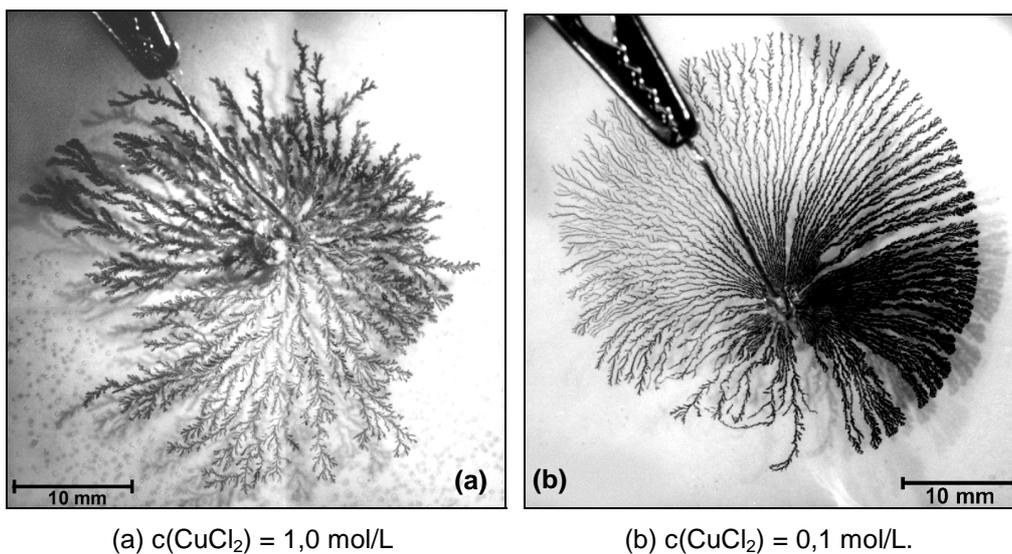


Abb. 6.4.16: Kupferbäume, abgeschieden durch Elektrolyse einer Kupfer(II)-chlorid-Lösung; jeweils nach 20 min der Elektrolyse bei 10 V

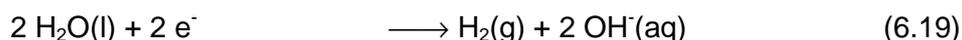
Im Vergleich dazu entstehen aus der Lösung mit geringerer Konzentration, $c(\text{CuCl}_2) = 0,1 \text{ mol/L}$, filigranere Kupferbäume, die mit einem Hauptzweig geradlinig auf die Anode zu wachsen, während die Seitenäste in der Länge reduziert bleiben. Der so entstehende „Kupferwald“ ist dadurch einerseits flächendeckender, andererseits erscheint er auch homogener, da die individuellen Formunterschiede der Verzweigungen weniger auffällig sind.

Bei der Durchführung mit einer Kupferanode ist zu beobachten, dass sich die ursprünglich türkis gefärbte Kupfer(II)-chlorid-Lösung im Bereich der Anode intensiv grün färbt. Außerdem entsteht ein farblos-weißer Belag auf der Anode, der sich teilweise ablöst und in der Lösung treibt. Eine Abscheidung von Kupfer an der Kathode

findet in Form von Kupferbäumen statt. Während der Abscheidung ist zu beobachten, dass die Stromstärke bei konstantem Potential oszilliert.

Auswertung und Interpretation

Die auftretenden Farbveränderungen werden von SAGUÉS, LÓPEZ-SALVANS und CLARET durch die Bildung einer Mischung aus elementarem Kupfer und Kupfer(I)-oxid erklärt. Die Entstehung des Oxids führen sie auf folgende kathodische Reaktionen zurück:



Wahrscheinlicher ist dagegen die Reduktion von im Wasser gelösten Sauerstoffs, wodurch ebenfalls Hydroxid-Ionen gebildet werden:



Für die anfängliche Abscheidung bestimmen sie einen Kupfer(I)-oxid-Gehalt von ca. 40%. Dieser relativ hohe Gehalt erklärt die dunkle Farbe. Da im Verlauf der Elektrolyse an der Anode Protonen gebildet werden, sorgen diese für ein Absinken des pH-Wertes. Dadurch sinkt der Oxidgehalt auf 20% und es tritt eine Farbveränderung ein. [SAGUÉS et al. 2000]

Die Kupferabscheidung an der Platinkathode erfolgt nach Reaktionsgleichung (6.15) Als anodische Teilreaktion findet bei Verwendung einer Stahlanode die Zersetzung von Wasser nach Gleichung (6.14) statt. Bei der alternativ durchgeführten Elektrolyse mit Kupferanode entsteht schwerlösliches Kupfer(I)-chlorid durch folgende anodische Reaktion:



Die beobachteten Schwankungen in der Stromstärke stehen vermutlich im Zusammenhang mit der Bildung des Kupfer(I)-chlorids auf der Anode, da sie bei Verwendung einer Stahlanode ebenso ausbleiben wie die Niederschlagsbildung und die Grünfärbung der Lösung. Das Phänomen oszillierender Strom- bzw. Potentialwerte bei konstanter anodischer Kupferbelastung in chloridischem Milieu wurde von BASSETT und HUDSON auf eine alternierende Kupfer(I)-oxid–Kupfer(I)-chlorid-Bildung zurückgeführt [BASSETT, HUDSON 1987 bzw. 1990].

Die Kupferstrukturen in Abb. 6.4.16(a) und (b) sind Beispiele für die in Kap. 6.3.3 beschriebenen unterschiedlichen Strukturformen, die sich aus einer abweichenden Kontrolle des Wachstumsprozesses ergeben. Die Strukturen in Abb. 6.4.16(b) entsprechen sehr gut der Charakterisierung des *homogenous-* oder *dense-parallel-*Typ: die Kupferbäume wachsen mit einheitlicher Wachstumsfront und sehr geradlinig und parallel nebeneinander. Das Wachstum wird also durch die gerichtete Migration der Kupfer(II)-Ionen kontrolliert (vgl. Kap. 6.3.3). Im Vergleich dazu sind die Nebenäste der

Kupferbäume in Abb. 6.4.16(a) etwas stärker ausgeprägt und die Struktur ist nicht so homogen. Es gibt keine einheitliche Wachstumsfront. Die Baumstruktur entspricht aber auch nicht völlig der Definition der open-fractal-Struktur. Es muss daher angenommen werden, dass sich der Wachstumsprozess im Übergang zwischen einer Diffusions- und einer Migrationskontrolle befindet. Dieser Übergang kann allgemein bei einer Erhöhung der anliegenden Spannung beobachtet werden. Da im vorliegenden Fall die angelegte Spannung aber identisch ist, muss das größere Angebot an Kupfer(II)-Ionen in der konzentrierteren Lösung die diffusionsbedingte Fraktalbildung bewirken. Deuten könnte man dies unter der Annahme, dass die Bewegung der Ionen in der konzentrierteren Lösung im elektrischen Feld insgesamt weniger gerichtet und geradlinig erfolgen kann.

6.4.4 Der Bleibaum

Versuch 6.10: Zementation von Blei aus verschiedenen Bleisalz-Lösungen (radialsymmetrischer Ansatz)

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 6.1 angegeben; Zink; gesättigte Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$, Blei(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, Blei(II)-acetat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Analog Vers. 6.1 werden Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$, Blei(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, bzw. Blei(II)-acetat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, jeweils auf einen Objektträger mit Zink gegeben.

Versuchsbeobachtungen

Bei allen Bleisalz-Lösungen tritt beim Kontakt mit Zink eine Zementation von Blei ein, wobei sich aber beträchtliche Strukturunterschiede ausbilden.

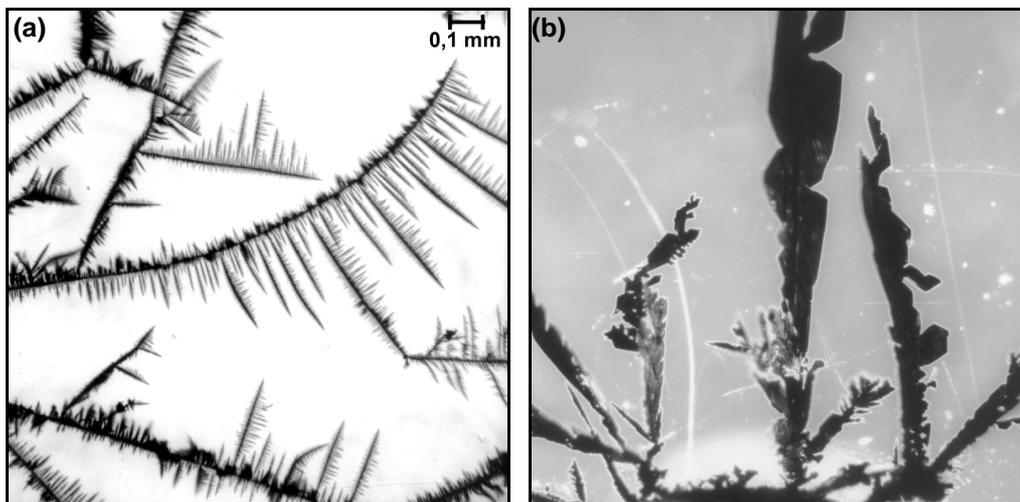


Abb. 6.4.17: Bleibäume, abgeschieden durch Zementation mit Zink
 (a) aus Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$
 (b) aus Blei(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$

Aus gesättigter *Blei(II)-chlorid-Lösung* entstehen filigrane Bleibäume von matter, schwarzer Farbe. Ihre volle Ästhetik erschließt sich erst bei der Betrachtung durch ein Mikroskop. Bei höherer Vergrößerung ist zu erkennen, dass über mehrere Verzweigungsebenen nadelartige Nebenäste jeweils rechtwinklig von ihrem Ursprungsast

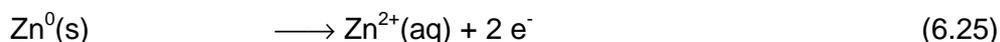
abzweigen (Abb. 6.4.17(a), *Bleibaum-Film1.mpg*). Das rechtwinklige Muster bleibt allerdings nur bei den kleineren Nebenästen erhalten. Infolge der filigranen Bauweise verbiegen sich die Hauptäste während ihres Wachstums häufig. Aus makroskopischer Sicht haben die Bleibäume daher eher eine strauchartige Form (*Bleibaum-Film2.mpg*, vgl. Abb. 6.4.20 in Versuch 6.12).

Die Bleistrukturen, die aus *Blei(II)-nitrat-Lösung* mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$ entstehen, haben eine völlig andere Form (Abb. 6.4.17(b)). Es wachsen grobe matt-schwarze Kristalle mit unterschiedlichster Gestalt. Teilweise haben sie eine eher klumpige, knollige Form oder sie wachsen zu längeren keulenähnlichen Gebilden aus. Diese Abscheidungen sind zwar verzweigt, Form und Muster sind jedoch sehr unregelmäßig. Eine durchgehend selbstähnliche Struktur liegt nicht vor und es entsteht kein flächen-deckender „Bleiwald“.

Bei der Zementation aus *Blei(II)-acetat-Lösung*, $c(\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, entstehen Bleiabscheidungen, die überwiegend grobe, großblättrige, aber auch annähernd baumähnlich verzweigte Formen aufweisen. Stellenweise entstehen filigrane Bleibäume, die denen aus chloridischer Lösung ähnlich sind.

Auswertung und Interpretation

Die Abscheidung von metallischem Blei erfolgt nach folgendem Prozess:



Beim Vergleich der Bleiabscheidungen aus gesättigter Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$, und Blei(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, fallen deutliche Strukturunterschiede auf. In Vers. 6.11 wird gezeigt, dass die Ursache hauptsächlich in der unterschiedlichen Konzentration der Blei(II)-Ionen liegt.

Am augenfälligsten ist, dass sich die Struktur der Bleibäume (aus Blei(II)-chlorid-Lösung) völlig von den Strukturen der Silber- und Kupferbäume unterscheidet, obwohl alle drei Metalle im gleichen Kristalltyp kristallisieren. Auch Bleikristalle liegen in kubisch-dichtester Kugelpackung vor [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 147]. WRANGLÉN zeigte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse, dass sich Bleibäume längs der Kristallfläche (100), also entlang der Würfelfläche ihrer Elementarzelle, verzweigen [WRANGLÉN 1960]. Dagegen entwickeln Silberbäume ihre Nebenäste längs der Kristallfläche (110), worin ein wichtiger Grund für die Strukturabweichung des Bleis gegenüber Silber und Kupfer zu sehen ist. Allerdings nehmen noch weitere Aspekte wie z.B. die Art der Anionen (vgl. Kap. 6.3.3) deutlich Einfluss auf die Strukturbildung. Der Grund ist damit nicht ausschließlich im Kristallgitterbau zu finden.

Fraktalanalyse der Bleibäume

Aufgrund der filigranen und regelmäßigen Struktur sind die Bleibäume besonders gut zur Veranschaulichung des Selbstähnlichkeitsprinzips geeignet. Bei einer schrittweisen Maßstabsvergrößerung kann das nadelbaum-ähnliche Muster immer wieder entdeckt werden.

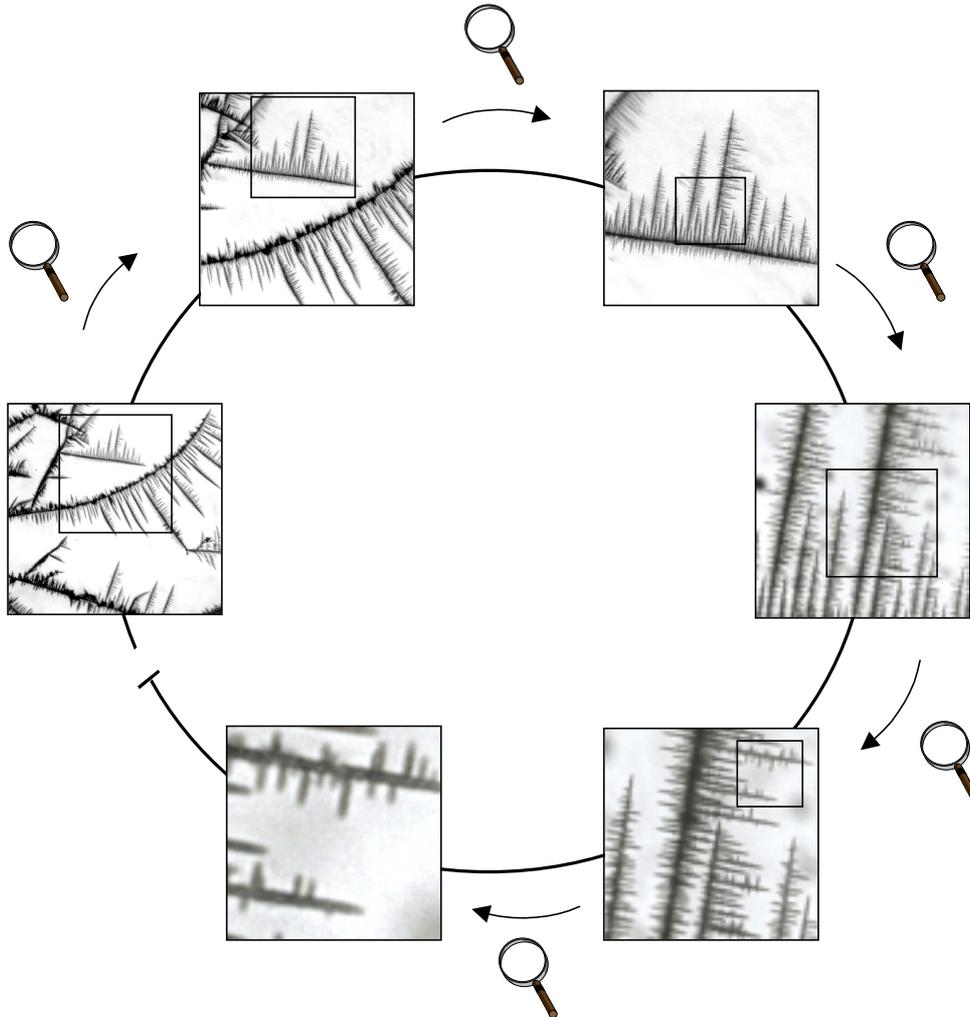


Abb. 6.4.18: Prinzip der Selbstähnlichkeit am Beispiel der Bleibäume

Der „Bleiwald“ wächst zwar großflächig aus, erscheint aber im Vergleich zum „Kupferwald“ oder „Silberwald“ weniger flächendeckend. Quantitativ belegt diesen Eindruck, denn der Wert von $D_B = 1,56$ ($\sigma = 0,001$) für den Bleibaum in Abb. 6.4.17(a) liegt deutlich unter den Werten für Silber ($D_B = 1,74$; $\sigma = 0,002$) und Kupfer ($D_B = 1,82$; $\sigma = 0,002$).

Versuch 6.11: Zementation von Blei aus Blei(II)-nitrat-Lösungen unterschiedlicher Konzentration (radialsymmetrischer Ansatz)

Geräte und Chemikalien

Gemäß Vers. 6.1; Zink; Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$; $0,1 \text{ mol/L}$; $0,5 \text{ mol/L}$; 1 mol/L

Versuchsdurchführung

Entsprechend der Versuchsbeschreibung in Vers. 6.1 werden in getrennten Ansätzen jeweils ein bis zwei Tropfen der zu untersuchenden Blei(II)-nitrat-Lösungen mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ mol/L}$; $0,5 \text{ mol/L}$; $0,1 \text{ mol/L}$ bzw. $0,035 \text{ mol/L}$ auf den Objektträger mit Zink in der Senkung gebracht.

Versuchsbeobachtungen

Bei der Zementation aus Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,5 \text{ mol/L}$ wachsen Bleikristalle mit der in Vers. 6.12 beschriebenen grobkristallinen Struktur. Auch bei der Zementation aus Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ mol/L}$ entstehen unförmige Bleiabscheidungen und keine fraktalen Bleibäume.

Bei der Durchführung mit Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ und $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$ bilden sich aber baumähnliche Bleiabscheidungen (Abb. 6.4.19). Die Struktur entspricht weitgehend der aus Blei(II)-chlorid-Lösung abgeschiedenen Bleibäume. So haben sie ebenfalls ein rechtwinkliges Verzweigungsmuster. Im Vergleich zu den Bleibäumen aus Blei(II)-chlorid-Lösung sind die Bäume hier nicht ganz so filigran und bei einer höheren Vergrößerung erscheinen die kleinsten Äste grober. Sie unterscheiden sich aber deutlich von den Bleikristallen, die aus den höher konzentrierten Blei(II)-nitrat-Lösungen abgeschieden wurden.

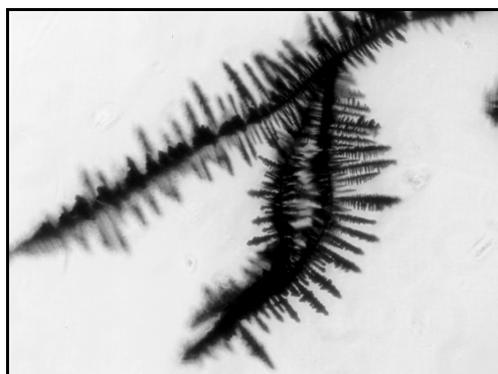


Abb. 6.4.19: Bleibaum, abgeschieden durch Zementation aus Blei(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$ mit Zink.

Sowohl bei der Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ mol/L}$ als auch bei der mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$ entstehen im Unterschied zu der Abscheidung aus Blei(II)-chlorid-Lösung allerdings keine großflächigen „Bleiwälder“, sondern nur vereinzelt

kleine Bleibäume. Ihre Größe und Anzahl ist bei der Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$ noch geringer als bei der Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,1 \text{ mol/L}$. Bei letzterer Lösung entstehen stellenweise noch kleine, unförmige Bleiabscheidungen, die bei der Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$ nicht mehr auftreten.

Auswertung und Interpretation

Die Zementation erfolgt nach den Gleichungen (6.24) und (6.25).

Die Durchführung zeigt, dass bei der Zementation von Blei aus Blei(II)-nitrat-Lösung mit einer sehr niedrigen Konzentration ($c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \leq 0,1 \text{ mol/L}$) ähnliche Baumstrukturen entstehen wie bei der Zementation aus gesättigter Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$. Die bereits in Vers. 6.12 beobachteten groben Kristalle (Abb. 6.4.19(b)) sind auf die hohe Blei(II)-Ionen-Konzentration zurückzuführen. Diese Tendenz ist, wie bereits für die Silberabscheidung (Vers. 6.4) diskutiert, möglicherweise auf eine hohe Belegungsdichte der ad-Atome auf der Kristalloberfläche bei hoher Ionenkonzentration der Lösung zurückzuführen. Eine Art „Rückstau“ bei der gleichmäßigen Einlagerung der ad-Atome in die Wachstumsschicht an den Halbkristalllagen könnte dann zu einem verstärkt vertikalen Wachstum und damit zu groben Kristallen führen.

Bei gleicher Blei(II)-Ionen-Konzentration bilden sich zwar ähnliche Strukturen aus, die Intensität des Wachstums ist aber in Blei(II)-chlorid-Lösung höher als in Blei(II)-nitrat-Lösung. Die Zementation von Bleibäumen aus chloridischer Lösung ist daher für Demonstrationszwecke besser geeignet. Der Einfluss der Anionen auf die Zementation kann, wie für die Kupferbäume (siehe Vers. 6.7) erörtert, vor allem auf eine unterschiedliche Beeinflussung der Diffusionsgeschwindigkeit der abzuscheidenden Metall-Ionen zurückgeführt werden.

Versuch 6.12: Zementation von Blei aus Blei(II)-chlorid-Lösung mit verschiedenen Metallen (Heckenansatz)

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 6.2 angegeben; gesättigte Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$, Blechstreifen aus Zink, Aluminium, Reineisen, Zinn und Magnesium

Versuchsdurchführung

Entsprechend der Versuchsbeschreibung zur Zementation von „Metallhecken“ in Vers. 6.2 wird Blei aus gesättigter Blei(II)-chlorid-Lösung, ($c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$), mit den genannten Metallen abgeschieden.

Versuchsbeobachtungen

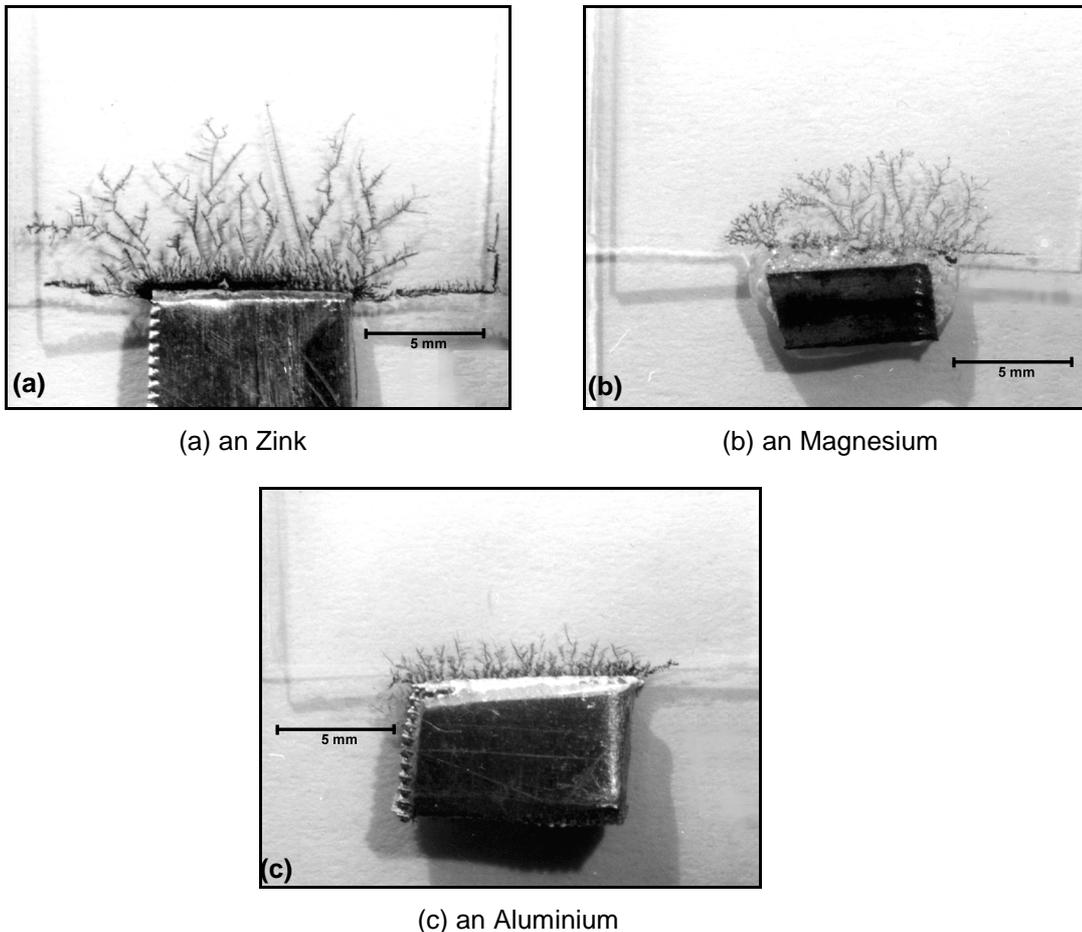


Abb. 6.4.20: Bleihecken, abgeschieden durch Zementation aus Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$; jeweils nach 20 min; bei Auflicht

Bei der Zementation mit *Zink* entsteht eine Hecke aus Bleibäumen (Abb. 6.4.20(a)), die die gleichen Strukturmerkmale wie beim radialsymmetrischen Ansatz aufweist. Das rechtwinklige Verzweigungsmuster ist bei der Bleihecke ebenfalls nur bei mikroskopischer Vergrößerung zu entdecken. Bei makroskopischer Betrachtung hat die Bleihecke eher eine strauchartige Gestalt.

Mit *Magnesium* ist eine relativ schwache Bildung von Wasserstoff als Nebenreaktion zur Ausbildung einer Bleihecke (Abb. 6.4.20(b)) zu beobachten. Im Vergleich zur Abscheidung mit Zink hat diese Bleihecke sehr ähnliche Struktureigenschaften mit einem tendenziell etwas dichteren Wuchs.

Bei der Durchführung mit *Aluminium* wächst eine Bleihecke mit grundsätzlich ähnlicher Struktur wie sie für Zink und Magnesium beobachtet wird. Die Abscheidung ist aber relativ gering und es wachsen nur kleine Bleibäume (Abb. 6.4.20(c)).

An *Zinn* und *Eisen* gelangen dagegen keine erkennbaren Blei-Zementationen.

Auswertung und Interpretation

Die kathodische Zementation von Blei erfolgt nach Gleichung (6.24). Die Oxidation von Zink folgt Gleichung (6.25), von Magnesium Gleichung (6.11) und von Aluminium (6.18).

Das freie Korrosionspotential von *Zinn* in gesättigter Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$, liegt bei $-0,18 \text{ V}$ und ist damit nur geringfügig negativer als das Standardpotential von Blei mit $E_0 = -0,13 \text{ V}$, wodurch das Ausbleiben der Zementation von Blei an Zinn erklärt wird. Auch die Differenz zwischen dem Standardpotential von Blei und dem freien Korrosionspotential von Eisen mit $-0,17 \text{ V}$ in gesättigter Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$, ist zu gering, um die Abscheidung einer Bleihecke zu ermöglichen.

Versuch 6.13: Elektrolytische Bleiabscheidung aus verschiedenen Blei(II)-salz-Lösungen

Geräte und Chemikalien

Siehe Vers. 6.3; gesättigte Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$; Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$ und mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1,0 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

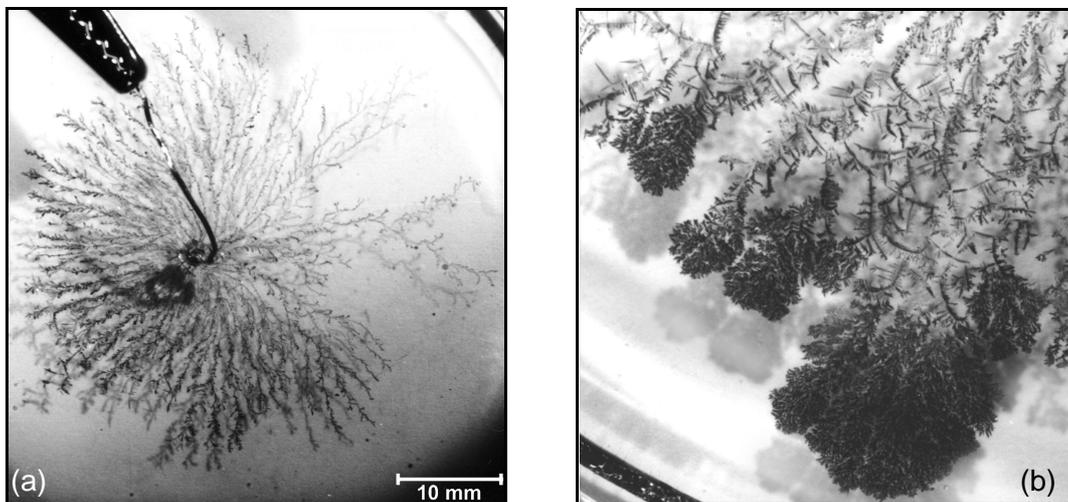
Entsprechend der Versuchsbeschreibung in Vers. 6.3 wird die gesättigte Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$, bei 8 V elektrolysiert. Die Elektrolyse einer Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$ erfolgt bei 8 V . Außerdem wird mit einer Spannung von 8 V eine Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ mol/L}$ elektrolysiert.

Versuchsbeobachtungen

Die eigenen Ergebnisse des Potentialverhaltens der Platinkathode in den Bleisalz-Lösungen gegen NHE sowie Werte für die Dauer der Anlaufphase und zum Verlauf der Stromstärke sind im Anhang AIII Tab. A.1 verzeichnet.

Es entstehen äußerst filigrane Bleibäume, die sich als „Bleiwald“ in Richtung Stahlanode ausbreiten. Bei hoher Vergrößerung mit dem Stereomikroskop erkennt man das rechtwinklige Verzweigungsmuster, das auch bei der Zementation zu beobachten ist. Die Hauptäste verzweigen allerdings nicht rechtwinklig und aus makroskopischer Sicht haben die Bleibäume eine unregelmäßige, strauchartige Struktur. Nur nach längerer Abscheidungsdauer und einer Annäherung der Wachstumsspitzen an die Anode ist das rechtwinklige Muster an manchen Stellen auch ohne Vergrößerung schwach

erkennbar (Abb. 6.4.21(b)). In unmittelbarer Nähe der Stahlanode fächern sich die Baumspitzen häufig zu dichten Büscheln auf.



(a) nach 20 min

(b) Nahaufnahme nach 40 min

Abb. 6.4.21: Bleibäume abgeschieden durch Elektrolyse einer gesättigten Blei(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{PbCl}_2) = \text{ca. } 0,035 \text{ mol/L}$, bei 8 V

Bei der elektrolytischen Abscheidung von Blei beobachtet man erstaunlicherweise eine Auflösung einzelner Segmente des Bleibaumes sowie zu einem späteren Zeitpunkt wieder ein Auswachsen von Strukturen an den selben Stellen.

Besonders interessant ist auch die Beobachtung der Bildung eines schwarzen Belages auf der Stahlanode.

Die bei der Elektrolyse einer Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$ entstehenden Bleibäume (Abb. 6.4.22) haben insgesamt betrachtet große Ähnlichkeit mit den aus Blei(II)-chlorid-Lösung abgeschiedenen. Auch hier ist bei Ansicht durch das Stereomikroskop mit hoher Vergrößerung das rechtwinklige Verzweigungsmuster erkennbar. Der makroskopische „Bleiwald“ erscheint ebenfalls eher strauchartig und ungeordnet. Im Vergleich zu der Abscheidung aus Blei(II)-chlorid-Lösung ist der Wuchs etwas dichter und buschiger. Vor allem in der Anfangsphase der Elektrolyse entstehen farblose, filigrane Segmente, die aber im späteren Verlauf weiter wachsen. Nach längerer Elektrolyse kann stellenweise ein interessantes übergeordnetes Kettenmuster beobachtet werden.

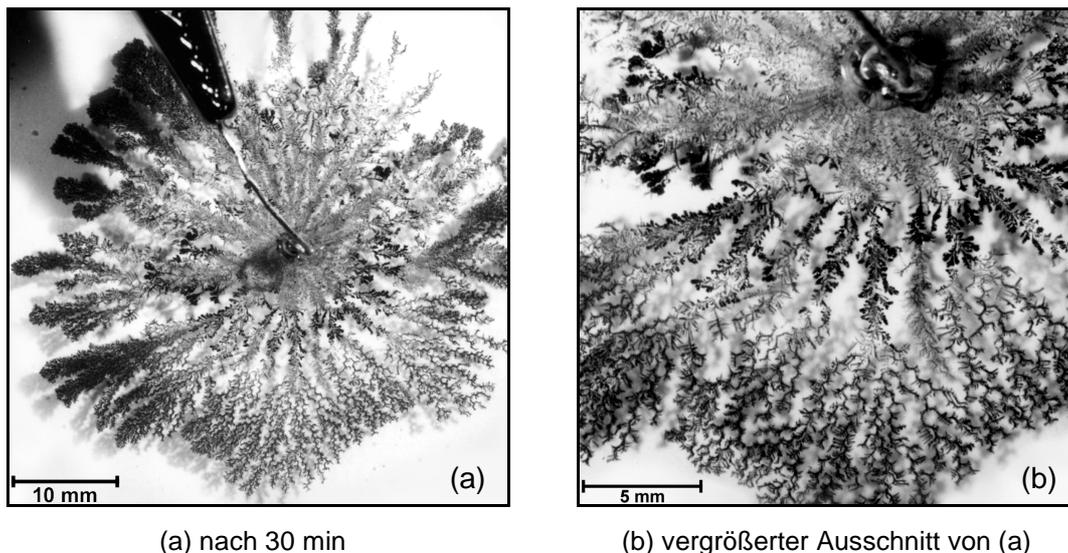
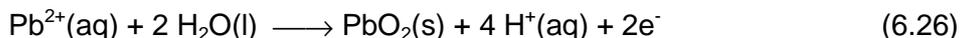


Abb. 6.4.22: Bleibäume, abgeschieden durch Elektrolyse einer Blei(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$, mit 8 V

Bei der Elektrolyse einer Blei(II)-nitrat-Lösung mit $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ mol/L}$ ist die Bildung des schwarzen Niederschlags an der Anode so stark, dass sich dieser ablöst. An der Kathode entstehen nur wenige Bleibäume, die rasch in Richtung Anode wachsen, so dass kein flächendeckender „Bleiwald“ entsteht.

Auswertung und Interpretation

Die Reaktionsgleichung für die elektrolytische Abscheidung von metallischem Blei entspricht der Gleichung (6.24). An der Anode erfolgt die elektrolytische Zersetzung von Wasser zu Sauerstoff nach Gleichung (6.14). Daneben wurde auch die Bildung eines schwarzen Niederschlags beobachtet, der vermutlich aus Bleidioxid besteht:



Die Beobachtung vom Auflösen des Bleibaumes schildert WRANGLÉN, er bezeichnet dieses Phänomen als „*recrystallization*“. Zur Erklärung führt er ein Konzentrationselement an, das sich zwischen innenliegenden Bereichen der Bleistrukturen, wo die Lösung an Blei-Ionen verarmt ist, und exponierten Wachstumsspitzen, die mit unverbrauchter Blei-Ionen-Lösung in Kontakt sind, ausbildet [WRANGLÉN 1960]. Dieser Prozess kann damit beginnen, dass die leitende Verbindung zwischen einem Segment des Bleibaumes und der Kathode unterbrochen wird, was aufgrund der filigranen, zerbrechlichen Struktur leicht möglich ist. In den Randbereichen ist die Blei(II)-Ionen-Konzentration relativ hoch, so dass sich weiterhin metallisches Blei abscheidet. Gleichzeitig geht Blei an innenliegenden Bereichen mit niedriger Blei-Ionen-Konzentration wieder in Lösung und liefert so die Elektronen für die Abscheidung in den Randzonen. Es liegt somit eine Konzentrationszelle vor.

Die Strukturbildung der elektrolytischen Abscheidung von Blei aus einer niedrig konzentrierten Blei(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,035 \text{ mol/L}$, ist analog zur Abscheidung aus Blei(II)-chlorid-Lösung unter gleichen Bedingungen. Die elektrolytische Abscheidung aus Blei(II)-nitrat-Lösung mit hoher Konzentration, $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 1 \text{ mol/L}$, ist aufgrund der starken anodischen Bildung von Bleidioxid nach Gleichung (6.26) ungeeignet.

6.4.5 Der Zinnbaum

Versuch 6.14: Zementation von Zinn aus Zinn(II)-chlorid-Lösung (radialsymmetrischer Ansatz)

Geräte und Chemikalien

Siehe Vers. 6.1; Zink; Zinn(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,1 \text{ mol/L}$; $\text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$ und $\text{ca. } 1 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

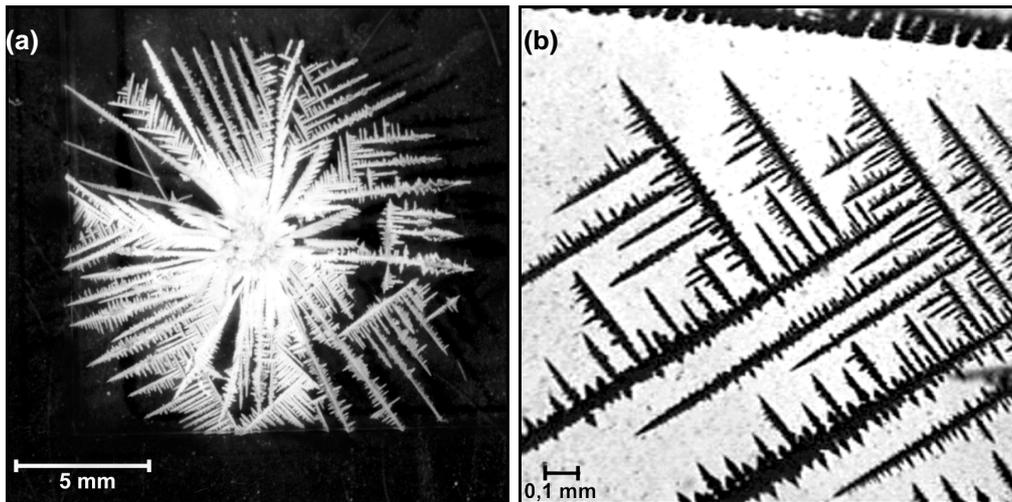
Beim Ansetzen der Zinn(II)-chlorid-Lösungen, mit $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,1 \text{ mol/L}$; $\text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$ bzw. $\text{ca. } 1 \text{ mol/L}$, entstehen keine klaren Lösungen. Es bildet sich jeweils eine trübe Suspension aus. Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, werden ein bis zwei Tropfen der klaren Lösung, entsprechend der Versuchsbeschreibung in Vers. 6.1, auf den Objektträger gebracht.

Versuchsbeobachtungen

Das aus Zinn(II)-chlorid-Lösung der Konzentration $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$ abgeschiedene Zinn wächst sehr schnell zu einem großflächigen „Zinnwald“ aus (Abb. 6.4.23(a), *Zinnbaum-Film1.mpg*). Die Zinnbäume erscheinen (bei Aufsicht) mit silbrig-metallischem Glanz. Am auffälligsten ist ihre regelmäßige, unverwechselbare Struktur mit einem rechtwinkligen Verzweigungsmuster (Abb. 6.4.23(a); *Zinnbaum-Film2.mpg*). Im Unterschied zu den ähnlich verzweigten Bleibäumen haben die Zinnbäume einen deutlich grobkristallineren Charakter. Das rechtwinklige Muster bleibt daher einerseits auch bei den Hauptzweigen erhalten, andererseits ist bei hoher Vergrößerung bereits deutlich das Ende der Verästelung zu erkennen (Abb. 6.4.23(c)). Die flache, grobkristalline Struktur der Zinnbäume bringt den metallischen Glanz besonders zur Geltung, da das Licht auf den „Zinnflächen“ gut reflektiert wird.

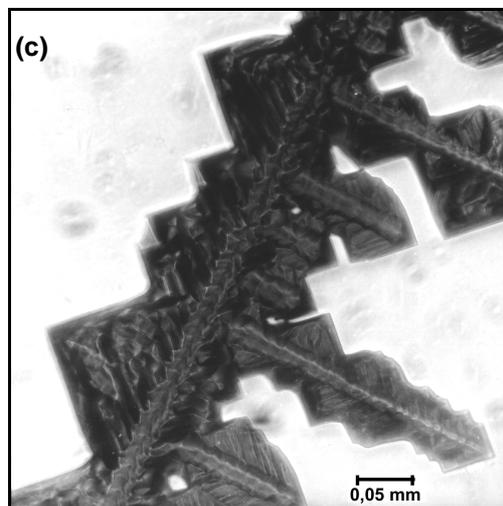
Aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,1 \text{ mol/L}$ wachsen dagegen nur vereinzelte Zinnbäume über die Senkung des Objektträgers hinaus. Sie haben eine ähnliche Struktur und Größe wie die Zinnbäume aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$, es entsteht aber kein flächendeckender „Zinnwald“.

Bei der Abscheidung aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 1 \text{ mol/L}$ bildet sich schnell ein „Zinnwald“ mit den zunächst gleichen Charakteristika wie bei der Abscheidung aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$. Die Spitzen der Zinnbäume bilden sich häufig zu großen schwertähnlichen Zinnkristallen aus. Diese großen Zinnkristalle wachsen meistens unverzweigt weiter. In manchen Fällen entstehen aber auch wieder feinere, filigrane und verzweigte Zinnbäume mit der beschriebenen Struktur.



(a) bei Aufsicht

(b) vergrößerter Ausschnitt bei Durchlicht

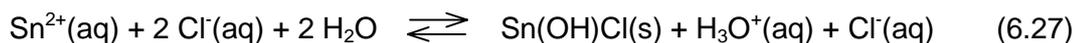


(c) vergrößerter Ausschnitt bei Durchlicht

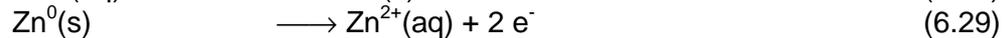
Abb. 6.4.23: Zinnbäume, abgeschieden durch Zementation aus Zinn(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$, mit Zink

Auswertung und Interpretation

Bei der Hydrolyse von SnCl_2 entsteht als Niederschlag das basische Salz $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S.795]:



Die Lösung ist daher schwach sauer. Der Niederschlag in der wässrigen Zinn(II)-sulfat-Lösung besteht vermutlich aus basischen Zinnhydroxiden. In wässrigen Zinn(II)-salz-Lösungen entstehen Zinn-Kationen, hier vermutlich das $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ -Ion, das für eine schwach saure Lösung verantwortlich ist [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S.797]. Die kathodische Zementation von metallischem Zinn und die anodische Oxidation von Zink erfolgen nach:



Die Struktur der abgeschiedenen Zinnbäume unterscheidet sich wesentlich von den bisher betrachteten Silber-, Kupfer- und Bleibäumen. Die Ursache dafür könnte in der tetragonalen Kristallstruktur des Zinns begründet liegen. Unter Normbedingungen kristallisiert Zinn in einer verzerrt kubisch dichteste Packung, d.h. jedes Zinn-Atom ist von 6 weiteren oktaedrisch umgeben, wobei sich 4 im Abstand von 301,6 pm und 2 im Abstand von 317,5 pm befinden. Diese Abstandsdifferenz führt zur Verzerrung und bedingt die Bezeichnung tetragonal [HOLLEMAN, WIBERG 1985, S. 793]. WRANGLÉN gibt an, dass das Kristallwachstum in Richtung der Kristallfläche (110) erfolgt, und Verzweigungen ebenfalls längs (110) ausgebildet werden [WRANGLÉN 1960]. Das Wachstum eines Zinnkristalls vollzieht sich dabei durch sich fortpflanzende tetragonale Bipyramiden. Dieser Wachstumsprozess ist in Abb. 6.4.26 schematisch dargestellt:

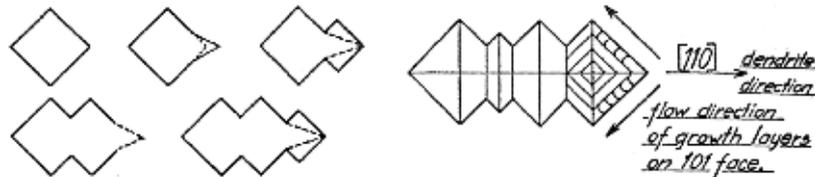


Abb. 6.4.24: Schema des Wachstumsmechanismus von bipyramidalen Zinnkristallen.
[aus: WRANGLÉN 1960]

Eine bestehende Bipyramide wächst zunächst spitz aus und erst nachdem sie eine bestimmte Länge erreicht hat, in die Breite. Die dabei entstehende gezackte Struktur ist in der Abb. 6.4.23(c) gut zu erkennen. Die Zinn(II)-chlorid-Lösung mit einer Konzentration von $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$ ist für die Abscheidung der fraktalen Zinnstruktur am besten geeignet. Die Ursachen des Einflusses der Konzentration auf die Intensität der Abscheidung und die Tendenz zu groberen Metallkristallen bei hoher Konzentration wurden in Vers. 6.4 erläutert.

Aufgrund der nahezu ausschließlich zweidimensionalen Verzweigung kann der Wachstumsprozess nach dem Modell des diffusionsgesteuerten Wachstums (DLA, siehe Kap. 6.2.5) bei den Zinnbäumen sehr gut verfolgt werden. Die Nebenäste wachsen in Richtung der „offenen“, an Zinn-Ionen unverbrauchten Lösung, siehe Abb. 6.4.23(b), die Wachstumsrichtung ist zum linken Rand gerichtet. Dagegen bleiben Nebenäste auf der abgewandten Seite, also in Richtung des Zentrums (rechts in Abb. 6.4.23(b)), in der Länge stark reduziert. Dort ist die Lösung bereits an Zinn-Ionen verarmt und die Wahrscheinlichkeit einer weiteren Anlagerung daher sehr gering. Ebenfalls gut zu erkennen ist, dass ein Zweig, der senkrecht auf einen anderen zuwächst, plötzlich sein Wachstum verlangsamt bzw. einstellt, bevor es zur Berührung kommt. Nach dem DLA-Modell wird bei senkrechter Annäherung die Anlagerung an den Flanken zweier Zweige erfolgen anstatt genau in der verbliebenen Lücke zwischen ihnen.

Fraktalanalyse der Zinnbäume

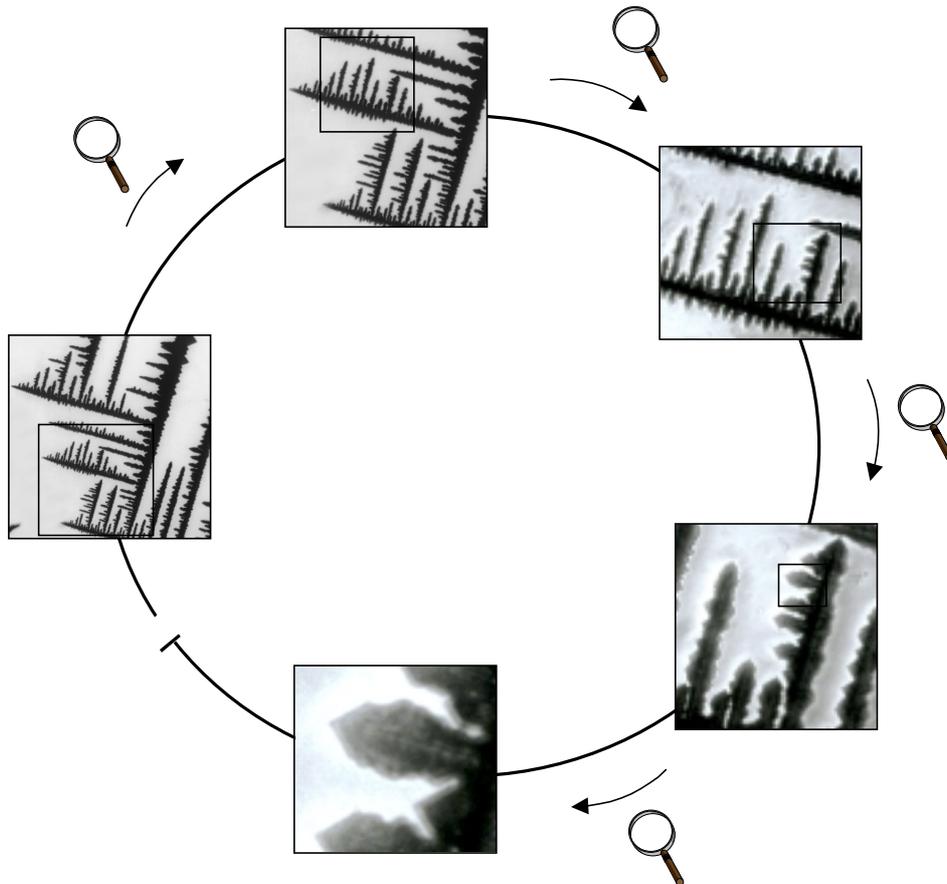


Abb. 6.4.25: Prinzip der Selbstähnlichkeit am Beispiel des Zinnbaumes

Die Selbstähnlichkeit der Zinnbäume ist, ähnlich wie bei den Bleibäumen, sehr leicht zu erfassen. Bei der wiederholten Vergrößerung trifft man allerdings, wie schon in Abb. 6.4.23(c) zu sehen ist, recht bald auf das Ende der Verzweigungen. Die Statistik der Selbstähnlichkeit wird hier z.B. daran deutlich, dass die Nebenäste zu den beiden Seiten des Ursprungszweiges unterschiedlich groß auswachsen. Je nachdem, ob ein betrachteter Ausschnitt eher exponiert oder eher innenliegend ist, weicht die Ausgestaltung der Struktur ab, die Verzweigungsregel ist aber identisch.

Für die Abb. 6.4.23(b) kann eine fraktale Box-Dimension von $D_B = 1,69$ ($\sigma = 0,003$) ermittelt werden. Die Flächenhaftigkeit der Zinnbäume ist damit höher als die der Bleibäume ($D_B = 1,56$; $\sigma = 0,001$) und niedriger als die der Kupferbäume ($D_B = 1,81$; $\sigma = 0,002$). Die Box-Dimension ist ähnlich groß wie bei den Silberbäumen ($D_B = 1,74$; $\sigma = 0,002$), obwohl beide Strukturmuster deutlich verschieden sind. Eine quantitative Differenzierung von Strukturen anhand ihrer fraktalen (Box-) Dimension liefert nur notwendige, aber keine hinreichenden Unterscheidungsmerkmale. An diesen Systemen wird evident, dass

„... das Auge als „Meßinstrument“ der menschlichen Wahrnehmung (...)
hier eine Renaissance“ [NORDMEIER 1998]

erlebt. Das menschliche Gehirn ermöglicht eine intuitive Erfassung des *Gattungsmäßigen von Strukturen*, für das kein *objektives* Messinstrument existiert.

Versuch 6.15: Zementation von Zinn aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit verschiedenen Metallen (Heckenansatz)

Geräte und Chemikalien

Siehe Vers. 6.2; Zinn(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{ZnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$, Blechstreifen aus Zink, Aluminium, Reineisen und Magnesium

Versuchsdurchführung

Entsprechend der Anleitung in Vers. 6.2 werden ein bis zwei Tropfen des klaren Überstandes der Zinn(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$ auf dem Objektträger mit den verschiedenen Metallen in Kontakt gebracht.

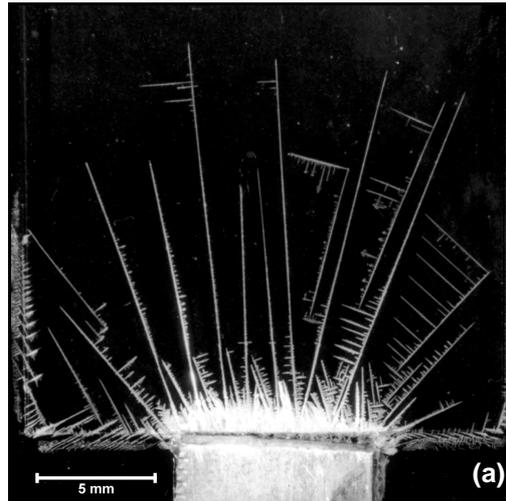
Versuchsbeobachtungen

An *Zink* wächst das abgeschiedene Zinn sehr schnell zu einer großflächigen Zinnhecke unter das Deckglas (Abb. 6.4.26(a)). Das rechtwinklige Verzweigungsprinzip kann auch hier gut erkannt werden. Allerdings findet eine sehr frühe und starke „Ausdünnung“ im Verzweigungsmuster der Zinnbäume statt, so dass manche danach nur noch in Form langer, kaum verzweigter „Zinn-Nadeln“ wachsen.

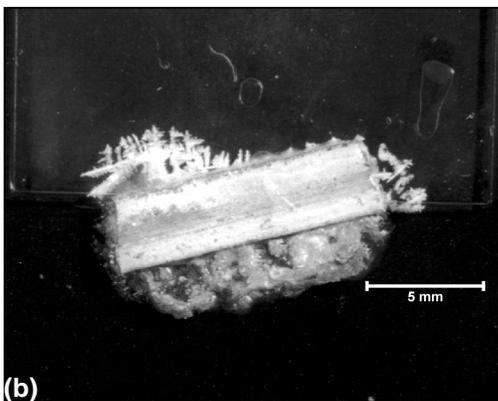
Beim Kontakt von *Magnesium* mit der Zinn(II)-chlorid-Lösung setzt eine heftige Entwicklung von Wasserstoffgas ein, die die Abscheidung von intakten Zinnstrukturen stark behindert (Abb. 6.4.26(b)). In vielen Fällen wächst dennoch eine „Zinnhecke“ unter das Deckglas, sie bleibt aber meistens vergleichsweise klein, da die Wasserstoffbildung zu einem Kontaktverlust zum Magnesiumstück führt. Die Struktureigenschaften der mit Magnesium abgeschiedenen Zinnhecken ist daher nur schwer zu untersuchen. Tendenziell haben sie das gleiche Verzweigungsmuster wie bei der Zementation mit Zink bei dichterem Wuchs.

An *Aluminium* kann eine „Zinnhecke“ abgeschieden werden (Abb. 6.4.26(c)), die in ihrer Form und Struktur weitgehend der mit Zink abgeschiedenen „Zinnhecke“ entspricht.

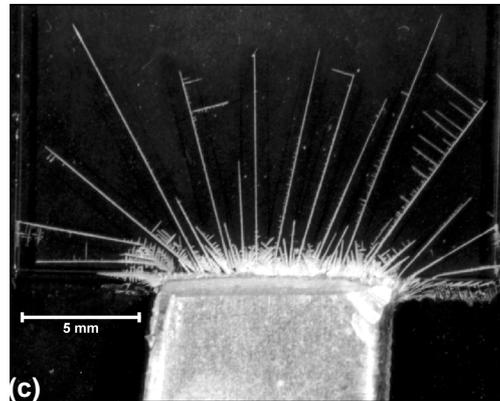
Bei der Verwendung von *Eisen* kann dagegen keine Zementation von metallischem Zinn beobachtet werden.



(a) an Zink



(b) an Magnesium



(c) an Aluminium

Abb. 6.4.26: Zinnhecken, abgeschieden durch Zementation aus Zinn(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$; jeweils nach 20 min

Auswertung und Interpretation

Die Reduktion der Zinn(II)-Ionen verläuft nach Gleichung (6.28). Die Oxidation von Zink folgt Gleichung (6.29), von Magnesium Gleichung (6.11) und von Aluminium (6.18).

Für *Eisen* wurde ein freies Korrosionspotential in Zinn(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$, von $-0,11 \text{ V}$ gemessen. Die Differenz zum Standardpotential von Zinn $E_0 = -0,14 \text{ V}$ ist äußerst gering, so dass verständlich wird, warum sich keine Zinnhecke an Eisen abscheidet.

Versuch 6.16: Zementation von Zinn aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit verschiedenen Zusätzen (radialsymmetrischer Ansatz)*Geräte und Chemikalien*

Siehe in Vers. 6.1, Zink, Zinn(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$, Reagenzgläser, Oktansäure, handelsübliches Spülmittel (z.B. FROSCH®)

Versuchsdurchführung

Jeweils 2 mL der Zinn(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 0,5 \text{ mol/L}$ werden mit 0,1 mL der Oktansäure bzw. 0,1 mL eines Geschirrspülmittels vermischt. Es entsteht jeweils eine Emulsion mit ca. 4,8 Vol%. Ein bis zwei Tropfen der Emulsion werden entsprechend der Anweisung in Vers. 6.1 zu der Abscheidung von Zinn benutzt.

Versuchsbeobachtungen

Bei der Zementation aus einer Zinn(II)-chlorid-Lösung mit 4,8 Vol% Oktansäure entstehen Zinnbäume, die teilweise eine regelmäßige, rechtwinklige Struktur haben wie die Zinnbäume aus reiner Zinn(II)-chlorid-Lösung. Größtenteils entstehen aber Strukturen mit einem stark verzerrten Verzweigungsmuster. Die Zweige wachsen dabei in Form langgestreckter Nadeln. Der Grad der Verästelung ist im Vergleich zur Abscheidung aus der reinen Zinn(II)-chlorid-Lösung geringer.

Im Hinblick auf den schulischen Einsatz wurde ein handelsübliches Spülmittel als Tensid eingesetzt. Dabei treten noch stärkere Strukturdeformationen (Abb. 6.4.27). Es entstehen fast ausschließlich nadelförmige Strukturen, die sich vorwiegend im Winkel von 45° verzweigen. Dadurch entsteht bei der Betrachtung durch das Mikroskop der Eindruck einer geneigten räumlichen Perspektive. Im Vergleich zu einem „normalen“ Zinnwald ist die Flächenbedeckung deutlich reduziert.

Bei der Beobachtung dieser Zinnabscheidungen fällt vor allem die höhere Wachstumsgeschwindigkeit verglichen mit tensidfreier Lösung auf. Die entstehenden Zinnbäume fächern oft pulsartig zu vielen Verzweigungen auf, die dann in die Fläche sprießen.

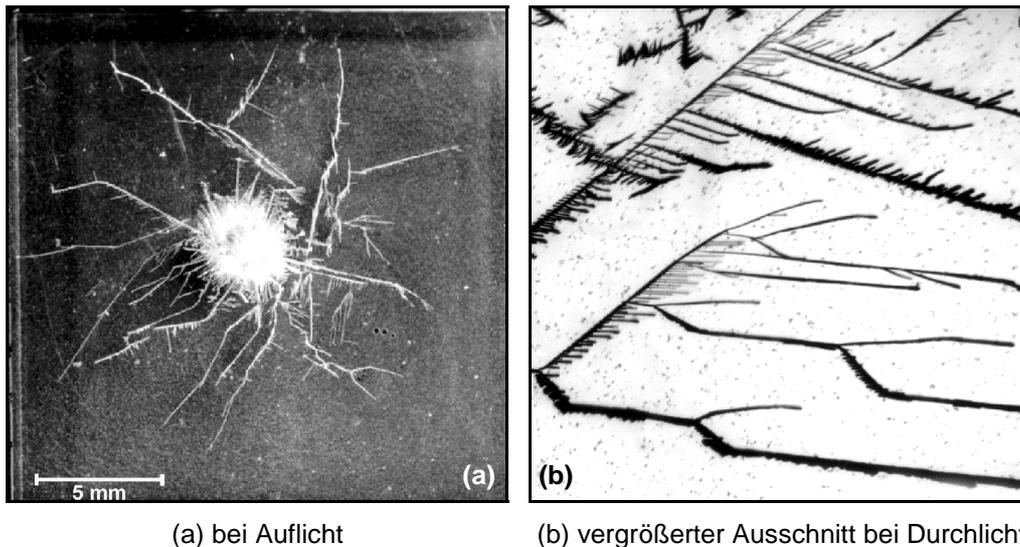


Abb. 6.4.27: Zinnbäume, abgeschieden durch Zementation aus Zinn(II)-chlorid-Lösung mit einem Zusatz von Geschirrspülmittel (ca. 5 Vol%)

Auswertung und Interpretation

Die Strukturbildung bei der Zementation von Zinn aus einer Zinn(II)-chlorid-Lösung mit Oktansäure-Zusatz ist deutlich verändert gegenüber der Zementation aus der reinen Lösung. Die Zinnabscheidungen weisen eine verzerrte, nadelförmige Struktur mit geringerer Flächenbedeckung auf. Diese Strukturdeformation tritt noch stärker in Erscheinung, wenn die Zementation aus einer mit Spülmittel versetzten Lösung durchgeführt wird. Das Geschirrspülmittel wurde im Hinblick auf den schulischen Einsatz der Versuche verwendet. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, übt das Spülmittel grundsätzlich den gleichen Einfluss wie die Oktansäure als Tensid aus. Ein Gebrauch in der Schule ist daher gut möglich. Für die Diskussion des Effektes an dieser Stelle, muss jedoch beachtet werden, dass es sich um ein Stoffgemisch unterschiedlichster, nicht näher spezifizierter Bestandteile handelt. Die beschriebene Wirkung muss daher ursächlich sämtlichen Inhaltsstoffen zugeschrieben werden. In der Literatur wird die Entstehung nadelförmiger Metallkristalle auf die inhibierende Wirkung von Fremdstoffen auf das Wachstum der atomaren Wachstumsschichten zurückgeführt. GRAF und WESER zeigten beispielsweise, dass die Bildung nadelförmiger Silberkristalle durch geringe Zusätze von Hydroxid-Ionen ausgelöst werden kann [GRAF, WESER 1960]. Nach FISCHER scheint

„ ... die kathodische Abscheidung von Nadel- oder Fadenkristallen, phänomenologisch wie theoretisch gesehen, nicht ohne Mitwirkung von Inhibitoren möglich zu sein“. [FISCHER 1960]

Er vermutet, dass sich die Inhibitoren auf der Kristalloberfläche so flächendeckend anlagern, dass nur noch wenige Poren frei bleiben, an denen das Kristallwachstum

möglich ist. Aus den Poren wachsen dann entsprechend Kristallnadeln aus [FISCHER 1960].

Versuch 6.17: Elektrolytische Abscheidung von Zinn aus Zinn(II)-chlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 6.3 angegeben; Zinn(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 1 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Die Elektrolyse einer Zinn(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 1 \text{ mol/L}$, erfolgt mit Gleichspannungen von 2 V, 4 V und 5 V. Der Aufbau der Versuchsanordnung und die Durchführung erfolgen entsprechend der Anleitung in Vers. 6.3.

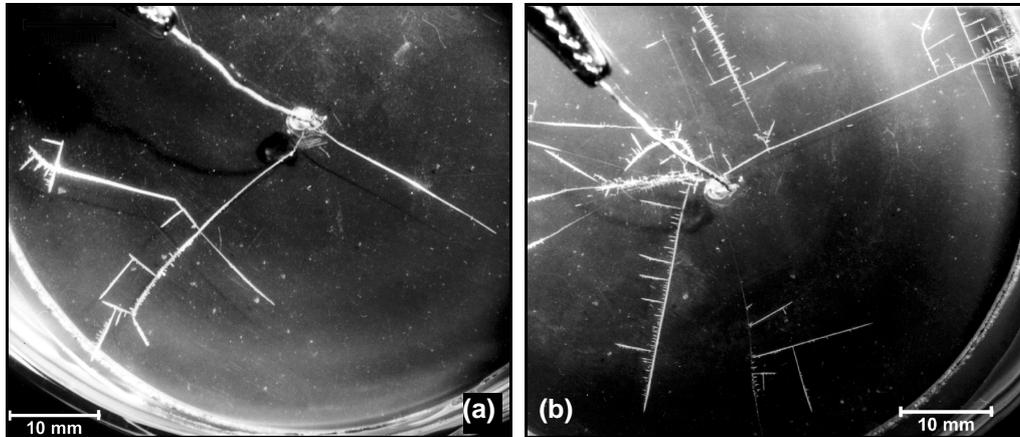
Versuchsbeobachtungen

Die für die Durchführungen mit unterschiedlicher Spannung jeweils ermittelte Potentialdifferenz gegen NHE ist im Anhang AIII Tab. A.1 aufgelistet. Die entstehenden Zinnstrukturen wachsen äußerst schnell von der Platinkathode zur Stahlanode. Die Elektrolyse mit 2 V muss nach etwa einer Minute, bei 4 V und 5 V schon früher beendet werden, um einen Kurzschluss zu vermeiden.

Das abgeschiedene Zinn hat in jeder Durchführung eine verzweigte, baumähnliche Struktur (Abb. 6.4.28). Bei einer Vergrößerung dieser Zinnbäume können grundsätzlich ähnliche mikroskopische Struktureigenschaften festgestellt werden wie sie bei der Abscheidung durch Zementation beobachtet werden. Bei einem Vergleich der Zinnabscheidungen bei 2 V, 4 V und 5 V kann daneben aber auch eine deutliche Abhängigkeit der Struktureigenschaften von der angelegten Spannung konstatiert werden. Bei der Abscheidung mit 2 V entstehen nur vereinzelt Zinnbäume (zwei Zinnbäume in Abb. 6.4.28(a)), die sehr geradlinig mit wenigen ausgeprägten Nebenästen auf die Stahlanode zuwachsen. Teilweise entstehen sogar nahezu unverzweigte Zinn-Nadeln. Die Flächenbedeckung zwischen zentraler Platinkathode und ringförmiger Stahlanode ist entsprechend sehr gering.

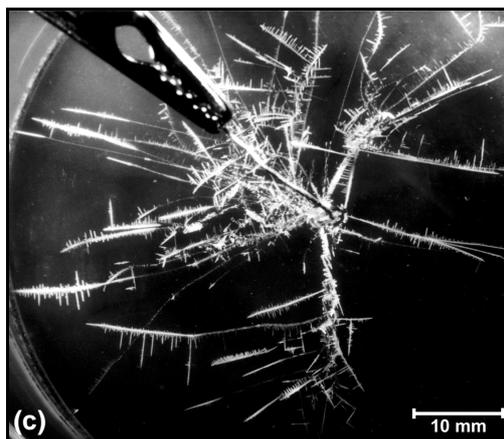
Wird mit 4 V elektrolysiert, so entstehen von Beginn an mehrere Zinnbäume, deren Verzweigungen etwas stärker ausgeprägt sind (Abb. 6.4.28(b)). Stellenweise können aber nahezu unverzweigte Segmente gefunden werden. Daneben ist zu erkennen, dass sich die Zinnbäume überkreuzen bzw. über- und untereinander wachsen (Abb. 6.4.28(b), links). Dieses Phänomen verstärkt sich, wenn die Elektrolyse mit 5 V durchgeführt wird. In der Abb. 6.4.28(c) ist zu sehen, dass sich viele Zinnbäume bei ihrer Ausbreitung vielfach überkreuzen. Die Flächenbedeckung ist dadurch vergleichsweise hoch. Die Struktur einzelner Zinnbäume ist in diesem Bereich selbst mit dem Stereomikroskop kaum zu erkennen. Erst mit größerer Entfernung von der Platinkathode lässt

das Überkreuzen der Zinnbäume nach, und die mikroskopische Struktur ist besser beobachtbar.



(a) bei 2 V nach 75 s

(b) bei 4 V nach 45 s



(c) bei 5 V nach 40 s

Abb. 6.4.28: Zinnbäume, abgeschieden durch Elektrolyse einer Zinn(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{SnCl}_2) = \text{ca. } 1 \text{ mol/L}$

Bei einer weiteren Erhöhung der Elektrolysespannung über 5 V hinaus verstärkt sich die Verflechtung der Zinnbäume noch weiter. Unterhalb von 2 V ist das Wachstum von Zinnbäumen sehr gering und unter 1 V findet keine (sichtbare) Abscheidung mehr statt.

Auswertung und Interpretation

Die kathodische Abscheidung von metallischem Zinn verläuft nach Gleichung (6.28). Die anodische Teilreaktion ist die Zersetzung von Wasser zu Sauerstoff nach Gleichung (6.14).

Für die Betrachtung einer fraktalen Strukturbildung ist eine elektrolytische Abscheidung von Zinn nur eingeschränkt geeignet. Bei einer geringen Elektrolyse-Spannung (2 bis 4 V) wachsen nur wenige Zinnbäume mit einem ausgeprägten Hauptzweig und nur wenigen Nebenästen. Bei einer etwas höheren Spannung (4 bis 5 V) nimmt das Aus-

maß der Verzweigung zwar zu, gleichzeitig wachsen die Zinnabscheidungen aber zu einem dichten, dreidimensionalen Geflecht aus. Die Ursache hierfür liegt in der „farnwedel“-ähnlichen, zweidimensionalen Struktur der Zinnbäume und einer relativ hohen Elektrolytfilmhöhe in der Elektrolysezelle, so dass Zinnbäume vielschichtig über- und untereinander wachsen. In diesem Bereich ist die fraktale Struktur nicht deutlich zu erkennen.

6.4.6 Der Zinkbaum

Versuch 6.18: Versuch einer Zementation von Zink (Heckenansatz)

Geräte und Chemikalien

Siehe Vers. 6.2, Zink(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, Aluminium, Magnesium

Versuchsdurchführung

Entsprechend der Versuchsbeschreibung in Vers. 6.2 werden ein bis zwei Tropfen der Zink(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, auf dem Objektträger mit einem Stück des Aluminiumblechs bzw. Magnesiumbands in Kontakt gebracht.

Versuchsbeobachtungen

Aus beiden Zinksalz-Lösungen können weder mit Aluminium noch mit Magnesium Zinkhecken erzeugt werden. An der Oberfläche des *Magnesiums* kann eine Zementation von metallischem Zink beobachtet werden. Es bilden sich verzweigte Ablagerungen, die aber nicht groß genug auswachsen, um unter das Deckglas zu wachsen. Gleichzeitig führt die Entstehung von Wasserstoff am Magnesium zu einem Abbrechen der Zinkstrukturen. An *Aluminium* ist keine Zementation von Zink zu erkennen.

Auswertung und Interpretation

Eine Zementation von Zinkhecken gelingt nicht. Der Grund liegt im negativen Standardpotential des Zinks ($E_0 = -0,76 \text{ V}$). Für Aluminium wurde ein freies Korrosionspotential von $-0,56 \text{ V}$ in Zink(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$, bestimmt, so dass Aluminium unter den gegebenen Versuchsbedingungen einen edleren Charakter als Zink besitzt.

Eine Abscheidung von Zink an Magnesium ist zu erkennen. Das freie Korrosionspotential von Magnesium liegt bei $-1,25 \text{ V}$ (in Zink(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$), so dass eine Abscheidung von Zink erfolgen kann. Ebenso setzt die störende Wasserstoffgas-Bildung (nach Gleichung (6.19)) ein, wodurch die Ausbildung fraktaler Strukturen verhindert wird.

Versuch 6.19: Elektrolytische Zinkabscheidung aus Zink(II)-chlorid-Lösung*Geräte und Chemikalien*

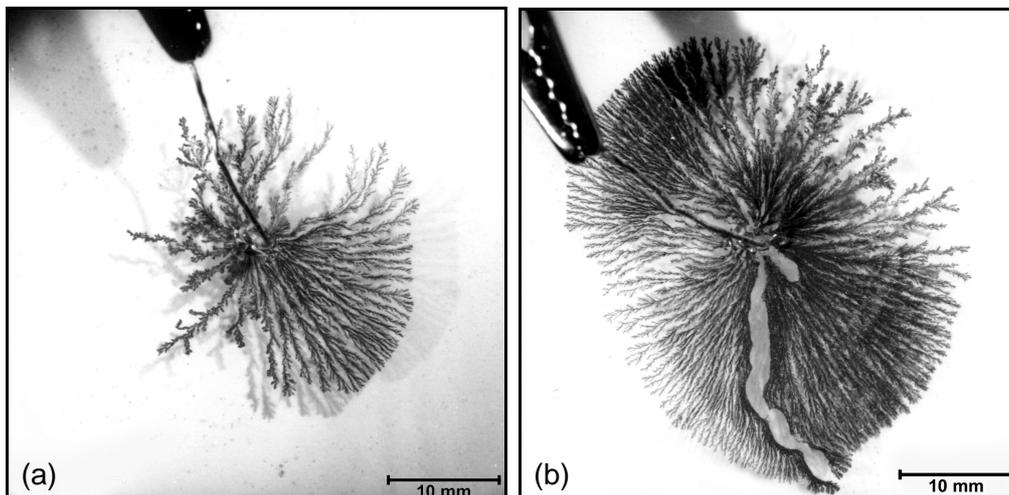
Siehe Vers. 6.3, Zink(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung erfolgt wie in Vers. 6.3 beschrieben. Die Elektrolyse der Zink(II)-chlorid-Lösung mit $c(\text{ZnCl}_2) = 1 \text{ mol/L}$ erfolgt bei 4 V, 6 V bzw. 8 V.

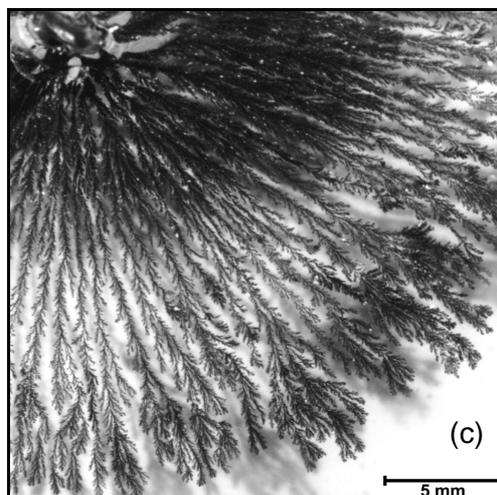
Versuchsbeobachtungen

Im Anhang AIII Tab. A.1 sind die jeweilige Referenzspannung gegen NHE sowie Richtwerte für die Stromstärke und die Dauer der Anlaufphase tabelliert.



(a) mit 4 V

(b) mit 6 V



(c) mit 8 V, vergrößerter Ausschnitt

Abb. 6.4.29: Zinkbäume, abgeschieden durch Elektrolyse einer Zink(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{ZnCl}_2) = 1,0 \text{ mol/L}$, Aufnahmen bei Aufsicht jeweils nach 20 min

Bei allen Durchführungen entstehen dunkelgraue, bei Auflicht schwach metallisch glänzende Zinkbäume. Bei einem Vergleich der bei 4 V, 6 V bzw. 8 V abgeschiedenen „Zinkwälder“ kann vor allem eine deutliche Spannungsabhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit erkannt werden. Je höher die anliegende Spannung ist, desto schneller breitet sich der „Zinkwald“ aus. Die Struktur ist grundsätzlich bei der Elektrolyse mit unterschiedlicher Spannung ähnlich, daneben werden aber auch spannungsabhängige Tendenzen beobachtet. Bei der Elektrolyse mit 4 V entstehen zu einem geringeren Anteil Zinkbäume mit einer deutlich ausgeprägten Hauptachse und in der Größe reduzierten Nebenästen (Abb. 6.4.29(a), rechts unten). Diese Zinkbäume erscheinen relativ filigran und wachsen geradlinig und dicht nebeneinander, so dass sich eine hohe Flächenbedeckung ergibt. Es überwiegt dagegen eine Strukturform, bei der die Zinkbäume grober erscheinen und deren Nebenäste sich im Vergleich geringfügig größer ausbreiten. Der „Zinkwald“ wirkt in diesem Bereich unregelmäßiger und die Flächenbedeckung ist deutlich geringer.

Bei der Durchführung mit einer höheren Spannung (6 V und 8 V) überwiegt nun die filigranere, geradlinige Form deutlich (Abb. 6.4.29(b),(c)). Die Flächenbedeckung ist dadurch insgesamt sehr hoch. Bei der Elektrolyse mit 8 V ist das Wachstum noch dichter, als bei der mit 6 V: Teilweise wachsen die Zinkbäume so dicht, dass ihr Verzweigungsmuster kaum noch zu erkennen ist. Mit fortschreitender Ausbreitung findet ab einer gewissen Entfernung zum Zentrum ein „Auffächern“ der Baumspitzen zu buschigeren Spitzen statt (Abb. 6.4.29(c)).

In der Abb. 6.4.29(b) ist die mechanische Störung der Struktur durch Wasserstoffblasen, die sich einen Weg durch den „Zinkwald“ bahnen, zu erkennen.

Auswertung und Interpretation

Eine Erzeugung von Zinkbäumen mit Hilfe des elektrischen Stromflusses ist möglich. Die kathodische Bildung von Wasserstoff-Gasblasen (nach Gleichung (6.19)) ist dabei ein häufig zu beobachtender Störfaktor. Die Durchführung mit einer Spannung von 6 V erscheint aufgrund der schnellen Abscheidung als gut geeignet. An der Stahlanode erfolgt die Wasserzersetzung nach Gleichung (6.14). An der Platinkathode findet eine Abscheidung von metallischem Zink nach Gleichung (6.30) statt.



Die beiden unterschiedlichen Strukturformen in Abhängigkeit von der Elektrolyse-Spannung werden ebenfalls in der Literatur beschrieben [MATSUSHITA 1984]. Die bei höherer Spannung entstehende Form mit dichtem Wachstum vieler paralleler Zinkbäume entspricht dem homogenous-Typ (vgl. Kap. 6.3.3). Die gröbere, weniger geradlinige Baumstruktur, die bei der Abscheidung mit niedriger Spannung beobachtet wird, ähnelt dem open-fractal-Typ. Der spannungsabhängige Strukturwechsel erklärt sich durch den Übergang von einem rein diffusionsgesteuerten Wachstum (DLA) zu einem migrationsgesteuerten Wachstum [MEAKIN 1986]. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von GRIER et al. zeigen, dass die erwähnten strukturellen

Unterschiede bis in den atomaren Bereich beobachtbar sind [GRIER, BEN-JOCOB, CLARKE, SANDER 1986].

In der Abb. 6.4.31(c) ist zu erkennen, dass die Wachstumsspitzen der Zinkbäume bei der Annäherung an die Anode zu dichteren und dunkleren Büscheln auffächern. Dieses Phänomen wird von KUHN und ARGOUL durch eine unterschiedlich starke Bildung von Zinkoxid erklärt. Sie vermuten eine Bildung von Zinkoxid durch Reduktion gelösten Sauerstoffs an der Zinkkathode selbst. Die Einlagerung von Zinkoxid in die wachsende Zinkbaumstruktur führt zur Störung der Kristallisation von Zink, die Struktur wird deformiert. Bei der anodischen Teilreaktion der Wasserzersetzung zu Sauerstoff bilden sich Wasserstoff-Ionen, die bei Annäherung des Zinkbaumes an die Anode mit den Hydroxid-Ionen, die bei der kathodischen Sauerstoffreduktion entstehen, zu Wasser reagieren, bevor es zur Zinkoxid-Bildung kommen kann. [KUHN, ARGOUL 1994] In ähnlicher Weise wurden die Farbveränderungen bei der Kupferabscheidung auf die Bildung des Kupfer(I)-oxid zurückgeführt (vgl. Vers. 6.10). Aufgrund dieser Erklärung muss angenommen werden, dass die dichten Büschel an den Zinkbaumspitzen die *eigentliche* Zinkbaum-Struktur darstellen, während sie zu Beginn durch die Einlagerung von Zinkoxid beeinflusst wird.

6.4.7 Elektrochemische Abscheidung von Eisen

Bei der Betrachtung des freien Korrosionspotentials von Zink in einer Eisen(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{FeCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, mit $E = -0,76 \text{ V}$ im Vergleich zum Potential von Eisen in Eisen(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{FeCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$, mit $E = -0,21 \text{ V}$ sollte eine Zementationsreaktion thermodynamisch möglich sein. Der Grund für das Ausbleiben der Reaktion liegt in der Überspannung des Eisens, durch die das Reduktionspotential so weit abgesenkt wird, dass eine Eisenabscheidung an Zink nicht mehr möglich ist.

Durch eine Elektrolyse ist die kathodische Belastung aber soweit möglich, dass die Überspannung kompensiert werden kann.

Versuch 6.20: Elektrolytische Abscheidung von Eisen aus Eisen(II)-chlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien

Entsprechend der Angaben in Vers. 6.3, Eisen(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{FeCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$

Versuchsdurchführung

Für den Aufbau der Versuchsanordnung und die Durchführung wird Vers. 6.3 gefolgt. Beim Ansatz der Eisen(II)-chlorid-Lösung bildet sich ein Niederschlag, der sich nach einiger Zeit absetzt. Für die Durchführung werden entsprechend 20 mL der klaren Lösung benutzt. Die Elektrolyse erfolgt bei 6 V und 10V.

Versuchsbeobachtungen

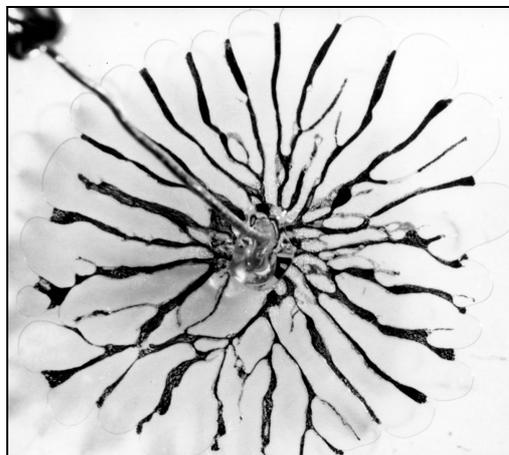
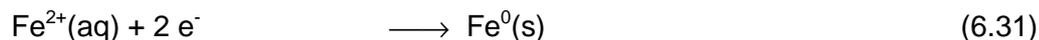


Abb. 6.4.30: Kathodische Eisen-Wasserstoff-Abscheidung durch Elektrolyse einer Eisen(II)-chlorid-Lösung, $c(\text{FeCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$ bei 10 V.

Bei der Elektrolyse der Eisen(II)-chlorid-Lösung ist einerseits die Abscheidung von metallischem Eisen zu beobachten, andererseits entsteht sofort Wasserstoff, der wie in Abb. 6.4.30 zu erkennen ist, die Ausbildung einer fraktalen Struktur stört. Das Eisen wird durch die Gasblasen zu einem wenig verzweigten Wachstum gezwungen. Eine feine Struktur der Eisenabscheidungen ist kaum zu erkennen. In manchen Fällen wächst das Eisen unter einer Gasblase weiter und es entsteht ein verzweigter Eisenbaum. Da das Volumen einer Gasblase schneller wächst als das eines „Eisenfadens“, wird der Freiraum für die Eisenabscheidung zunehmend eingeschränkt. Schon nach relativ kurzer Zeit beginnt die Stromstärke abzusinken und die Eisenbaumbildung sowie die Wasserstoffbildung stagnieren. Die Geschwindigkeit der Eisen- und Wasserstoff-Abscheidung wächst mit steigender Spannung. Das Verhältnis zwischen den beiden Konkurrenzreaktionen erscheint spannungsunabhängig annähernd gleich zu bleiben.

Auswertung und Interpretation

Diese Versuchsdurchführung lässt eine Eisenbaumbildung, die wesentliche Merkmale von Fraktalen wiedergibt, nicht zu, obgleich Eisen abgeschieden wird:



Das Reduktionspotential des Eisens wird durch seine Überspannung soweit erniedrigt, dass das Potential zur elektrolytischen Wasserzersetzung unterschritten wird. Hierzu trägt auch die geringe Überspannung des Wasserstoffs für seine Abscheidung an Eisen bei. Der entstehende Wasserstoff (Gleichung (6.19)) stellt zwar kein Hindernis für die Eisenabscheidung, aber doch eine erhebliche Störung der Strukturbildung dar.

Auch Versuche, die elektrolytische Eisenabscheidung aus einer Lösung von Eisen(II)-chlorid in Ethanol bzw. Tetrahydrofuran (THF) durchzuführen, waren nicht erfolgreich. In beiden Fällen ist die Leitfähigkeit der Lösung zu gering, so dass sich nur ein sehr niedriger Stromfluss einstellt. Eine sichtbare Abscheidung von Eisen ist nicht festzustellen. Außerdem ist die hohe Flüchtigkeit beider Lösungsmittel sowie die leicht lösende Wirkung von THF auf Plexiglas für die Durchführung und Beobachtung derart nachteilhaft, dass keine verwertbaren Ergebnisse gewonnen werden können.

In der Literatur wird die Struktur einer ungestörten Eisenabscheidung aus neutraler, wässriger Eisen(II)-sulfat-Lösung ebenfalls als dicht verzweigt und baumartig beschrieben [ZHANG et al. 2000]. Für die Abscheidung wurde in diesem Falle eine spezielle Elektrolyse-Zelle konstruiert, bei der die Wasserstoffblasen direkt aus dem Kathodenraum in die Atmosphäre entweichen können, so dass dabei die Eisenabscheidung nicht behindert wird.

6.5 Fraktale Metallbäume und ihre Simulation

Die Komplexität natürlicher Baumfraktale ergibt sich aus dem Zusammenwirken eines determinierten Bildungsgesetzes und dem Zufall der Umweltbedingungen (Kapitel 6.2). Das Modell der *diffusion limited aggregation* (DLA) nach WITTEN und SANDER erklärt die prinzipielle Entstehung einer fraktalen Baumstruktur in diffusionskontrollierten Systemen [WITTEN, SANDER 1981]. Die Grundzüge des Modells wurden in Kapitel 6.2.5 vorgestellt; Abb. 6.5.1 zeigt den *DLA-Cluster* einer Computersimulation der ursprünglichen Modellvariante. Das Bildungsgesetz kann bei dem DLA-Modell etwa so formuliert werden: Das wandernde Teilchen wird *unmittelbar* und *irreversibel* an den Wachstumskeim angelagert, sobald es auf ein dem Wachstumskeim direkt benachbartes Gitterfeld gelangt. Die Bewegungsrichtung des wandernden Teilchens wird von einem Zufallsgenerator gelöst.

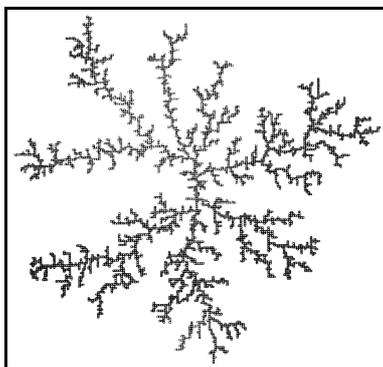


Abb. 6.5.1: DLA-Cluster [Aus: WITTEN; SANDER 1981]

Bei der elektrochemischen Metallabscheidung bewegen sich die Metall-Ionen in der Lösung völlig unregelmäßig und nicht vorhersagbar. In Bezug auf die Bewegungsrichtung besteht also eine Analogie zwischen Zufallsgenerator und Diffusionsbewegung. Die Entstehung unterschiedlicher Metallstrukturen deutet aber darauf hin, dass das Bildungsgesetz im Vergleich zu der DLA-Simulation komplizierter und metallspezifisch ist. In Kapitel 6.3.1 wurde beschrieben, dass die Anlagerung eines Metall-Ions an den Wachstumskeim insgesamt betrachtet praktisch *irreversibel* erfolgt. In Kapitel 6.3.2 wurde dann erläutert, dass die Anlagerung auf atomarer Ebene in zwei Teilprozesse unterteilt werden kann. Die Reduktion eines Metall-Ions erfolgt analog der Anlagerung eines DLA-Teilchens *unmittelbar* beim Kontakt mit dem Wachstumskeim. Es entsteht dadurch zunächst ein ad-Atom, das auf der Kristalloberfläche weiterhin beweglich ist. Die endgültige Einbindung des ad-Atoms in das Metallgitter erfolgt also nicht unmittelbar. Der letzte Schritt erfordert eine *geordnete* Eingliederung der ad-Atome in die spezifische Kugelpackung des Metallgitters. Zusätzlich konnte WRANGLÉN (1960) nachweisen, dass ein Metallkristall in Richtung einer bestimmten Kristallorientierung bevorzugt wächst. Die Gittergeometrie und die Bevorzugung von Kristallflächen geben also die metallspezifischen Bedingungen für die Eingliederung von ad-Atomen vor und

können als ein differenziertes Bildungsgesetz betrachtet werden. Während die einfache „wenn-Kontakt-dann-Ablagerung“-Regel des DLA-Modells die Bildung einer selbst-ähnlichen Baumstruktur bei der Metallabscheidung aus globaler Sicht erklärt, gehen die genauen Struktureigenschaften auf die „Regeln“ des atomaren Kristallwachstums zurück. Das bedeutet, dass hierin die in Kapitel 6.4 beschriebenen Unterschiede bezüglich der fraktalen Metallaggregate zu sehen sind. Würde dieser Anlagerungsprozess so ablaufen wie für die DLA-Simulation angenommen, so würden alle Metalle die gleiche makroskopische Baumstruktur aufweisen.

Ausgehend von diesen Überlegungen kann gezeigt werden, dass veränderte Abscheidungsmodalitäten auch bei dem DLA-Modell zu unterschiedlichen Struktureigenschaften der DLA-Cluster führen. Hierzu können zunächst verschiedene Gittertypen in die Simulation eingeführt werden, auf denen die DLA-Teilchen ihren „Zufallslauf“ absolvieren. Das Gitter kann z.B. aus Dreiecken, Quadraten oder Sechsecken bestehen. Es ist auch möglich, die Teilchen ohne eine Gittervorgabe zu bewegen. Bei diesem sog. *Semi-Gitter-Modell* werden die DLA-Teilchen von ihrem aktuellen Ort über einen Zufallswinkel ($0 - 360^\circ$) und mit einer vorgegebenen Laufweite bewegt. Die Anlagerung der Teilchen an den Wachstumskeim erfolgt dann aber über das Gitternetz der Bildschirmpunkte. [KUNZ, HÖLTKEMEIER, MECHELHOFF, OETKEN 2001]

Die Abb. 6.5.2 zeigt die auf unterschiedlichen Gittern bzw. gitterlos simulierten DLA-Cluster.

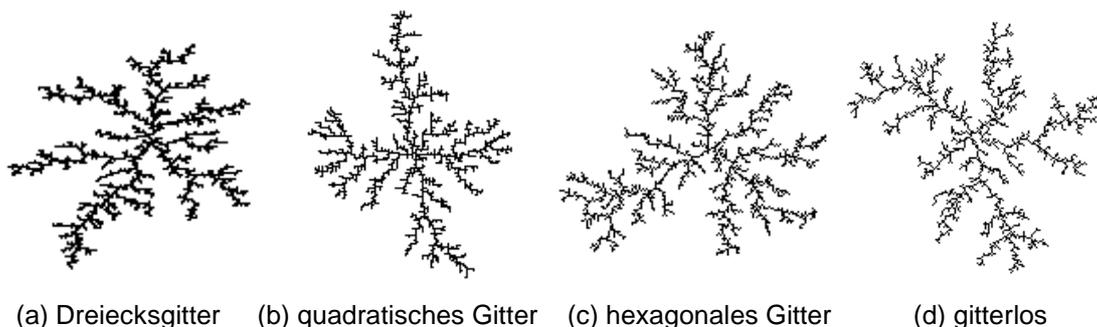


Abb. 6.5.2: DLA-Cluster mit unterschiedlicher Gittervorgabe

Diese Cluster zeigen zunächst keine signifikanten Unterschiede. Dieses ändert sich, wenn zusätzlich eine als *noise reduction (Rausch-Unterdrückung)* bezeichnete Funktion eingeführt wird. Das Bildungsgesetz des DLA-Modells wird dabei wie folgt erweitert: Für jedes Nachbarfeld zum Wachstumskeims, an dem also die Abscheidung eines DLA-Teilchens möglich ist, wird eine Zählvariable eingeführt. Die Bewegung der Teilchen erfolgt dann wie zuvor. Gelangt ein Teilchen jedoch auf ein Nachbarfeld, findet nicht unmittelbar die Anlagerung statt, sondern der Zähler des Feldes wird um Eins erhöht. Die Anlagerung erfolgt erst, wenn auf dem Nachbarfeld eine zuvor festgelegte Anzahl von Treffern erfolgt ist, d.h. wenn der Zähler einen bestimmten Schwellenwert

(*noise-reduction-Faktor*) erreicht. In Abb. 6.5.3 sind die dann entstehenden DLA-Cluster dargestellt:

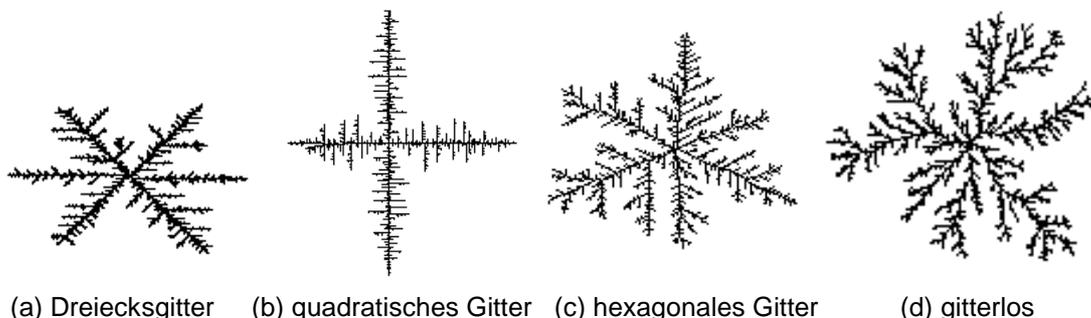


Abb. 6.5.3: DLA-Cluster simuliert mit Noise-reduction-Faktor = 20

Es können nun deutliche Unterschiede in der jeweils entstehenden Struktur beobachtet werden. Im Vergleich zu der Simulation ohne noise-reduction-Faktor werden die Orte der wahrscheinlichsten Ablagerung sehr stark selektiert. Es fällt auf, dass die Struktur der DLA-Cluster von der Gittersymmetrie geprägt wird. Bei der Simulation ohne Gitter ist der Cluster entsprechend punktsymmetrisch. Interessant sind die jetzt ausgebildeten Strukturanalogien zu den Metallbäumen. So ähnelt der DLA-Cluster auf einem quadratischen Gitter der Struktur des Blei- und Zinnbaums und der DLA-Cluster des Semi-Gitter-Modells der Struktur des Kupfer- und Silberbaums.

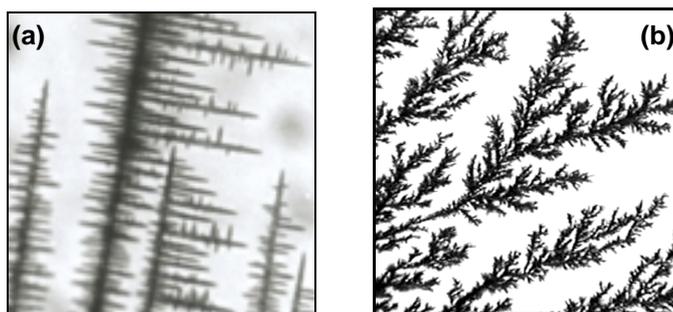


Abb. 6.5.4: (a) Struktur des Bleibaums (b) Struktur des Silberbaums

Neben dem Bildungsgesetz wurde der Zufall als strukturbildender Faktor bereits mehrfach angesprochen. Die Bewegung der Teilchen ist bei der DLA-Simulation und der Metallabscheidung zufällig. In den realen Systemen kommen daneben aber auch weitere Zufallsfaktoren hinzu. Beispielsweise hat weder eine drahtförmige Elektrode noch ein zugeschnittenes Stück eines Gegenmetalls eine glatte Oberfläche. Im Verhältnis zu der Größe der abzuscheidenden Metall-Ionen sind beide Urkeime sehr uneben. Die zufällige Unebenheit des Urkeims beeinflusst aber unmittelbar das

Anfangsstadium der Metallabscheidung. In Kapitel 6.2.5 wurde beschrieben, dass die Strukturbildung gemäß des DLA-Modells über eine Verstärkung von Unebenheiten verläuft, da die Anlagerung an Ausbuchtungen wahrscheinlicher ist als an Mulden. Die Selbstverstärkung der Unebenheit des Urkeimes kann bei der DLA-Simulation verdeutlicht werden, wenn statt eines punktförmigen Urkeims ein verzweigter Urkeim verwendet wird (Abb. 6.5.5).

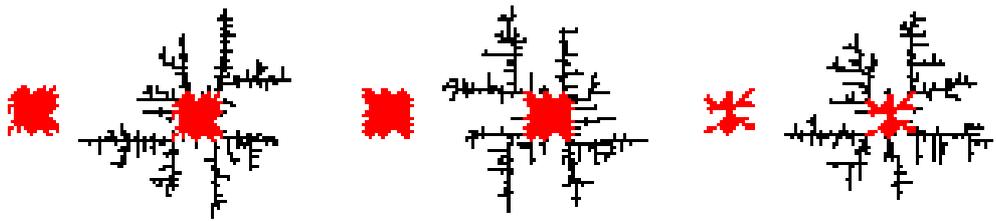


Abb. 6.5.5: DLA-Cluster simuliert an verschiedenen unregelmäßig geformten Urkeimen (rot), jeweils mit quadratischem Gitter

Es ist gut zu erkennen, dass die DLA-Cluster an den exponierten Stellen des Urkeimes ansetzen und von dort aus zu einer Baumstruktur auswachsen. Die anfängliche Unebenheit bleibt also auch zu späteren Zeitpunkten in der Baumstruktur gewissermaßen „konserviert“.

Diese Simulation zeigt, dass die Verzweigungen zu Nebenästen aus zunächst unsichtbaren Unebenheiten hervorgehen. Die Unebenheit des Urkeimes zeigen daher sehr deutlich, dass die gesamte entstehende Struktur ein Abbild für die Summe vieler Zufälligkeiten bei der Gestaltbildung ist.

7. DIDAKTISCHE KONZEPTION ZUR EINBINDUNG IN DEN UNTERRICHT

„Ein Manuskript, in dem BELOUSOV seine Arbeit darstellte, wurde 1951 zurückgewiesen. Der Herausgeber teilte ihm mit, seine ‚vermeintlich entdeckte Entdeckung‘ sei ziemlich unmöglich, da in dem von ihm beschriebenen System die Ordnung zunimmt.“
[COVENEY, HIGHFIELD 1992, S. 258].

7.1 EINFÜHRUNG

In der vorliegenden Arbeit ist bereits betont worden, dass sich die Thermodynamik der unbelebten Natur und das biologische Evolutionsprinzip von CHARLES DARWIN lange Zeit völlig konträr gegenüber zu stehen schienen. Daraus resultiert die Frage, wie der Widerspruch zwischen den real beobachtbaren, spontanen zeitlichen oder räumlichen Strukturbildungen und dem thermodynamischen Entropie-Konzept zu lösen ist. Wie kann die offensichtliche Zunahme an Ordnung in der belebten Welt mit der vom 2. Hauptsatz prophezeiten „zerstörerischen Kraft“ der Entropie vereinbart werden? Seit den grundlegenden Arbeiten von CLAUSIUS war der Wissenschaft dieser Widerspruch bekannt. Während der 1. Hauptsatz nur Aussagen bezüglich der Energiebilanz eines Vorganges zulässt, gibt der 2. Hauptsatz eine Richtung an. Das verdeutlichen auch die folgenden Versionen bzw. Interpretationen des 2. Hauptsatzes.

„Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.“ [CLAUSIUS 1865]

„Bei einer spontanen Zustandsänderung vergrößert sich die Entropie. Freiwillig stellt sich somit immer nur ein Zustand mit geringerer Ordnung ein.“ [MORTIMER 1987, S. 308]

„Die Entropie nimmt in die Richtung zu, in die die Zeit fließt.“ [COVENEY, HIGHFIELD 1992, S. 31]

Der mühevollte Weg einer wissenschaftlichen Auflösung dieses scheinbaren Widerspruches ergab sich insbesondere aus der zu eingeschränkten Interpretation des 2. Hauptsatzes.

Im Kern führt diese Problematik zu der für den Chemieunterricht wichtigen Frage nach der Triebkraft chemischer Reaktionen. Im Chemieunterricht wird den Schülern bis in die Oberstufe i.d.R. ein Erklärungsmodell angeboten, das auf BERTHELOT zurückgeht und besagt, dass eine chemische Reaktion dann ablaufen könne, wenn die Produkte

eine niedrigere Energie haben als die Edukte. Nach Durchsicht der gängigen Schulbuchliteratur kann mit JÜRGENSEN festgestellt werden, dass das Prinzip des Enthalpie- bzw. Energie-Minimums das vorherrschende Erklärungsmodell für den Ablauf chemischer Reaktionen darstellt [JÜRGENSEN 1998].

Mit der Existenz spontan endothermer Reaktionen wird dann später als weiteres Kriterium für den freiwilligen Ablauf chemischer Reaktionen eine zweite Triebkraft, die Entropie, eingeführt. Über die Sinnhaftigkeit der Koexistenz eines Enthalpie- und Entropiekonzeptes soll hier nicht weiter diskutiert werden. Im Hinblick auf das Anliegen dieses Kapitels ist jedoch festzustellen, dass die vorgestellte Dissonanz im Chemieunterricht nicht aufgelöst wird. In gewisser Weise wird mit der Einführung spontan endothermer Reaktionen die Sichtweise der Schüler, dass bei freiwillig ablaufenden Reaktionen die Entropie niemals abnehmen kann, sogar verschärft.

Es ist meiner Meinung nach ein äußerst unbefriedigender Zustand, wenn sich lebensweltliche Erfahrungen der Schüler und wissenschaftliche Theorien derart diametral gegenüberstehen, geht es doch letztlich bei dem Thema der Strukturbildenden Prozesse um die Möglichkeit der Selbstorganisation der Materie, um die Entstehung des Lebens. Entlässt man die Schüler mit einem solchen Wissen aus der Schule, so bewirkt der Chemieunterricht

„... nicht fachliche Akzeptanz, sondern verursacht im Gegenteil Chemiedistanz!“ [KREHER 1994].

Zunächst wird eine Bestandsaufnahme über die didaktischen Bemühungen zur Behandlung der Thematik Strukturbildender Prozesse in Kap. 7.2 vorgenommen. Daran anschließend wird in Kap. 7.3 durch geeignete didaktische Reduktionen auf qualitativer Ebene ein schüleradäquates, konsistentes Erklärungsmuster für die Einbindung strukturbildender Reaktionen (dissipative Systeme) in den Chemieunterricht vorgestellt [KUNZ, WÄHLER, DUCCI, OETKEN 2000]. Dies erfolgt insbesondere in ein auf Seiten der Schüler bestehendes Konzept zur Triebkraft chemischer Reaktionen. Die Detailplanung, Umsetzung und Evaluierung der Konzeption ist in Kap. 7.4 niedergelegt. In Kap. 7.5 wird ein Vorschlag unterbreitet, den mechanistischen Aspekt Strukturbildender Prozesse am Beispiel der oszillierenden Gasfreisetzungen zu thematisieren. Das Kap. 7.6 beinhaltet didaktische Überlegungen zur Erörterung chaostheoretischer Inhalte im Chemieunterricht. Der Frage nach dem Beitrag, den die experimentelle Schulchemie zur Integration der fraktalen Geometrie zu leisten im Stande ist, wird in Kap. 7.7 nachgegangen.

7.2 Eine Bestandsaufnahme zum Thema *Strukturbildende Prozesse*

Die Untersuchung von Phänomenen der Selbstorganisation, d.h. die Fähigkeit von Systemen ohne äußere Einflussnahme innere Ordnung fern vom Gleichgewicht hervorzubringen (zeitliche oder räumliche Strukturen), hat sich somit in den letzten Jahren zu einem rasant wachsenden interdisziplinären Forschungsgebiet entwickelt (vgl. Kap. 2). Man hat offensichtlich erkannt, dass die Selbstorganisation als ein elementares Brückenkonzept aufzufassen ist, dass die Phänomene der unbelebten und der belebten Natur verbindet [EULER 2000]. Mit der curricularen Einbindung der Thematik *Strukturbildende Prozesse* ist es nun in der Schule möglich, die eingangs benannte Dissonanz zwischen der Thermodynamik und der Entstehung des Lebendigen aufzulösen. Neben diesem für Schüler m.E. fundamentalen, weltbildprägenden Lernziel sprechen aber noch weitere Argumente für eine Berücksichtigung dieses Themenfeldes in der gymnasialen Oberstufe.

Seit Jahren meiden Schüler die naturwissenschaftlichen Fächer in der Oberstufe der Gymnasien und daraus folgend sinken im gleichen Maße die Studienanfängerzahlen seit etwa 1990 in den Natur- und Ingenieurwissenschaften trotz steigender Gesamtimmatrikulationen. Als Gründe hierfür können eine zunehmende Technikfeindlichkeit in unserer Gesellschaft bis hin zur Form der Vermittlung der Naturwissenschaften im Unterricht angeführt werden. Ich stimme KERN zu, der die mangelnde Attraktivität der Naturwissenschaften im Fehlen von Unterrichtsinhalten sieht, die die *aktuellen* Einsichten der Wissenschaft thematisieren [KERN 1996]. Die Chaosforschung wird z.B. in den Medien thematisiert, aber in der Schule kaum diskutiert. Dabei soll nicht jede Modeerscheinung gleich Eingang in den Unterricht finden, aber entscheidende Veränderungen in den Naturwissenschaften wie die Theorie der *Strukturbildenden Prozesse* und Inhalte der *Chaostheorie*, die derzeit das Denken in vielen Bereichen prägen, sollten in den Bildungsprozess eingebunden werden. Für die in den Rahmenrichtlinien für Niedersachsen ausgewiesenen Ziele wie Verflechtung mit anderen Naturwissenschaften und Förderung von vernetztem Lernen kann durch die Integration dieses Themenfeldes ein zukunftsweisender Schritt zur Umsetzung dieser fachübergreifenden Forderung vollzogen werden und der damit einhergehenden Entwicklung eines zeitgemäßen Weltbildes Rechnung getragen werden [vgl. NDS. KULTUSMINISTER 1997].

Mit der Thematisierung von Selbstorganisationsphänomenen können Schüler nahe an die Grenzen aktueller naturwissenschaftlicher Forschung geführt werden.

Häufig wird der mangelnde Bezug zwischen den Fächern Biologie, Chemie, Physik und Mathematik kritisiert, weil u.a. der Lernprozess vornehmlich vertikal organisiert ist. Durch die Integration der Thematik dieser Arbeit lassen sich motivierende Bezüge zwischen den Einzeldisziplinen knüpfen, so dass die Möglichkeit zu vertikal-systematischem Lernen mit horizontal-explorativem Lernen gegeben wird.

In der Fachdidaktik der Physik ist der Bedeutung dieser Thematik entsprechend reagiert worden und es sind zahlreiche Vorschläge zur Integration des Themenfeldes in

den Unterricht entwickelt worden [z.B. SCHLICHTING 1993; SCHLICHTING, NORDMEIER 1996]. Mittels Lernprozessstudien haben z.B. DUIT, KOMOREK und WILBERS untersucht, inwieweit Schüler unterschiedlicher Klassenstufen ausgewählte Grundlagen dieser Thematik begreifen [DUIT; KOMOREK; WILBERS 1997].

Eine Studie von NAUJACK und BÜCKER beschäftigt sich eingehend mit der Einbindung von Aspekten der *fraktalen Geometrie* im Sinne von Strukturalgorithmen der Natur. Ihre Ergebnisse zeigen, dass wesentliche Aspekte bereits am Ende der Sekundarstufe I vermittelbar sind [NAUJACK 1998; BÜCKER 1998].

Die didaktischen Arbeiten finden zunehmend Resonanz und so finden sich in neuen Physiklehrbüchern für die Sekundarstufe II häufig Einführungen in zentrale Grundideen der Strukturalbildung und der Chaostheorie.

Eine Durchsicht der chemiedidaktischen Schul- und Hochschulliteratur macht deutlich, dass auch hier eine Behandlung Strukturalbildender Prozesse vorgesehen ist. Phänomene der zeitlichen Strukturalbildung wie auch die Ausbildung räumlicher Strukturen lassen sich mit einer Vielzahl faszinierender und ästhetischer Experimente demonstrieren [BRANDL 1998; TAUSCH 1996; FIELD 1972; REICH 1990; EMONDTS 1991; 1995a; 1995b]. Weitgehend unbeantwortet ist jedoch die Frage, wie diese Thematik unter methodischen und didaktischen Gesichtspunkten im bestehende Curricula eingebettet werden kann. Erste Ansätze einer didaktischen Implementierung sind von TAUSCH und VON WACHTENDONK vorgeschlagen worden [TAUSCH, VON WACHTENDONK 1989].

Der Vorschlag von WENISCH und HERMANN, z.B. die BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion in der Sekundarstufe I zu thematisieren um Beobachtungsfähigkeit sowie die exakte Protokollierung zu schulen, birgt die Gefahr, dass die Schüler die Chemie als eine Welt der Farben und Wunder missverstehen könnten, was von Autoren selbst zu Bedenken gegeben wird [WENISCH, HERRMANN 1990].

In anderen Arbeiten werden die Mechanismen derart detailliert behandelt, dass aufgrund der großen Komplexität die Motivation der Schüler m.E. nach nicht gefördert wird [FIELD 1972; REICH 1990].

Eine konzeptionelle Arbeit zur Behandlung von Selbstorganisationsphänomenen im fächerübergreifenden Chemie- und Biologieunterricht wurde von EMONDTS vorgestellt [EMONDTS 1991]. Die dargestellten Unterrichtssequenzen erscheinen jedoch sehr zeitaufwendig und sind nach eigenen Unterrichtserfahrungen auch in der gymnasialen Oberstufe fachlich z.T. zu anspruchsvoll.

In der Fachliteratur und auch in didaktischen Publikationen werden die Bedingungen angeführt, die für das Auftreten Strukturalbildender Prozesse notwendig sind. So werden die Offenheit des Systems für Energie- und/oder Materieaustausch, die Gleichgewichtsferne, das Vorhandensein von mindestens zwei stabilen Zuständen sowie das Auftreten nichtlinearer Schritte zur Erzeugung von Rückkopplungen angeführt.

Bei Betrachtung dieser Bedingungen fällt auf, dass es sich um thermodynamische und kinetische Aspekte handelt, die unterschiedliche Komplexität aufweisen.

Wenn Strukturalbildende Prozesse in das bestehende Curriculum eingehen sollen, so müssen die folgenden Punkte berücksichtigt werden:

- Welche dieser Grundbedingungen sind tatsächlich notwendig, um das Wesen Strukturbildender Prozesse im Chemieunterricht deutlich werden zu lassen, d. h. welche sind vermittlungswürdig?
- Lassen sich diese unterschiedlichen Aspekte im Rahmen einer einzelnen Einheit zu Strukturbildenden Prozessen abhandeln?
- Anhand welcher Beispiele sollen diese Grundbedingungen erarbeitet werden?
- Wie lassen sich Strukturbildende Prozesse als eine neue Klasse chemischer Reaktionen in ein von Seiten der Schüler bestehendes Konzept zur Triebkraft chemischer Reaktionen einordnen?

7.3 Konzeption zur Integration *Strukturbildender Prozesse* in den Chemieunterricht

Die Einbindung der Thematik Strukturbildende Prozesse erscheint mir wie bereits erwähnt im Themenbereich *Triebkraft chemischer Reaktionen* sinnvoll. Eine Analyse der Rahmenrichtlinien verschiedener Bundesländer zeigt, dass die wichtigsten Größen chemischer Energetik in der 12. oder 13. Klassenstufe bearbeitet werden sollen.

Es besteht weitgehend Konsens darüber, dass Begriffe wie Freie Reaktionsenthalpie, Reaktionsenthalpie, Reaktionsentropie, Gibbs-Helmholtz-Gleichung, exotherm und endotherm im Themenbereich *Antrieb chemischer Reaktionen* bzw. im Theoriekonzept *Energetik* obligatorisch sind.

Als geeigneten Anknüpfungspunkt im Hinblick auf das Anliegen dieser Konzeption sehe ich die experimentelle Widerlegung des Prinzips von BERTHELOT an. Dies gelingt sehr eindrucksvoll mit Hilfe spontan endothermer Reaktionen, zu deren Klärung ein neues Prinzip gefunden werden muss [SCHMIDKUNZ 1987]. Dieses neue Prinzip stellt der 2. Hauptsatz der Thermodynamik nach CLAUSIUS dar, der für freiwillig ablaufende Reaktionen eine Entropiezunahme verlangt.

Wie eigene Studien gezeigt haben, kann den Schülern durch geeignete Beispiele der räumliche Aspekt des Entropiebegriffs anschaulich und einsichtig gemacht werden. Dazu sind einfache Betrachtungen von Diffusionsvorgängen und deren Verteilungswahrscheinlichkeiten vollkommen ausreichend. Es hat sich gezeigt, dass der Einfluss einer Temperaturveränderung auf die Entropie im Rahmen einer Ordnungs-Unordnungs-Vorstellung von den Schülern problemlos interpretiert werden kann. Wärmeabgabe an die Umgebung verursacht eine heftigere Bewegung der Atome in der Umgebung, was deren Unordnung vergrößert.

Zur Veranschaulichung der Abläufe bei spontan endothermen Reaktionen wird mit den Schülern das in Abb. 7.1 dargestellte Schema mit beweglichen Folienteilen erarbeitet.

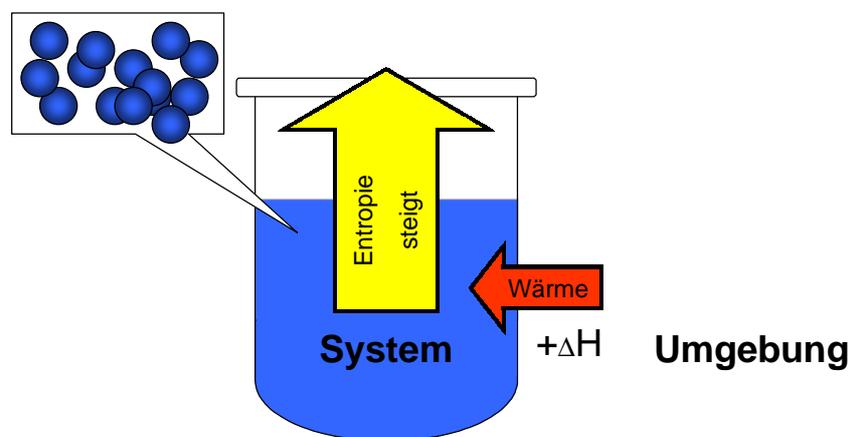


Abb. 7.1: Schematische Darstellung einer spontan endothermen Reaktion unter Einbeziehung der Umgebung

Es zeigt die Wärme- und Entropiebilanz der Reaktion und bezieht durch die Beantwortung der Frage, woher die Energie stammt, die bei endothermen Reaktionen aufgenommen wird, explizit die Umgebung in die Betrachtungen ein.

Durch die an dieser Stelle vorgenommene Einführung einer Unterscheidung von System und Umgebung wird ein für das Verständnis Strukturbildender Prozesse notwendiger Interpretationsrahmen bei den Schülern angelegt.

Die Triebkraft chemischer Reaktionen resultiert für die Schüler nunmehr aus einem Enthalpieterm und dem Bestreben zur Schaffung von Unordnung.

Man wird mit diesem Entropiezunahmeprinzip, wie SCHLICHTING [SCHLICHTING 1993] erkannte, an GOETHES *Mephistopheles* erinnert, der sich zunächst mit den Eigenschaften des destruktiven Entropie-Konzeptes befaßt beschreibt [GOETHE, Vers 1338]:

*„Ich bin der Geist, der stets verneint!
Und das mit Recht; denn alles was entsteht;
Ist wert, daß es zugrunde geht;
Drum besser wärs wenn nichts entstünde.
So ist denn alles, was ihr Sünde,
Zerstörung, kurz das Böse nennt,
Mein eigentliches Element.“*

Basierend auf diesem Wissensstand werden die Schüler im Unterricht u. a. mit den in Kap. 4 vorgestellten Experimenten räumlicher bzw. raum-zeitlicher Strukturbildung konfrontiert. Exemplarisch sei hier das *Safranin*-System genannt, siehe Abb. 7.2.



Abb. 7.2: Das *Safranin*-System

Im Gegensatz zur intuitiven Erwartung laufen diese Umfärbungen nicht homogen ab, sondern es kommt zur Ausbildung von dissipativen Mustern. Bei allen Lerngruppen

konnte man beobachten, dass die vorgestellten Experimente äußerst motivierend wirken. Die ästhetischen Musterbildungen werden durchweg als eine spontane Ordnungszunahme im System aufgefasst.

Bezugnehmend auf den 2. Hauptsatz entwickelt sich, vergleichbar mit der Einführung spontan endothermer Reaktionen, nun eine deutliche kognitive Dissonanz.

Es ergibt sich eine Unterrichtssituation, die in gewisser Weise die historische Entwicklung dieser Thematik widerspiegelt, da viele Schüler die Unmöglichkeit der vorgestellten Reaktionen vor dem Hintergrund des 2. Hauptsatzes betonen. Zwei Aussagen von Schülern der 12. Klasse belegen exemplarisch, wie exakt die Dissonanz erkannt und als Problem von Schülerseite formuliert werden kann:

„... man könnte sagen, der Film läuft falsch herum.“

(Stefan, 12. Klasse LK Chemie)

„... die Ordnung hat zugenommen. Da der 2. Hauptsatz aber aussagt, dass jeder freiwillige Prozess mit einer Zunahme der Entropie verbunden ist, kommt es zu einem Problem, da diese Reaktion eine Abnahme der Entropie im System darstellt.“

(Diana, 12. Klasse LK Chemie)

Dass die Einwände der Schüler nicht unbegründet sind, wird im Unterricht mit dem folgenden Zitat belegt:

„Ein Manuskript, in dem BELOUSOV [der Entdecker der nach ihm benannten BZ-Reaktion,] seine Arbeit darstellte, wurde 1951 zurückgewiesen. Der Herausgeber teilte ihm mit, seine `vermeintlich entdeckte Entdeckung' sei ziemlich unmöglich, da in dem von ihm beschriebenen System die Ordnung zunimmt.“ [COVENEY, HIGHFIELD 1992, S. 258].

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass in allen Lerngruppen Lösungsvorschläge gemacht wurden, die darauf hinausliefen - unter der Annahme der 2. Hauptsatz sei korrekt -, dass die Unordnung woanders zugenommen haben müsse. Infolge der Anlage der Konzeption entwickelt sich bei den Schülern der Gedanke, dass nur die Unordnung der Umgebung zugenommen haben müsse. Zur Unterstützung des Erkenntnisprozesses wird die Reaktion wieder schematisch dargestellt, siehe Abb. 7.3.

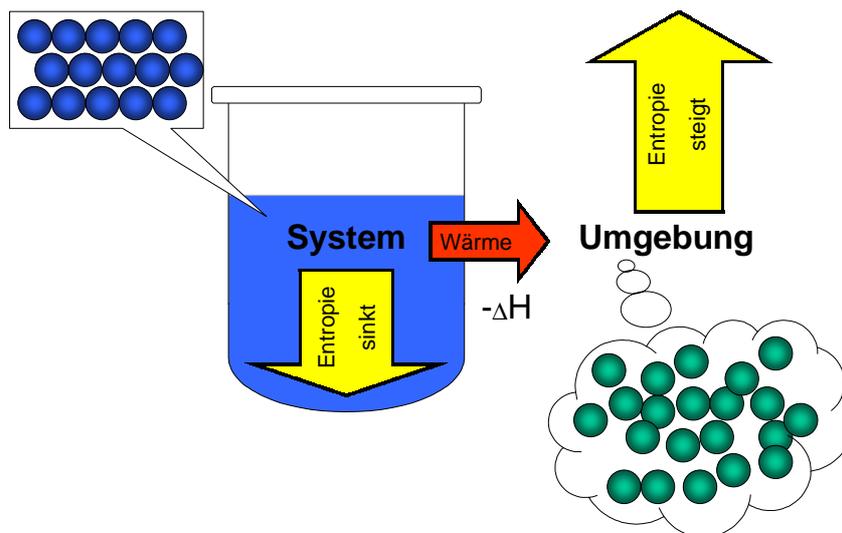


Abb. 7.3: Schematische Darstellung einer spontan strukturbildenden Reaktion unter Einbeziehung der Entropieveränderung in der Umgebung

Bezugnehmend auf den Einfluss einer Temperaturveränderung auf die Entropie im Rahmen einer Ordnungs-Unordnungs-Vorstellung kann nun im Unterricht der entscheidende Gedankengang entwickelt werden. Die Auflösung der anfänglichen Dissonanz erfolgt durch die Betrachtung der Reaktionsenthalpie des Systems, welche mit der Umgebung ausgetauscht wird. Es muss sich um eine exotherme Reaktion handeln, wobei es durch den Energieexport zu einer Entropieerhöhung der Umgebung kommt.

Betrachtet man die Summe aus Systementropie und Umgebungsentropie, so erkennen die Schüler selbsttätig, dass der 2. Hauptsatz in der Formulierung für Gesamtsysteme erfüllt wird, wenn der Betrag der Systementropieabnahme durch den Betrag der Umgebungsentropiezunahme überkompensiert wird. Durch die explizite Einbeziehung der Umgebung sind die Schüler in der Lage, den 2. Hauptsatz mit *spontan strukturbildenden Reaktionen* zu vereinbaren. Im Gegensatz zum wissenschaftlichen Establishment, das derart „vernarrt“ war in die zu eingeschränkte Auslegung des 2. Hauptsatzes und für die Entstehung von Ordnung in chemischen Systemen nicht zu gewinnen war, haben die Schüler als Folge der Anlage der Unterrichtskonzeption konstruktive Vorschläge zur Lösung des Problems entwickeln können. Ebenso wie *Mephistopheles* [GOETHE, Vers 1335] zu der Erkenntnis kommt, er sei

*„Ein Teil von jener Kraft,
Die stets das Böse will
und stets das Gute schafft“,*

so erkennen auch die Schüler den kreativen Aspekt, der dem 2. Hauptsatz innewohnt. Die Entstehung von Ordnung und Struktur einerseits ist nur durch Dissipation und Zerfall (Entropiezunahme) andererseits möglich. Die vorgestellten Experimente machen somit den schöpferischen, konstruktiven Charakter der Entropie fern des

chemischen Gleichgewichts auf ästhetische Weise deutlich, eine Erkenntnis, die von der Fachwissenschaft erst spät akzeptiert wurde. Mit dieser Erkenntnis ist die Grundbedingung für das Auftreten und das dauerhafte Aufrechterhalten von Strukturen, die Offenheit des Systems für Energie- und/oder Materieaustausch mit der Umgebung erfolgreich vermittelt worden.

Mathematisch lässt sich dieser Sachverhalt wie folgt formulieren:

$$\Delta S_{\text{Ges}} = \Delta S_{\text{Umg}} + \Delta S_{\text{Sys}}$$

Aus einer Analogiebetrachtung zur Gibbs-Helmholtz-Gleichung

$$\Delta G_{\text{Sys}} = \Delta H_{\text{Sys}} - T \cdot \Delta S_{\text{Sys}}$$

kann man eine Umrechnungsbeziehung zwischen Systementhalpieänderung und Umgebungsentropieänderung gewinnen:

$$\Delta H_{\text{Sys}} = -T \cdot \Delta S_{\text{Umg}}$$

Damit wird ein Überführungsterm bereitgestellt, der es erlaubt, die Umgebungsentropieänderung zu erfassen.

Des Weiteren kann die Gesamtentropieänderung in Beziehung zur Freien Enthalpie der Reaktion gesetzt werden:

$$\Delta G_{\text{Sys}} = -T \cdot \Delta S_{\text{Ges}}$$

Damit wird die Triebkraft chemischer Reaktionen alternativ durch die Freie Enthalpie bzw. die Gesamtentropie beschrieben. Es bleibt dem Lehrer überlassen, ob er die Triebkraft spontaner Reaktionen weiterhin mit einem Enthalpie- und einem Entropiekonzept interpretiert. Es sei aber darauf hingewiesen, dass gerade die Behandlung spontan strukturbildender Prozesse verdeutlicht, dass ausschließlich die Gesamtentropiezunahme die Triebkraft eines jeden spontanen Vorganges ist.

Mit dem hier vorgeschlagenen Unterrichtsgang lassen sich neben *exothermen* (Typ 1) und *spontan endothermen* (Typ 2a) nun auch *spontan strukturbildende Reaktionen* (Typ 3a) thermodynamisch kategorisieren, wobei man folgende Fälle unterscheiden kann, siehe Tab. 7.1:

Typ	ΔS_{Sys}	$\Delta H_{\text{Sys}} = -T \Delta S_{\text{Umg}}$	$\Delta G = -T \Delta S_{\text{Ges}}$	spontane Reaktion
1	exotherm & $\Delta S_{\text{Sys}} > 0$	$\Delta H_{\text{Sys}} < 0$ $\Delta S_{\text{Umg}} > 0$	$\Delta G < 0$ $\Delta S_{\text{Ges}} > 0$	ja
2	endotherm & $\Delta S_{\text{Sys}} > 0$	$\Delta H_{\text{Sys}} > 0$ $\Delta S_{\text{Umg}} < 0$	$ \Delta S_{\text{Umg}} < \Delta S_{\text{Sys}} \Rightarrow$ $\Delta G < 0 \quad \Delta S_{\text{Ges}} > 0$	ja
			$ \Delta S_{\text{Umg}} > \Delta S_{\text{Sys}} \Rightarrow$ $\Delta G > 0 \quad \Delta S_{\text{Ges}} < 0$	nein
3	exotherm & $\Delta S_{\text{Sys}} < 0$	$\Delta H_{\text{Sys}} < 0$ $\Delta S_{\text{Umg}} > 0$	$ \Delta S_{\text{Umg}} > \Delta S_{\text{Sys}} \Rightarrow$ $\Delta G < 0 \quad \Delta S_{\text{Ges}} > 0$	ja
			$ \Delta S_{\text{Umg}} < \Delta S_{\text{Sys}} \Rightarrow$ $\Delta G > 0 \quad \Delta S_{\text{Ges}} < 0$	nein
4	endotherm & $\Delta S_{\text{Sys}} < 0$	$\Delta H_{\text{Sys}} > 0$ $\Delta S_{\text{Umg}} < 0$	$\Delta G > 0$ $\Delta S_{\text{Ges}} < 0$	nein

Tab. 7.1: Thermodynamische Klassifikation chemischer Reaktionen

Die Erarbeitung aller möglichen Kombinationen von System- und Umgebungsentropie bzw. –enthalpie führt die Schüler zu einem transparenten Bild der notwendigen Voraussetzungen für den freiwilligen Ablauf chemischer Reaktionen.

Um den thermodynamischen Aspekt nochmals phänomenologisch deutlich zu machen, hat sich nach eigenen Unterrichtserfahrungen das physikalische Beispiel des „Pickspechts“ als geeignet herausgestellt (Abb. 7.4). Dabei wird die Gleichgewichtserferne in der Differenz der potentiellen Energie den Schülern sofort einsichtig. Das oszillierende Herabsinken des Spechts stellt die Musterbildung dar, es wird die Zeit strukturiert.

Das Modell zeigt aber auch deutlich den Unterschied in der Art der Strukturbildung zwischen diesen (dissipativen) und sog. konservativen Systemen auf. Die Strukturbildung bei dissipativen Systemen läuft nur während des Prozesses ab, sie ist somit auf die Reaktionsdauer begrenzt.

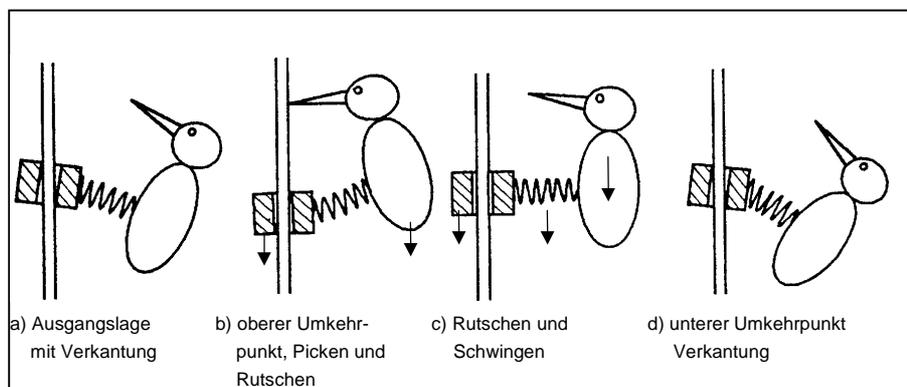


Abb. 7.4: Der Pickspecht - Physikalisches Modellsystem zur Selbstorganisation verändert nach [BELL 2000]

Aus der Tatsache, dass nur temporär auf dem Wege in den Gleichgewichtszustand Strukturen auftreten, die im Gleichgewicht wieder verschwunden sind, wird den Schülern die für Selbstorganisationsphänomene wichtige Grundbedingung der Gleichgewichtsferne offenbart. Zur Aufrechterhaltung der Struktur ist eine ständige Dissipation von Energie erforderlich. Das System besitzt sozusagen einen eigenen Metabolismus, da stofflich gebundene Energie fortwährend umgesetzt wird [EIGEN WINKLER 1985].

Konservative Strukturen, wie z.B. das Auskristallisieren eines schwerlöslichen Salzes oder das Gefrieren von Wasser, die ebenfalls mit einer Abnahme der Systementropie einhergehen, sind hingegen Gleichgewichtstrukturen. Zur Aufrechterhaltung der Ordnung ist keine andauernde Dissipation von Energie notwendig. Einmal gebildet sind diese Gleichgewichtsstrukturen stabil.

An dieser Stelle wird auch deutlich, welche didaktische Reduktion der vorliegenden Konzeption zugrunde liegt. Bei dissipativen Nichtgleichgewichtsstrukturen betrachtet man fachlich korrekt die Bilanz der Entropieproduktion in dem für die Musterbildung relevanten Zeitraum. Für die zeitliche Änderung gilt:

$$\frac{dS_{Ges}}{dt} = \frac{dS_{Umg}}{dt} + \frac{dS_{Sys}}{dt}$$

Im Sinne einer strukturellen didaktischen Reduktion wurde der Faktor Zeit bei der Interpretation eliminiert. Die bei spontan strukturbildenden Reaktionen zu beobachtenden räumlichen und/oder zeitlichen Selbstorganisationsphänomene im System werden als ein Zustand höherer Ordnung angesehen, der durch Erweiterung des 2. Hauptsatzes nur mit einer Entropiezunahme in der Umgebung überkompensiert werden kann. Als Folge dieser Vereinfachung lassen sich strukturbildende Reaktionen wie auch spontan endotherme Reaktionen thermodynamisch verstehen (vgl. Tab. 7.1).

Mit der neuen Sichtweise, dass der 2. Hauptsatz beim Blick über den Tellerrand hinaus wieder seine volle Gültigkeit erlangt, ist ein prinzipielles Verständnis für die Existenz von Strukturen, die einen höheren Ordnungsgrad als ihre Umgebung aufweisen, gegeben.

Die Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf biologische Systeme löst die eingangs erwähnte Dissonanz zwischen der Thermodynamik der unbelebten Natur und dem Evolutionsprinzip von DARWIN wodurch ein gewissermaßen weltbildprägendes Lernziel erreicht ist.

Ein wesentlicher weiterer Lernerfolg betrifft die Triebkraft chemischer Reaktionen ganz allgemein. Durch den scheinbaren Widerspruch zum 2. Hauptsatz wurde die Notwendigkeit der Beachtung von System und Umgebung als Gesamtsystem erwirkt, woraus dann wiederum grundsätzlich mit dem Streben nach Unordnung im Gesamtsystem das alleinige Prinzip für den Ablauf chemischer oder allgemeiner sämtlicher Prozesse untermauert wurde.

7.4 Planung, Evaluation und Reflexion einer Unterrichtseinheit zum Thema *Strukturbildende Prozesse*

Im folgenden Kapitel wird, beziehungsweise auf die vorangegangenen didaktischen Bemerkungen, die konkrete Planung einer Unterrichtsreihe anhand von Stundenverlaufsplänen vorgestellt. Anschließend erfolgt eine reflektierende Darstellung der durchgeführten Evaluation bezüglich der erfolgreichen Vermittlung der Lerninhalte. Die verwendeten Unterrichtsmaterialien sowie die für die Evaluation eingesetzten Fragebögen sind im Anhang zu finden.

7.4.1 Planung einer Unterrichtsreihe

Die Lernziele ergeben sich direkt aus den didaktischen Überlegungen und sind im folgenden chronologisch im Bezug auf die Unterrichtskonzeption dargestellt.

Hauptlernziel:

Die Schüler sollen verstehen, dass die Ausbildung von Strukturen – die Entstehung von Ordnung bis hin zum Leben – im Einklang mit der Thermodynamik steht, die für unbelebte Materie entwickelt wurde.

Feinlernziele:

Die Schüler sollen

- lernen, dass es auch spontan endotherme Reaktionen gibt.
- erkennen, dass die Enthalpiebilanz nicht für die Triebkraft chemischer Reaktionen verantwortlich ist.
- sich anhand einfacher Beispiele ein Bild vom räumlichen Entropiebegriff machen.
- den 2. Hauptsatz kennen lernen.
- eine Vorstellung davon bekommen, dass man die Größe Entropie quantitativ über Wahrscheinlichkeiten von Verteilungen erfassen kann.
- lernen, dass die Ausbildung von zeitlichen, räumlichen oder raum-zeitlichen Strukturbildungen mit Hilfe des 2. HS erklärbar ist, wenn die Betrachtung auf das Gesamtsystem (System **und** Umgebung) erweitert wird.
- den 2. HS in seiner vollständigen Fassung über die Gesamtentropiezunahme als Triebkraft aller Prozesse verinnerlichen.
- erkennen, dass die erlaubte Möglichkeit zur lokalen Entropieabnahme damit auch die thermodynamische Grundlage zum Verständnis der Entstehung hoch geordneter Systeme – der Lebewesen bildet.
- erfahren, dass für die Ausbildung von Strukturen notwendige Bedingungen erfüllt sein müssen (Offenheit, Gleichgewichtsferne, Rückkopplung im Mechanismus).
- durch die ästhetischen Experimente auf der affektiven Ebene angesprochen werden.

- durch die ansprechende Wirkung der Experimente in ihrer Motivation gefördert werden, sich mit chemischen Fachinhalten und Experimenten auseinander zu setzen.

Der folgenden tabellarisch dargelegten Unterrichtssequenz liegen die genannten Feinlernziele zugrunde. Die Struktur der Unterrichtseinheit ist in der Reihenfolge der Lernziele aufgebaut.

Die verwandten Medien sind im Verlaufsplan mit einem Hinweis auf die entsprechende Nummer im *Anhang IV* versehen (A-Nummer). Für die gewählten Sozialformen und Medien werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

LD-Exp	Lehrerdemonstrationsexperiment	PA	Partnerarbeit
SD-Exp	Schülerdemonstrationsexperiment	SA	Stillarbeit
L-Info	Lehrerinformation (Vortrag)	AB	Arbeitsblatt
UG	Unterrichtsgespräch	Exp	Zubehör für das Experiment
GA	Gruppenarbeit	Folie	Overheadprojektion

1. und 2. Stunde

<i>Unterrichtsphase / -inhalt</i>	<i>Sozialform</i>	<i>Medien</i>
<u>WIEDERHOLUNGSPHASE</u> Präsentation des BERTHELOTSchen Prinzips zur Wiederholung bekannten Wissens.	L-Info UG	Folie (A1)
<u>EINSTIEG/PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE I</u> <i>EXPERIMENT I:</i> Durchführung der spontan endothermen Reaktion von Kristallsoda mit Ammoniumchlorid.	GA	Exp AB (A2)
<u>ERARBEITUNGSPHASE I</u> Schüler notieren Versuchsbeobachtungen. Schüler stellen ihre Versuchsbeobachtungen im Plenum dar.	SA UG	Tafel
<u>PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE II / PROBLEMFORMULIERUNG</u> Wie lässt sich diese spontan endotherme Reaktion mit dem BERTHELOTSchen Prinzip vereinbaren?	UG	Tafel
<u>ERARBEITUNGSPHASE II</u> <i>TEILERGEBNISSICHERUNG:</i> Die Enthalpiebetrachtung ist mindestens nicht ausschließlich für den freiwilligen Ablauf chemischer Reaktionen verantwortlich.	UG	Tafel
<u>PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE III</u> <i>EXPERIMENT II:</i> Die Schüler verteilen Parfum untereinander.	GA	Exp
<u>ERARBEITUNGSPHASE III</u> Welche Beobachtungen lassen sich machen? Welcher Zusammenhang besteht zwischen den Experimenten I & II?	UG	

<p>TEILERGEBNISSICHERUNG: Beide Experimente sind endotherm und bei beiden verteilen sich Teilchen im Raum, da dies ist der wahrscheinlichere Fall.</p>	UG	Tafel
<p>Mit welcher Größe wird die Wahrscheinlichkeit erfasst?</p>	UG	
<p>TEILERGEBNISSICHERUNG: Die Entropie ist ein Maß für die Unordnung. Wenn die Unordnung steigt, nimmt die Entropie zu.</p>	UG	Tafel
<p>VERTIEFUNG I Schematische Darstellung des Ablaufs endothermer Reaktionen mit Hilfe beweglicher Folienteile. Benennung weiterer Beispiele, bei denen die Unordnung zunimmt. Verteilung einzelner Tintentropfen in einer mit Wasser gefüllten Petrischale. Geschichtlicher Exkurs: CLAUDIUS' Formulierung vom 2. Hauptsatz</p>	UG SD-Exp L-Info	Folie (A3) Exp Folie (A4)
<p>ERARBEITUNGSPHASE IV Die quantitative Beschreibung des Entropiebegriffs soll mit Hilfe des Modells zur Verteilungswahrscheinlichkeit von Teilchen bei Verdopplung des zur Verfügung stehende Raumes verständlich gemacht werden.</p>	L-Info	Tafel
<p>Wie bestimmt man den wahrscheinlichsten Zustand?</p>	UG	
<p>TEILERGEBNISSICHERUNG: Abzählung der Realisierungsmöglichkeiten: Je mehr Möglichkeiten, desto wahrscheinlicher ist der Zustand. Nach BOLTZMANN ist die Wahrscheinlichkeit mit der Entropie durch die Beziehung $S = k \ln W$ verknüpft.</p>	UG UG L-Info	Tafel / Folie (A5) Tafel
<p>VERTIEFUNG II Bearbeitung des Arbeitsblattes: Entropie und gesunder Menschenverstand. Besprechung der Ergebnisse im Plenum.</p>	SA UG	AB (A6)
- Doppelstundenende -		

3. und 4. Stunde

Unterrichtsphase / -inhalt	Sozialform	Medien
<p>WIEDERHOLUNGSPHASE Besprechung der Zusammenhänge zwischen der Entropie und den Wahrscheinlichkeiten für Verteilungszustände.</p>	UG	Tafel
<p>MOTIVATIONSPHASE <i>EXPERIMENT:</i> Durchführung mehrerer Experimente, die räumliche dissipative Strukturen ausbilden. Vgl. Kap. 4.</p>	GA	Exp AB (A7)
<p>ERARBEITUNGSPHASE I Schüler notieren Versuchsbeobachtungen. Schüler stellen ihre Versuchsbeobachtungen im Plenum dar.</p>	SA UG	Tafel
PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE / PROBLEMFORMULIERUNG		

Schüler äußern Widerspruch zum 2. Hauptsatz, weil die Entropie in diesen Reaktionen abnimmt und Ordnung entsteht. Bestätigung des Problems durch ein Zitat mit der Ablehnung von BELOUSOVs Arbeit.	UG L-Info	Folie (A8)
<u>ERARBEITUNGSPHASE II</u> Wie lässt sich der Widerspruch aufklären? Wie sieht die Energiebilanz aus? Wo entsteht Ordnung?	UG	
<u>TEILERGEBNISSICHERUNG:</u> Die Energie wird an die Umgebung abgegeben, so dass dort die Entropie zunimmt. Der Widerspruch löst sich dadurch, dass die Umgebungsentropiezunahme die Systementropieabnahme überkompensiert. Der 2. Hauptsatz wird in der Formulierung für Gesamtsysteme aus der Summe von Umgebung und System uneingeschränkt gültig.	UG	Tafel / Folie
<u>VERTIEFUNG</u> Schematische Darstellung des Ablaufs strukturbildender Reaktionen mit Hilfe beweglicher Folienteile.	UG	Folie (A9)
- Doppelstundenende -		

5. und 6. Stunde

Unterrichtsphase / -inhalt	Sozialform	Medien
<u>WIEDERHOLUNGSPHASE</u> Wiederholung der Aussage und des Gültigkeitsbereichs des 2. Hauptsatzes.	UG	Tafel
<u>PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE I</u> Wie kann eine Analogie zwischen der den Schülern bekannten GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung $\Delta G_{\text{Sys}} = \Delta H_{\text{Sys}} - T \Delta S_{\text{Sys}}$ und der mathematischen Formulierung der Gesamtentropie $\Delta S_{\text{Ges}} = \Delta S_{\text{Sys}} + \Delta S_{\text{Um}}_g$ hergestellt werden? Welche Umrechnungsbeziehungen lassen sich damit gewinnen?	UG	Tafel
<u>ERARBEITUNGSPHASE I</u> <u>TEILERGEBNISSICHERUNG:</u> Multiplikation mit $-T$ führt zur Vergleichbarkeit der Gleichungen und macht eine Umrechnung des Systementhalpieterms in die Umgebungsentropie ($\Delta H_{\text{Sys}} = -T \Delta S_{\text{Um}}_g$) möglich. Die Änderung der Freien Enthalpie lässt sich mit der Gesamtentropieänderung in Beziehung setzen ($\Delta G_{\text{Sys}} = -T \Delta S_{\text{Ges}}$).	UG	Tafel
<u>PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE II</u> Unter welchen Bedingungen laufen ganz allgemein chemische Reaktionen freiwillig ab, d.h. welche Kombinationen aus Entropie und Enthalpie gibt es und zu welchem Ergebnis führen sie?	UG	Tafel
<u>ERARBEITUNGSPHASE II</u> <u>TEILERGEBNISSICHERUNG:</u> Verschiedene Kombinationen aus Entropie und Enthalpie werden hinsichtlich ihrer Bedingungen zur Freiwilligkeit von Reaktionen an der Tafel entwickelt und untersucht.	UG	Tafel/ Folie/ AB (A10)

<p><u>VERTIEFUNG I</u> Beurteilung von Beispielen unterschiedlicher chemischen Reaktionen bezüglich ihres freiwilligen Ablaufes.</p>	SA UG	AB (A11)
<p><u>PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE III</u> Lassen sich auch strukturbildende Prozesse in die entwickelten Kategorien einordnen?</p>	UG	
<p><u>ERARBEITUNGSPHASE III</u> <i>TEILERGEBNISSICHERUNG:</i> Strukturbildende Prozesse lassen sich in die Kategorie exotherm mit Systementropieabnahme einordnen.</p>	UG	Tafel
<p><u>PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE IV</u> Welche Unterschiede und Gemeinsamkeiten gibt es zwischen den strukturbildenden Reaktionen und der bekannten Fällung von Silberchlorid?</p>	UG	
<p><u>ERARBEITUNGSPHASE IV</u> <i>TEILERGEBNISSICHERUNG:</i> Bei beiden nimmt die Systementropie ab. Das Silberchlorid fällt aus und seine Struktur bleibt nach Reaktionsende bestehen. Die dissipativen Strukturbildungen sind temporär auf die Reaktionsdauer begrenzt.</p> <p style="text-align: center;">- Doppelstundenende -</p>	UG	Tafel

7. und 8. Stunde

<i>Unterrichtsphase / -inhalt</i>	<i>Sozialform</i>	<i>Medien</i>
<p><u>WIEDERHOLUNGSPHASE</u> Gegenüberstellung von Gleichgewichtsstrukturen und dissipativen Strukturen.</p>	UG	Tafel
<p><u>PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE I</u> <i>EXPERIMENT I:</i> Die BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion in ihrer zeitlichen Variante.</p> <p>Welche Formen strukturbildender Prozesse gibt es?</p>	LD-Exp	Exp
<p><u>ERARBEITUNGSPHASE I</u> <i>TEILERGEBNISSICHERUNG:</i> Es gibt räumliche, raum-zeitliche und zeitliche dissipative Strukturbildungsprozesse.</p>	UG	Tafel
<p><u>PROBLEMENTWICKLUNGSPHASE II</u> <i>EXPERIMENT II:</i> Vorstellen des physikalischen Spielzeugs Pickspecht.</p> <p>Welche Unterschiede und Gemeinsamkeiten weisen der Pickspecht und dissipative Systeme auf?</p>	SD-Exp	Exp
<p><u>ERARBEITUNGSPHASE II</u> <i>TEILERGEBNISSICHERUNG:</i> Die oszillierende Pickbewegung stellt die Strukturbildung dar, die auf die Dauer des Herabsinkens begrenzt ist. Im Gleichgewichtszustand ist sie aufgehoben. Die Triebkraft besteht in der Differenz der potentiellen Energie zwischen Anfangs- und Endzustand, wonach die</p>	UG	Tafel

thermodynamische Bedingung erfüllt ist.		
<u>ERARBEITUNGSPHASE III</u> Warum zeigt der Pickypecht dieses Verhalten?	UG	Tafel
<i>TEILERGEBNISSICHERUNG:</i> Die zeitliche periodische Strukturbildung resultiert aus einem mechanistischen Aspekt, der besonderen Bauweise des Spechts.	UG	Tafel
<u>ERARBEITUNGSPHASE IV</u> Wonach muss bei dissipativen Systemen neben dem thermodynamischen Aspekt auch gesucht werden?	UG	Tafel
<i>TEILERGEBNISSICHERUNG:</i> Für das Verständnis muss der jeweilige Mechanismus der Reaktion ebenfalls betrachtet werden, die Thermodynamik ist notwendig aber nicht hinreichend.	UG	Tafel
Informationen über den Stand der Forschung zur Aufklärung von Mechanismen und der Bedeutung dieser Forschungsdisziplin.	L-Info	Tafel
<u>ENDERGEBNISSICHERUNG</u> Fragebogen zum vorgestellten Unterrichtsinhalt.	SA	AB (A12)
- Doppelstundenende -		

7.4.2 Schülerbefragung

Zur Endergebnissicherung wurde den Schülern zum Abschluss der Unterrichtseinheit ein Fragebogen, siehe Anhang (A12), unangekündigt zur Beantwortung ohne Hilfsmittel vorgelegt. Die Auswertung soll darüber Auskunft geben, inwieweit die Schüler die angestrebten Lernziele erreicht haben. Im Wesentlichen soll geprüft werden, ob die Schüler in der Lage sind, die neue thermodynamische Sichtweise Strukturbildender Prozesse auf die belebte Natur zu übertragen. Es wird damit geprüft, ob das Hauptlernziel der Aufhebung einer Dissonanz zwischen dem biologischen Evolutionsprinzip, also dem Entstehen hoch geordneter komplexer Strukturen, und der Thermodynamik der unbelebten Natur, erfolgreich vermittelt wurde.

In der ersten Aufgabe wurden die Schüler aufgefordert, zunächst den ihnen bekannten und abgebildeten Versuchsablauf der räumlichen BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion zu beschreiben. Im zweiten Teil sollten sie mit Hilfe der Begriffe *Entropie, Struktur, Ordnung, System, 2. Hauptsatz, exotherm, Umgebung, Wärme, Unordnung, strukturbildende Reaktion* erklären, wie sich die Reaktion thermodynamisch verstehen lässt.

Mit dieser Fragen sollte überprüft werden, ob die Schüler die in chemischen Systemen offensichtlich zunehmende Ordnung mit den im vorangegangenen Unterricht eingeführten Begriffen zu beschreiben in der Lage sind. Daran anschließend sollten sie mit Hilfe der vorgegebenen Begriffe ihre Erklärung für die Strukturbildung darlegen, damit

abgeleitet werden kann, ob die Problematik erkannt (benannt) und mittels der eingeführten Begriffe aufgelöst wird.

Die bekannte und abgebildete chemische Reaktion wurde von drei Vierteln der Befragten als Strukturbildende Reaktion benannt und als zunächst im Widerspruch zum 2. Hauptsatz der Thermodynamik stehend erkannt. Zur Lösung des Widerspruchs erkannten knapp 90% die Auswirkung der Systementhalpieänderung auf die Umgebung und bezogen damit die Umgebung in ihre Betrachtung mit ein. Sie stellten heraus, dass die Gesamtentropie, aus der Summe der Systementropie und Umgebungsentropie bestehend, zur Lösung des Problems betrachtet werden muss. Die vorgegebenen Begriffe wurden sachlich korrekt und logisch stringent bezüglich des Themas eingesetzt, woraus sich eindeutig ableiten lässt, dass die Lerngruppe die vorgeesehenen Lernziele erreicht hat.

In der zweiten Frage sollten die Schüler zu der Aussage *„Die Thermodynamik und das biologische Evolutionsprinzip (die Entstehung von Leben) von Charles Darwin scheinen sich völlig konträr gegenüber zu stehen“*, Stellung nehmen.

Durch diese Frage sollte geprüft werden, ob die Schüler den Transfer leisten, die anhand der chemischen Reaktionen erkannten Bedingungen (Gleichgewichtsferne und Gesamtentropiebetrachtung) zur Entstehung von Ordnung auf biologische Systeme zu übertragen.

Lediglich 25% der Befragten vermochten den Transfer nicht zu leisten und lösten den Widerspruch nicht auf. Über 60% der Befragten lösten den Widerspruch eindeutig im Sinne der Zielstellung auf. Teilweise bezogen die Schüler Detailkenntnisse zum biologischen Evolutionsprinzip in die Antwort mit ein. Auch der temporäre Aspekt der Aufrechterhaltung von Strukturen für die Dauer der Energiezufuhr, d.h. die Dauer des Lebens wurde beschrieben. In einer Antwort spiegelt sich auch die Kenntnis über die Notwendigkeit hochwertiger Energie wider, die in Form von chemisch gespeicherter Energie zur Aufrechterhaltung von Leben notwendig ist.

Damit lässt sich auch für das Hauptlernziel – die Auflösung des scheinbaren Widerspruchs zwischen der Thermodynamik und dem biologischen Evolutionsprinzip – konstatieren, dass der vorgestellte Unterrichtsgang seine Vermittlung sicherstellt.

7.4.3 Lehrerbefragung

Die vorangegangenen Überlegungen und Überprüfungen haben gezeigt, wie die Thematik *Strukturbildende Prozesse* aus Sicht der Schüler erschlossen werden kann. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie die Thematik von Lehrern eingeschätzt wird. Hierzu wurde die Möglichkeit genutzt, eine Gruppe von Lehrern im Rahmen einer

Lehrerfortbildung mit der Thematik vertraut zu machen. Es wurden 2 Experimentalvorträge präsentiert und das selbständige Experimentieren mit einigen der in Kap. 4 vorgestellten Versuche ermöglicht. Im Anschluss daran wurde den Lehrern ein Fragebogen, siehe Anhang (A13), vorgelegt, in dem die Meinung zum Thema und zur didaktischen Konzeption erfragt wurde. Die Lehrerfortbildung fand in der Zeit vom 18.9. bis zum 22.9.2000 an der Universität Oldenburg zum Thema „Elektrochemie“ statt. Letzteres stellt sicher, dass es sich bei der Gruppe nicht um voreingenommene Probanden aufgrund einer freiwilligen Wahl zur Fortbildung bzgl. dieses Themas handelt. Die Gruppe bestand aus 11 Lehrerinnen und 12 Lehrern im Alter zwischen 28 und 55 Jahren, die durchweg an Gymnasien in der Sekundarstufe I und II gleichermaßen oder mit dem Schwerpunkt in der Oberstufe unterrichten. Das häufigste Kombinationsfach mit mehr als die Hälfte aller Nennungen war die Biologie, gefolgt von Mathematik, aber auch Sport, Geschichte, Politik und Informatik wurden genannt. Die Herkunft der Teilnehmer war über die gesamte Bundesrepublik verteilt, so dass Vertreter fast aller Bundesländer zugegen waren.

Die Auswertung ergab, dass die Thematik lediglich 35% der Teilnehmer vor der Fortbildung bekannt war, sie aber (nun) von 100% für persönlich interessant gehalten wird. Besonders herausgestellt wurde die Ästhetik der Phänomene, die eine sehr große motivierende Wirkung ausübt. Darüber hinaus stellt die Thematik einen fächerverbindenden Zusammenhang her, der das naturwissenschaftliche Weltbild erweitert.

Die präsentierte Unterrichtskonzeption wurde ausnahmslos als motivierend aufgrund der ästhetischen Experimente mit beeindruckender Wirkung angesehen. Für den Chemieunterricht kann die Thematik damit auch bzgl. des Images *Chemie = Gestank* korrigierend wirken.

Die Anknüpfungspunkte wurden in der Physik, der Biologie und im Alltag (Haushalt) gesehen, so dass die Problematik durchweg als schülerrelevant eingeordnet wurde. Auf die vorgestellte Weise wird die Bedeutung einer unbekannteren thermodynamischen Größe einsichtig, da das Konzept als schlüssig und logisch erachtet wird.

Bestätigt wurden unsere eigenen Erfahrungen von 2 Lehrern, die die Entropie auf ganz ähnliche Weise im Unterricht einführen. Dabei handelt es sich um die einzigen Lehrkräfte, die Erfahrung mit dem Thema im eigenen Chemieunterricht haben. Jeweils eine Lehrkraft hat einzelne Inhalte aus dem Themenbereich der Nichtlinearen Dynamik in anderen Fächern (Informatik, Biologie bzw. Mathematik) behandelt. Diese Tatsache spiegelt die derzeitige Situation der Thematik im bestehenden Curriculum nach den aktuellen Rahmenrichtlinien bzw. Lehrplänen wider. Denn trotz der großen Relevanz, die der Thematik zweifelsfrei zugesprochen wird, sehen die befragten Lehrer in der großen zu behandelnden Stofffülle eine nahezu unüberwindliche Schwierigkeit für die Einbindung strukturbildender Prozesse in den z. Zt. praktizierten Unterricht.

Der Schwierigkeitsgrad der Konzeption wurde mehrheitlich als relativ hoch eingeschätzt, so dass eine Behandlung nach Einschätzung der Lehrer nur im Leistungskurs möglich sein würde. Für einen Grundkurs wurde die Thematik als zu schwer erachtet. Dagegen haben unsere eigenen Erfahrungen aus Projekttagen mit Schülern gezeigt, dass auch mit Schülern der 11. Klasse ein Verständnis der Problematik erarbeitet werden kann, dass auf einem vereinfachten Entropiebegriff (Streben nach Unordnung) basiert.

Aus den Antworten wurde eine Diskrepanz zwischen der allgemeinen Forderung nach fächerübergreifendem Unterricht mit aktuellen Inhalten und der praktischen Umsetzung aus Lehrersicht sehr deutlich. Als Hindernisse auf Seiten der Lehrer wurden längere Vorbereitungszeiten zur eigenen Erarbeitung des Themas und zur Kooperation mit Kollegen angeführt. Dazu kommt das Wahlverhalten der Schüler im Kurssystem als entscheidender Aspekt. Eine fächerübergreifende Behandlung setzt die gleiche Leistungskursbelegung voraus, was in der Regel nicht gewährleistet ist. Auch eine Erschließung gewisser Inhalte aus dem Bereich der Nachbardisziplin für das eigene Fach kann aufgrund persönlicher Präferenzen der Lehrkraft nicht immer vorausgesetzt werden.

Wegen der kleinen Stichprobe kann diese Befragung nicht als repräsentativ bezeichnet werden, aber aus den Meinungsbildern lassen sich doch Trends herauslesen, die sich mit den Erfahrungen zur Resonanz nach Vorträgen über die Thematik an anderen Orten decken.

7.5 Mechanistische Aspekte *Strukturbildender Prozesse*

Die vorgestellte Konzeption ermöglicht eine Behandlung der Thematik strukturbildender Prozesse unter thermodynamischen Gesichtspunkten. Da den Selbstorganisationsphänomenen insbesondere in homogenen Systemen meistens außerordentlich komplizierte Mechanismen zugrunde liegen, erachte ich es als ratsam, auf eine derartige Diskussion im Unterricht zunächst zu verzichten. Auch wenn es teilweise praktiziert wird, halte ich z.B. die Behandlung der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion unter mechanistischen Gesichtspunkten in der Schule für unrealistisch.

Klare didaktische Entscheidung ist somit, die Thematik *Strukturbildende Prozesse* nicht in einer einzigen Unterrichtseinheit abzuhandeln, sondern bezogen auf die Rahmenrichtlinien der gymnasialen Oberstufe nach geeigneten curricularen Anknüpfungspunkten zu suchen, bei denen sich vermittlungswürdige Grundbedingungen der Selbstorganisation erarbeiten lassen.

Eine im Sinne eines Spiralcurriculums sinnvolle Weiterführung dieses Gebietes kann im Rahmen des Themas *Elektrochemie* mit den Oszillationserscheinungen an Metallelektroden erfolgen. Umfangreiches experimentelles Repertoire findet sich bei OETKEN und DUCCI [OETKEN, RÖTTGEN, DUCCI 1997; OETKEN 1998; OETKEN, DUCCI 1998].

Es handelt sich bei den Oszillationserscheinungen in elektrochemischen Systemen i.d.R. um periodisch verlaufende Passivierungs- und Aktivierungsprozesse, die mit nur wenigen einfachen Teilreaktionen beschrieben werden können und den für strukturbildende Prozesse wesentlichen mechanistischen Aspekt der Rückkopplung deutlich werden lassen.

Die schon angesprochene periodische Pickbewegung des Pickypechts als Folge seines speziellen Aufbaus und dem daraus resultierenden Zusammenwirken verschiedener Kräfte findet bei den eigentümlichen Strom- und Potentialschwankungen an Metallelektroden ein elektrochemisches Pendant. Unterrichtliche Erfahrungen haben gezeigt, dass die Schüler die Passivierungsreaktion (Autoinhibition) als den sog. nicht-linearen Reaktionsschritt erkennen und somit das mechanistische Schlüsselkonzept einer Rückkopplung transparent wird. Mit Hilfe einer Analogiebetrachtung lassen sich die thermodynamischen und mechanistischen Entsprechungen zusammenfassen und vertiefen (Tab. 7.2).

„Pickspecht“		Eigenoszillationen an Eisen
Triebkraft:		
$\Delta E_{\text{pot}} < 0$	\leftrightarrow	$\Delta G < 0$
Mechanismen:		
Fallen des Spechts	\leftrightarrow	Eisenauflösung $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ dabei Potentialanstieg (<i>aktiv</i>)
bis zur Verkantung	\leftrightarrow	Deckschichtbildung bei Erreichen des Passivierungspotentials (Autoinhibition) $2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
Schwingen des Spechts nach hinten	\leftrightarrow	Deckschichtaufbau (<i>passiv</i>)
und zurück bis zur Aufhebung der Verkantung	\leftrightarrow	und Deckschichtabbau durch Säure $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ zugleich Absinken des Potentials
Beginn eines neuen Zyklus		
Gleichgewichtszustand:		
$\Delta E_{\text{pot}} = 0$ ist erreicht, wenn der Specht unten angekommen ist.	\leftrightarrow	$\Delta G = 0$, wenn Oxidationsmittel oder Eisen aufgebraucht sind.

Tab. 7.2 Analogiebetrachtung Pickspecht/Eigenoszillationen von Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

Die folgende experimentelle Konzeption für den Bereich der Reaktionskinetik kann zur Erarbeitung Rückkopplungsprinzips heran gezogen werden, entweder als Alternative zur erwähnten elektrochemischen Herangehensweise oder zur wiederholenden Vertiefung [KUNZ, JOHANNSMEYER, OETKEN 2001].

Pulsierende Gasfreisetzungen Beispiel zur Verdeutlichung des Rückkopplungsprinzips in einer Unterrichtseinheit zu Strukturbildenden Prozessen

Wasserstoffperoxid wird schon im Anfangsunterricht häufig zur Erzeugung von Sauerstoff herangezogen. Es ist den Schülern jedoch nicht nur aus dem Chemieunterricht bekannt, sondern oft auch als Bleichmittel oder als Desinfektionsmittel vertraut.

Im weiteren Curriculum tritt im Rahmen energetischer Betrachtungen der Braunstein-katalysierte Wasserstoffperoxid-Zerfall häufig als Beispiel für einen exotherm-exergonischen Reaktionsverlauf sowie zur Diskussion der Wirkungsweise eines Katalysators auf [JANSEN, RALLE, PEPPER 1984, S. 103; MARZZACCO 1999].

Im Themenbereich *Kinetik* kann die Eisen(III)- oder Chromat-katalysierte Wasserstoffperoxid-Zersetzung zur Erarbeitung des Geschwindigkeitsgesetzes 1. Ordnung eingesetzt werden [JANSEN, KREUTZFELDT, KENN 1978].

Der Anknüpfungspunkt für diese Konzeption soll der Themenbereich *Kinetik chemischer Reaktionen* sein. Die Inhalte Reaktionsordnung und Geschwindigkeitsgesetz für Reaktionen 0. bis 2. Ordnung sowie die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur sollten den Schülern bekannt sein.

Daran anschließend wird die Aufgabe gestellt, als Vertiefungsexperiment die Reaktionsordnung der durch salzsaure Kupfer(II)-chlorid-Lösung katalysierten Wasserstoffperoxid-Zersetzung zu bestimmen (siehe Vers. 3.12).

Aufgrund des Vorwissens bzgl. des exothermen Charakters der Wasserstoffperoxid-Zersetzung und der daraus resultierenden Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit, müssen die Schüler auch für die Durchführung bei Raumtemperatur ($\sim 20^\circ\text{C}$) ein Temperierbad einplanen.

Die Auswertung des Gasentwicklungsverlaufes erfolgt nach dem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und liefert für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante den Wert $k = 0,156 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($r = 0,9999$) bei 20°C . In Anbetracht des Wertes für den Korrelationskoeffizienten r können die Schüler die Kinetik mit dem Zeitgesetz 1. Ordnung ausgezeichnet beschreiben.

So lässt sich mit dem gleichen Reaktionsansatz eine Problemsituation erzeugen. Der salzsaure Kupfer(II)-chlorid-katalysierte Wasserstoffperoxid-Zerfall wird ohne Temperierbad und zur Steigerung der Motivation in einem Sektstielglas den Schülern mit der Maßgabe exakter Beobachtung präsentiert (siehe Vers. 3.11; bzw. [KUNZ, JOHANNMEYER, OETKEN 2000]).

Dabei können über einen Zeitraum von mehreren Minuten oszillierende Gasfreisetzungsschübe in der Lösung beobachtet werden, bei denen sich auch die Schaumkrone in Pulsen vergrößert und wieder zusammenfällt. Im weiteren Verlauf nimmt die Frequenz der Oszillation zu und die Temperatur steigt bis zum Siedepunkt der Lösung. Dabei überlagern sich die Gasfreisetzungsschübe, in dem bereits eine erneute Gasfreisetzung einsetzt, bevor die Blasen aus dem vorherigen Schub aufgestiegen sind. Häufig wird dann nur noch eine starke kontinuierliche Gasentwicklung beobachtet. Es entweichen Salzsäuredämpfe und die Gasentwicklung kommt nach dem Verbrauch des Wasserstoffperoxids zum Erliegen.

Nach Versuchsende teilt man den Schülern mit, dass dieses eigentümliche Verhalten in exakt dem gleichen Reaktionsansatz beobachtet wird, der im vorangegangenen Unterricht zur Bestimmung der Kinetik herangezogen wurde. An dieser Stelle gilt es zu betonen, dass es sich bei diesen Phänomenen um eine neue Klasse handelt, die sich deutlich von den gleichförmigen Prozessen der bisher betrachteten Reaktionen unterscheidet. Sie wird bei spiralcurricularer Behandlung der Thematik Strukturbildende Prozesse als zeitliche Strukturbildung von den Schülern klassifiziert werden können.

Ausgerüstet mit dieser Information sollten die Schüler zunächst eine exakte Beschreibung der Beobachtungen vornehmen, die den Versuchsablauf in 3 Phasen gliedert:

- langsame, kontinuierliche Gasentwicklung bei Raumtemperatur und leicht darüber;
- heftigere, pulsierende Gasfreisetzung im Temperaturbereich von $30\text{-}70^\circ\text{C}$;
- stürmische Blasenbildung im Bereich des Siedepunktes.

Daran schließt sich die Phase Hypothesenbildung zur Erklärung an, wobei die Versuchsbedingungen genau analysiert werden müssen.

Aufgrund des leicht beobachtbaren Temperaturverhaltens könnte der Temperatureinfluss in einer ersten Vermutung für das oszillierende Verhalten verantwortlich sein. Das Fehlen eines Temperierbades ist sogleich der augenfälligste Unterschied beim Vergleich der beiden vorgestellten Versuche – Sektglas-Variante und Reaktionskinetikbestimmung. Die Prüfung dieses Parameters kann dann von den Schülern leicht geplant und experimentell in Temperierbädern überprüft werden.

Dazu muss zunächst eine Messmethode entwickelt werden, die eine objektive Beurteilung der Ergebnisse zulässt. Ein sinnvoller Weg ist die Messung der Druckschwankungen über der Reaktionslösung in Abhängigkeit von der Zeit. Die Druckmessung kann, wie in Abb. 3.2 dargestellt, über ein Manometer mit Kapillarsteigrohr erfolgen.

Alternativ können Schüler aber auch die relativen Maxima und Minima bei ihrer visuellen Wahrnehmung in Abhängigkeit von der Zeit notieren und in ein Diagramm eintragen. Dabei werden die auftretenden Intensitätsunterschiede bei der Gasentwicklung zwar unberücksichtigt gelassen, aber die Oszillation wird dennoch sichtbar.

Durch die Prüfung der Temperaturabhängigkeit des Phänomens (siehe Vers. 3.4) finden die Schüler heraus, dass sich die Oszillationen über einen weiten Temperaturbereich beobachten lassen. Dies zeigt ihnen den großen Einfluss der Temperatur ganz deutlich.

Ein weiterer Aspekt, der von den Schülern angeführt werden sollte, ist der Verzicht auf Rührung im Falle der Oszillationen als Unterschied gegenüber der Handhabung beim Kinetikversuch.

Auch die Prüfung, inwieweit Rührung Einfluss auf die Oszillation nimmt, kann ebenfalls sehr leicht geplant und durchgeführt werden. Die Temperatur muss so gewählt werden, dass eine Oszillation ohne Rührung auftritt. Erst dadurch ist eine Aussage über den Einfluss der Rührung möglich.

Bei der Untersuchung zum Einfluss von Rührung (siehe Vers. 3.8) stoßen die Schüler auf die ganz wesentliche Einflussgröße. Bei mäßiger Rührung lassen sich regelmäßigeren Oszillationen beobachten als ohne Rührung. Sehr heftige künstliche Konvektion führt dagegen zur Verhinderung von Pulsationen.

Die experimentelle Prüfung von Temperatur- und Rühreinfluss kann natürlich, je nach Vorschlag auch kombiniert, arbeitsteilig oder in umgekehrter Reihenfolge geschehen.

Zu diesem Zeitpunkt können von den Schülern eventuell weitere Experimente zur Klärung des Mechanismus vorgeschlagen und erarbeitet werden. Beispielsweise ließe

sich der Einfluss der Gefäßgeometrie und der Füllstandshöhe im Gefäß überprüfen (siehe Vers. 3.10). Dies ist aber an dieser Stelle nicht zwingend notwendig.

Vielmehr kann man nun in eine Phase der Spekulationen über den Mechanismus eintreten, die die Erarbeitung der Übersättigung der Lösung mit Sauerstoff zum Ziel hat. Dabei sollte ein übersättigtes wässriges System, z.B. Mineralwasser oder Sekt, mit der Erkenntnis, dass dort nach dem Öffnen eine kontinuierliche Blasenfreisetzung zumeist am Glasrand abläuft und somit die Übersättigung abbaut, besprochen werden. Die Schüler werden damit in die Lage versetzt, im Analogieschluss das „pulsierende Sektglas“ als übersättigtes System zu identifizieren. Der wesentliche Unterschied gegenüber Mineralwasser besteht darin, dass durch die chemische Reaktion ständig physikalisch gelöster Sauerstoff beim Wasserstoffperoxid-Zerfall nachgebildet wird.

Die didaktisch reduzierte Erklärung des Mechanismus könnte, eventuell auch von Schülern, folgendermaßen formuliert werden:

Die chemische Wasserstoffperoxid-Zerfallsreaktion (durch Kupfer(II)-chlorid-Katalyse) bildet Sauerstoff, der zunächst gelöst ist. Die Konzentration des gelösten Sauerstoffs steigt an, bis eine bestimmte Grenzkonzentration erreicht ist und die Blasenbildung einsetzt. Dabei nehmen die Blasen auf ihrem Weg durch die Lösung gelösten Sauerstoff auf und setzen ihn beim Gelangen an die Flüssigkeitsoberfläche frei. Dies bedingt, dass die Grenzkonzentration zur Blasenbildung wieder unterschritten wird, und sich die Blasenbildung abschwächt. Danach kann durch die fortlaufende Zerfallsreaktion die Sauerstoffkonzentration wieder ansteigen und ein neuer Zyklus beginnen.

Zu beachten ist, dass die Oberfläche der aufsteigenden Sauerstoffblasen mit dem Radius zum Quadrat, also nicht linear, anwächst. Somit können immer mehr Moleküle pro Zeit in die Blase übertreten, solange die Blase noch nicht aus der Lösung entwichen ist. Dadurch wird erreicht, dass die Sauerstoffkonzentration in der Lösung schneller abnimmt, als der Zerfallsmechanismus für Nachschub sorgt.

Der entscheidende Schritt in diesem Mechanismus ist somit der, dass aus dem Wachstum der massiv entstandenen Blasen eine Konzentrationsherabsetzung folgt, die eine neue Blasenbildung vorübergehend verhindert. Als Hilfe zur visuellen Verdeutlichung der Erklärung kann das Schema in Abb. 7.5 herangezogen werden.

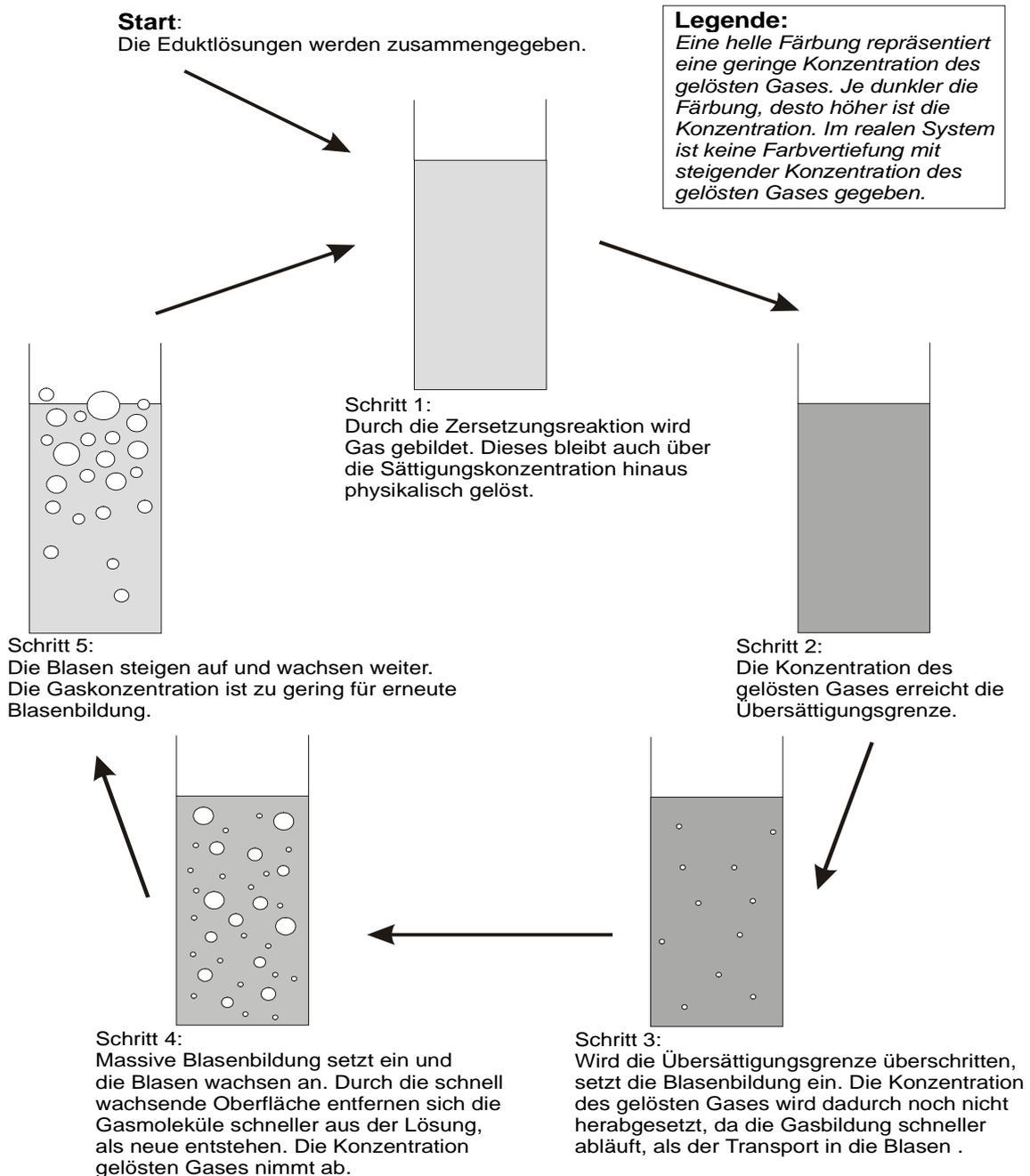


Abb. 7.5: Vereinfachte schematische Darstellung des Mechanismus

Deutlich herausgestellt werden soll an dieser Stelle das Rückkopplungsprinzip, das unter ganz bestimmten Bedingungen (Konzentrationen, Rührung, Temperatur) für die pulsierende Gasfreisetzung verantwortlich ist.

Die Beobachtungen bei Versuchen zum Einfluss von Rührung stützen die oben vorgestellten mechanistischen Überlegungen, denn starke Rührung verhindert eine Übersättigung der Lösung.

Mittlere Rührgeschwindigkeiten führen zu absolut homogenen Lösungen und dies zu konzertierten Blasenbildungen, die im ungerührten System durch statistische Fluktua-

tionen an dem ein oder anderen Ort in der Lösung früher einsetzen als an anderen und so zu einer unregelmäßigeren Charakteristik führen.

Oszillationen sind bei langsamer Rührung schlecht zu beobachten, weil der Rührkern eine zusätzliche, heterogene Blasenkeimfläche darstellt und dadurch das Rauschen noch verstärkt.

Zur Vertiefung können noch weitere Untersuchungskriterien, wie die Gefäßgeometrie und die Füllstandshöhe (siehe Vers. 3.10), vorgestellt werden.

Diese Ergebnisse lassen sich im Rahmen der vorgestellten Theorie gut interpretieren denn aufsteigende Blasen legen bei größerer Füllhöhe einen längeren Weg durch die Lösung zurück. So erfolgt eine stärkere Konzentrationsherabsetzung des gelösten Gases durch Diffusion in die Blasen hinein, denn die Blasen können über einen längeren Zeitraum in der Lösung wachsen.

Im Falle des Sektglases ist der Durchmesser zwar relativ klein, aber dafür ist die Füllhöhe sehr groß.

Im Rahmen dieses Konzeptvorschlages soll die mechanistische Grundbedingung Rückkopplung mit den Schülern experimentell erarbeitet werden. Da die Oszillationen nur in einem beschränkten Zeitfenster des Reaktionsablaufes beobachtbar sind, können die Schüler auch die notwendige Bedingung der Gleichgewichtsferne erkennen. Das Phänomen ist im Gleichgewichtszustand nicht beobachtbar, wodurch eine weitere Analogie zum Lebendigen gezogen werden kann.

Da es sich bei diesem Mechanismus um einen physiko-chemischen handelt, ist auch eine fächerverbindende Betrachtung des Phänomens möglich. Dazu kann das bekannte Phänomen auf- und absteigender Rosinen bzw. Erdnüsse in Mineralwasser genutzt werden. Hierbei kann die Analogiebetrachtung wiederholende Funktion haben und das Verständnis für Rückkopplungen auf ein weiteres Beispiel bezogen vertieft werden.

7.6 Didaktische Überlegungen zur Integration chaostheoretischer Inhalte in den Chemieunterricht

Seit Mitte des 20. Jahrhunderts trägt die Chaostheorie nachdrücklich zum Wandel des naturwissenschaftlichen Weltbildes bei, wobei die *alltägliche* Anschauung häufig noch von klassischen kausal-mechanischen Denkweise bestimmt wird. Die Thematisierung von *Chaos* im Schulunterricht ermöglicht somit, das neue Naturverständnis näher zu bringen. Nach EULER hat bisher aber vorwiegend die *beschränkte Vorhersagbarkeit* chaotischer Systeme in den Physikunterricht Eingang gefunden, also eher der destruktive Teilaspekt, der mit der klassischen NEWTONSchen Denkweise bricht, während die konstruktiven Fortschritte für das Verständnis und die Modellierung komplexer Phänomene vernachlässigt werden [EULER 1998]. Aber gerade das Auflösen Komplexität durch die Chaostheorie macht die verborgenen und teilweise doch einfache Ordnungsprinzipien und Bildungsgesetze sichtbar. Es ist wichtig zu berücksichtigen, dass die Chaosforschung noch relativ jung und nicht abgeschlossen ist [KOMOREK et al. 1998]. Mit diesem Aktualitätsbezug ist die Möglichkeit für einen modernen naturwissenschaftlichen Unterricht gegeben, wenn man bedenkt, dass

„im allgemeinen ... zwischen wichtigen Entdeckungen in den Naturwissenschaften und ihrer schulischen Umsetzung ein zeitlicher Abstand von weit mehr als einer Generation“ [EULER 1998]

liegt. Die Schüler erleben so die Entstehungsgeschichte eines neuen Wissenschaftszweiges mit und erkennen, dass die Naturwissenschaft kein „fertiges“ Wissensgebäude ist.

Für die Durchführung einer Unterrichtseinheit zum Thema *Chaostheorie* ist (minimal) ein fächerverbindendes Arbeiten mit der Mathematik notwendig. Dabei sollten etwa parallel die Grundideen, z.B. anhand der logistischen Funktion, eingeführt werden. In der Mathematik sind entsprechende Unterrichtseinheiten bereits ausgearbeitet und mit großem Erfolg durchgeführt worden [KIND 1997; REINARTZ 1996].

Zum Abschluss einer Unterrichtsreihe zur Chaostheorie sollte möglichst ein Transfer des Erlernten auf andere nichtlineare Dynamiken erfolgen, wobei deutlich werden muss, dass die Sensitivität auch eine Eigenschaft global bedeutender Systeme, wie z.B. von Öko- und Klimasystemen, ist. Auf Eingriffe reagieren diese Systeme unvorhersagbar, in weiten Teilen stabil aber ab bestimmten Punkten irreversibel.

Das Thema weist somit neben der großen fachlichen Bedeutung eine hohe Gesellschaftsrelevanz auf.

Einfache Versuche, um die wesentlichen Eigenschaften chaotischer Systeme aufzuzeigen, sind z.B. die anodische Belastung von Nickel in Schwefelsäure oder die chaoti-

schen Eigenoszillationen von Eisen unter geeigneten Versuchbedingungen [OETKEN, DUCCI 2000]. Dadurch werden Schülern Phänomene geboten, die entdeckendes Lernen, systematisches Probieren und Hypothesenbildung zulassen.

Damit sollen die bedeutenden Erkenntnisse vermittelt werden:

- *chaotisches Verhalten ist determiniert;*
- *Unvorhersagbarkeit trotz Determinismus;*
- *die minimale Änderung von Parametern kann einen qualitativ unterschiedlichen Systemverlauf zur Folge haben (Parametersensitivität);*
- *der Übergang von der Ordnung in das Chaos erfolgt über Periodenverdopplung;*

Neben dem erwähnten Zugang zum Chaos über elektrochemische Versuche kann man auch das reichhaltige Verhaltensrepertoire der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion ausnutzen. Diese weist je nach Versuchsführung periodisch oszillierenden Farbumschlag oder die Ausbildung raum-zeitlicher Wellenausbreitung (siehe *BZ-Film.avi*) auf. Darüber hinaus ist es, wie in Kap. 5 beschrieben, möglich, im *batch*-Verfahren aperiodische Oszillationen zu beobachten. Nachteilig für den schulischen Einsatz ist die sehr lange Versuchsdauer, so dass ein Einsatz im Regelunterricht kaum möglich erscheint. Denkbar ist daher aber eine Bearbeitung der Versuche vorwiegend im Rahmen von z.B. Projekttagen oder Facharbeiten. Dennoch erweitern die Ansätze das experimentelle Repertoire chemischer Beispiele für chaotisches Verhalten in realen Systemen, wodurch eine fächerverbindende Behandlung des Themas Chaos in Zusammenarbeit mit dem Mathematikunterricht möglich wird. Die schulrelevanten Analysemethoden (Attraktor-Rekonstruktion und return maps) können dort zunächst erarbeitet und dann am Beispiel der BZ-Reaktion angewandt werden. Denn die experimentelle Bearbeitung erfordert keine speziellen Fähigkeiten und verlangt lediglich den Einsatz geeigneter computerunterstützter Messwerterfassung.

7.7 Didaktische Überlegungen zur Integration von Inhalten der fraktalen Geometrie in den Chemieunterricht

„Mit den Fraktalen hat sich ein neuer Zweig der Geometrie entwickelt. Ein Zweig, den wir hegen und pflegen sollten. Hier verbindet sich klassische Geometrie mit moderneren Gedanken und es bietet sich die Möglichkeit des Computereinsatzes.

All diese Dinge üben vor allem auf junge Menschen eine erstaunliche Faszination aus. Nützen wir sie! Noch mehr! Die fraktale Geometrie bietet ein Feld für eigenes Tun, für Forschung im Kleinen.“

ZEITLER und PAGON

[ZEITLER, PAGON 2000, S. 2]

Die für die Chaostheorie dargelegte Bedeutung und Relevanz der Thematik für die Wissenschaft und Gesellschaft gilt auch für die *fraktale Geometrie* uneingeschränkt, nicht zuletzt aufgrund der engen Verwandtschaft beider Gebiete (siehe dazu auch Kap. 6).

In der Öffentlichkeit stoßen Chaos und Fraktale bereits auf großes Interesse und Faszination. Die Popularität von Fraktalen geht sicherlich auf den ästhetischen Reiz der Mischung aus Regelmäßigkeit und Komplexität zurück [KOMOREK et al. 1998]. Hierzu tragen insbesondere Computerprogramme bei, die eine Vielfalt faszinierender Fraktale generieren können, wobei die zugrundeliegenden mathematischen Algorithmen häufig in den „unsichtbaren“ Hintergrund treten.

Die Physik-Didaktik arbeitet das Gebiet der Fraktale für den Physikunterricht z. T. im Bezug auf Mathematik-Unterricht sehr intensiv auf, siehe dazu [KOMOREK, DUIT, SCHNEGELBERGER 1998].

In chemiedidaktischen Veröffentlichungen und in einigen Schulbüchern finden sich Versuchsbeschreibungen für die elektrolytische Abscheidung von Metallbäumen [z.B. ROESKY, MÖCKEL 1996; EISNER et al. 1986], wobei sie dort in der Regel als „Showeffekte“ zum Einsatz kommen und nicht konzeptionell zur Erarbeitung des Fraktal-Begriffs dienen.

Die experimentelle Behandlung im Chemieunterricht ist im Falle der fraktalen Geometrie sogar deutlich leichter als bei der Chaos-Theorie gegeben. Denn schon mit einfachen Versuchen zur Zementation (siehe Kap. 6.4) lassen sich (ressourcenschonend) ästhetisch motivierend fraktale Metallbäume unter dem Mikroskop erzeugen.

Die grundsätzliche Reaktionsbereitschaft, die durch das Ordnungsprinzip Spannungs- oder Redoxreihe ausgedrückt wird, kann durch eine solche experimentelle Herangehensweise ebenfalls, wenn nicht gar nachhaltiger vermittelt werden.

Die in Kap. 6 beschriebenen Versuche zur Zementation zeichnen sich durch ihre einfache Durchführung im Vergleich zu elektrolytisch abgeschiedenen Metallbäumen aus, da gänzlich auf einen äußeren Stromkreis verzichtet werden kann.

Es ist festgestellt worden, dass die Zementation von Silber, Kupfer, Blei und Zinn mit Zink am einfachsten verläuft. Dabei sind z.T. Nebenreaktionen zu beachten, denn bei manchen Kombinationen aus Metallsalz-Lösung und Metall wird die thermodynamisch zu erwartende Abscheidung einer „Metallhecke“ behindert (siehe dazu Kap. 6). Die Tabelle 7.3 gibt hierüber einen Überblick.

	Metalle							
	Mg	Al	Zn	Fe	Sn	Pb	Cu	Ag
AgNO₃, c = 0,5 mol/L	+	-	+	+	(+)	+	+	
CuCl₂, c = 0,5 mol/L	(-)	(+)	+	+	+	-		
PbCl₂, c = ca. 0,035 mol/L	+	+	+	-	-			
SnCl₂, c = ca. 0,5 mol/L	(+)	+	+	-				
ZnCl₂, c = 0,5 mol/L	(-)	-						

- + Abscheidung einer intakten „Metallhecke“ möglich
- (+) Abscheidung einer „Metallhecke“ möglich, aber durch Nebenreaktionen beeinträchtigt
- Abscheidung einer „Metallhecke“ nicht möglich
- (-) Abscheidung einer „Metallhecke“ nicht möglich, aber Zementation erkennbar
- Zementation thermodynamisch nicht möglich

Tab. 7.3: Abscheidung von „Metallhecken“ durch Zementation der Metalle aus ihren Salz-Lösungen durch unterschiedliche Metalle

In diesem Zusammenhang ist vor allem zu beachten, dass unter den Versuchsbedingungen das freie Korrosionspotential des Metalls und nicht sein Standard-Elektrodenpotential die relevante Größe ist, die darüber entscheidet, ob eine Zementation stattfinden kann.

Für die Schüler sind die strukturellen Unterschiede zwischen verschiedenen Bäumen ganz offensichtlich. Obwohl es sich grundsätzlich in jedem Fall um die Abscheidung von Metall-Kationen handelt, unterscheiden sich die Strukturen von Metall zu Metall bzgl. Verzweigungsgrad, -form und -winkel.

An dieser Stelle kann eine Betrachtung im Lichte der Fraktal-Theorie erfolgen, ggf. schon in der Sekundarstufe I oder im Rahmen eines Spiralcurriculums in der Elektrochemie. Als Gemeinsamkeit aller Metallbäume bleibt festzuhalten, dass die Verzweigungsstrukturen auf verschiedenen Vergrößerungsstufen immer wieder auftreten. Es

liegen immer wieder die gleichen Grundelemente vor, so dass die wesentliche Eigenschaft von Fraktalen, die Selbstähnlichkeit (siehe Kap. 6.2), an diesem natürlichen Fraktal gezeigt werden kann.

An dieser Stelle wäre die zeitgleiche Bearbeitung der Thematik im Mathematik-Unterricht einzufordern, damit die Begriffe den Schülern auch aus theoretischer Sicht vermittelt werden und z.B. auch die Endlichkeit bzw. Unendlichkeit der Eigenschaft Selbstähnlichkeit diskutiert werden kann.

Anhand des filigranen Bleibaumes kann man bei einer schrittweisen Ausschnittsvergrößerung über mehrere Größenordnungen das rechtwinklige, nadelbaum-ähnliche Muster sehr gut erkennen. Doch diese Vergrößerung hat seine Grenzen, so dass die Selbstähnlichkeit im Falle natürlicher Fraktale endlich ist.

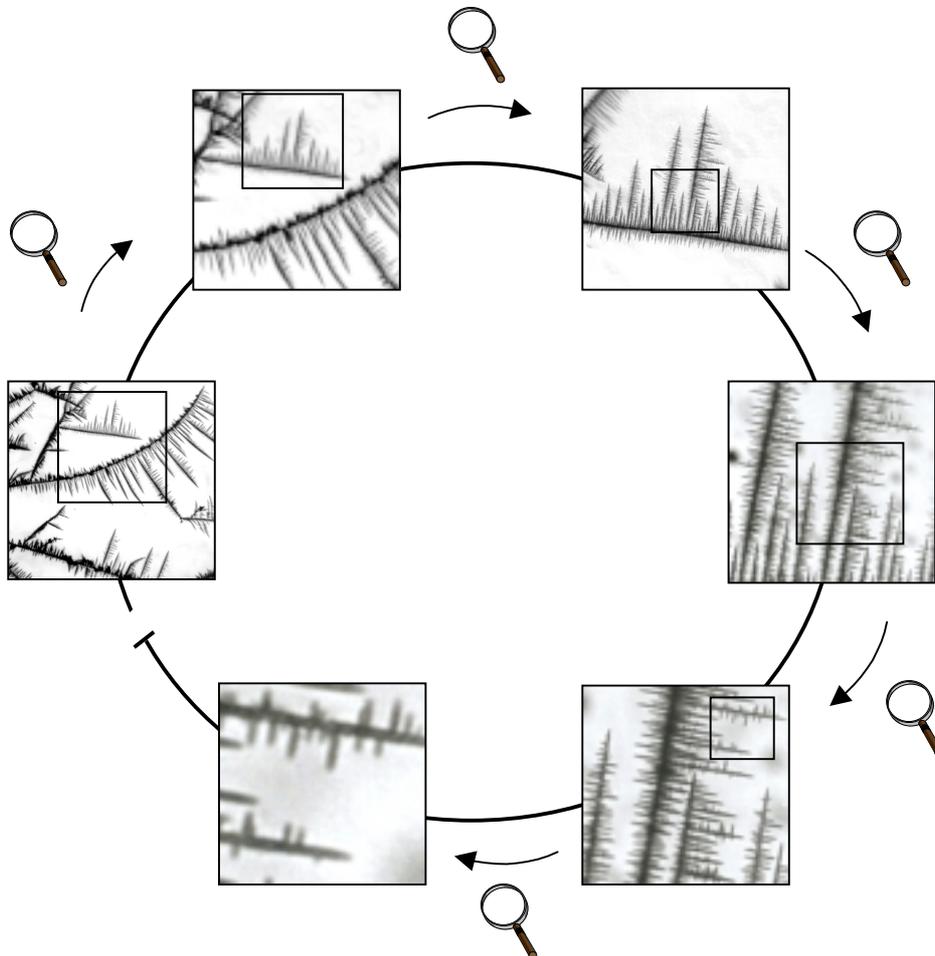


Abb. 7.6: Prinzip der Selbstähnlichkeit am Beispiel der Bleibäume

Naturgemäß kann von den fraktalen Metallabscheidungen auch die entsprechende Dimension ermittelt werden, sofern die Grundlagen im Mathematik-Unterricht gelegt werden.

Für die beschriebenen Metallbäume wurde die fraktale Boxdimension mit Hilfe der Box-counting-Methode bestimmt. Sie kann als eine Art Maß für die Flächenhaftigkeit der Strukturen interpretiert werden.

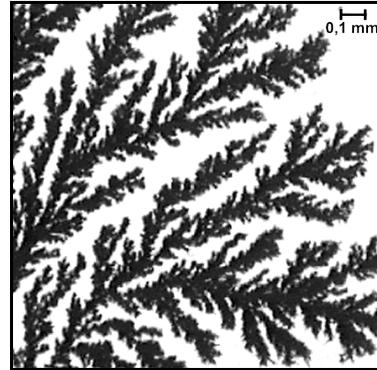
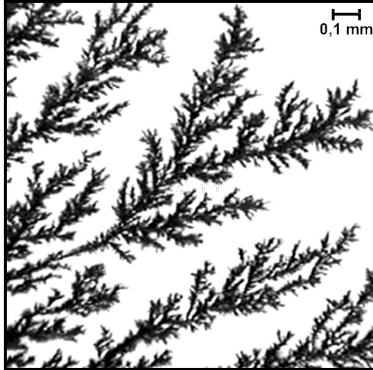


Abb. 7.7: Der Silberbaum $D_B = 1,73$ ($\sigma = 0,002$) Abb. 7.8: Der Kupferbaum $D_B = 1,81$ ($\sigma = 0,002$)

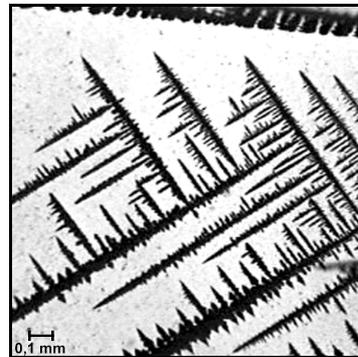
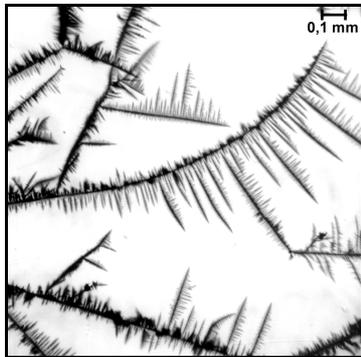


Abb. 7.9: Der Bleibaum $D_B = 1,56$ ($\sigma = 0,001$) Abb. 7.10: Der Zinnbaum $D_B = 1,69$ ($\sigma = 0,003$)

Der intuitive Eindruck wird dabei quantitativ bestätigt, so z.B., dass der Kupferbaum dichter wächst als der Silberbaum oder dass der Bleibaum die geringste Flächenbedeckung hat. Zugleich wird aber auch deutlich, dass die fraktale Dimension nicht dafür geeignet ist, verschiedene Strukturformen zu differenzieren. So haben der Silberbaum und der Zinnbaum trotz deutlicher Strukturunterschiede einen ähnlichen Wert in der fraktalen Dimension. An diesen Systemen wird evident, dass

*„... das Auge als „Meßinstrument“ der menschlichen Wahrnehmung (...)
hier eine Renaissance“ [NORDMEIER 1998]*

erlebt. Das menschliche Gehirn ermöglicht eine intuitive Erfassung des *Gattungsmäßigen von Strukturen*, für das kein *objektives* Messinstrument existiert.

Auch der Begriff der fraktalen Dimension kann somit am Beispiel der Metallbäume grundsätzlich thematisiert werden. Für eine praktische Bestimmung der Dimension, z.B. mit Hilfe der Box-Counting-Methode, werden allerdings digitalisierte Fotoaufnahmen gebraucht. Auch hier ergibt sich eine Gelegenheit für einen interdisziplinären

Unterricht, da die Analyse der digitalen Daten z.B. in Zusammenarbeit mit dem Fach Informatik vorgenommen werden könnte.

Die vorgestellten Metallabscheidungen durch Zementationsreaktionen können für den Chemieunterricht didaktisch reduziert, also ohne Beachtung der atomaren Abscheidungs Vorgänge, in erster Näherung mit dem Modell des diffusionskontrollierten Wachstums (*diffusion-limited-aggregation* - DLA) erklärt werden, bei dem die Diffusion der dominierende Transportprozess ist (vgl. Kap. 6.5).

Mit diesen Simulationen wird deutlich, wie verschiedene Abscheidungsmodalitäten die Struktureigenschaften beeinflussen. Das komplementäre Zusammenwirken von Versuchsergebnissen und Modellbildungen ist ein wesentliches methodisches Merkmal naturwissenschaftlicher Theoriebildung, das hier exemplarisch im Unterricht vermittelt werden kann. Dagegen bleibt der Zufallsgenerator, der die Bewegung der DLA-Teilchen und dadurch die Strukturbildung bestimmt, gewissermaßen „unsichtbar“.

Dieser Nachteil der Computersimulationen soll durch den Handlungsprozess bei dem im Folgenden beschriebenen Brettspiel wettgemacht werden.

Denn Interviews mit Schülern eines 12. Gymnasialjahrgangs ergaben, dass viele Schwierigkeiten damit haben, die Rolle des Zufalls bei der Strukturbildung zu verstehen [BÜCKER 1998]. Die im folgenden beschriebene Variante der DLA-Simulation als Brettspiel (Spielanleitung siehe Anhang IV A14) soll das Verständnis für den Einfluss des Zufalls fördern. Bei diesem Spiel versucht jeder Mitspieler seine anfänglich gleichmäßig verteilten Spielfiguren möglichst schnell an einen zentralen Keim anzulagern. Die Bewegungsrichtung der Spielfiguren wird gewürfelt und ist somit zufällig. Gegen Ende des Spiels bilden die angelagerten Spielfiguren eine zerklüftete, baumähnliche Struktur (Abb. 7.11(b)). Während des Spiels wird für jeden Spieler deutlich, dass seine Spielzüge vom Zufall (Würfel) diktiert werden, und dass dadurch die Strukturbildung beeinflusst wird.

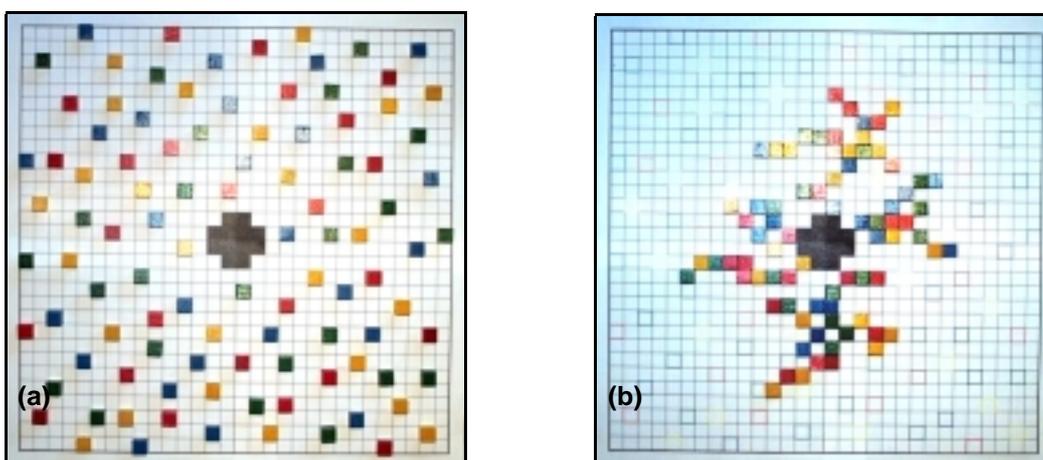


Abbildung 7.11: DLA-Brettspiel zur Simulation des fraktalen Wachstums (a) zu Beginn des Spiels (b) am Ende des Spiels. Spieldauer 30 – 40 min, siehe auch Film: *DLA-Brettspiel-1.m1v*

Mit dem vorgestellten Spiel soll die Strukturbildung bei der Abscheidung von Metallen aus ihren Lösungen simuliert werden.

Hierfür ist die Frage nach dem „Gewinner“ des Spiels ohne Bedeutung und dient lediglich als Motivation. Von Interesse ist stattdessen die von den abgelagerten Spielfiguren gebildete Struktur (Abb. 7.11(b)). Es wird deutlich, dass in jedem Fall ein zerklüftetes, verzweigtes Gebilde entsteht. Die Ursachen hierfür liegen nur in der Gesetzmäßigkeit (Spielregeln) für die Bewegung und die Ablagerung der Spielfiguren.

Im Rahmen des Schulunterrichts ist es sinnvoll, das Spiel parallel mit identischen Startbedingungen in mehreren Gruppen durchzuführen. Unter der Annahme, dass eine möglicherweise unterschiedliche Spielstrategie verschiedener Spieler/Teams vernachlässigbar ist, ergeben sich dann abweichende Endstrukturen allein aus der Summe der zufällig gewürfelten Laufrichtungen. Es fällt auf, dass prinzipielle Eigenschaften (verzweigt, unregelmäßig zerklüftet) bei allen Spielgruppen gleich sind, die individuelle Ausgestaltung der Struktur aber zufällig ist.

Ein Vergleich der abgelagerten Spielfigur-Strukturen mit den abgeschiedenen Metallbäumen und berechneten DLA-Computersimulationen zeigt offensichtliche Analogien. Dabei haben die Spielfigur-Strukturen die im Vergleich deutlich geringste Teilchenzahl mit der schwächsten Auflösung. Daher ist die Selbstähnlichkeit hier nur ansatzweise erkennbar.

Dagegen sind die Rolle des Zufalls und die Selbstverstärkung bestehender Unregelmäßigkeiten bei dem Spiel gut nachvollziehbar und können aufgrund der Analogien auf die Abscheidung von Metallen übertragen werden. Es ist erkennbar, dass bei einer Fortführung des Spiels mit einer höheren Anzahl an Spielfiguren letztlich auch selbstähnliche, großflächige Baumstrukturen entstehen müssen.

Entgegen der ungerichteten Bewegung der diffundierenden Metall-Ionen bewegen sich die Spielfiguren des Spiels in der Regel zum Keim gerichtet. Bei dem Vergleich mit der elektrolytischen Abscheidung kann eine Analogie zum gerichteten elektrischen Feld gezogen werden. Ein Vergleich mit der Zementation ist zunächst nicht unproblematisch, weil dort keine Bewegungsrichtung bevorzugt ist. Es sollte möglichst zusätzlich eine DLA-Computersimulation herangezogen werden, bei der die völlig ziellose Bewegung der Teilchen zu beobachten ist. Dabei zeigt sich aber, dass auch die gerichtete Brettspiel-Variante eine gute Näherung für die fraktale Strukturbildung liefert.

Der schon in vielen Bundesländern in den Mathematikunterricht eingegangene Inhalt kann so durch einfache ästhetische Experimente mit „Leben“ erfüllt werden. Die Behandlung der Thematik in der Mathematik zeigt, dass sie bereits in der Sekundarstufe I durchführbar, wobei ein tieferes Verständnis der zugrunde liegenden Prinzipien sicherlich erst in der Sekundarstufe II erlangt werden kann.

8. ZUSAMMENFASSUNG

„Science has no final formulation. And it is moving away from a static geometrical picture towards a description in which evolution and history play essential roles. For this new description of nature, thermodynamics is basic.“

KONDEPUDI, PRIGOGINE

[KONDEPUDI, PRIGOGINE 1998, S. XVII]

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem Thema *Strukturbildende Prozesse* unter zweierlei Gesichtspunkten. Ein Ziel hat darin bestanden, eine *Konzeption zur Integration* der Thematik in einen zeitgemäßen Chemieunterricht zu entwickeln. Zum anderen sind zu den verschiedenen Aspekten *Strukturbildender Prozesse* neue Experimente entwickelt oder bekannte Versuche so optimiert worden, dass ein schulischer Zugang auf experimenteller Basis erfolgen kann.

Nach der Darstellung der historischen Entwicklung und den wichtigsten theoretischen Erkenntnissen ist im Bereich der zeitlichen Musterbildung das Phänomen der oszillierenden Gasentwicklung untersucht worden.

Dabei sind für eine Reihe von Wasserstoffperoxid-zersetzenden Katalysatoren erstmals Bedingungen ausfindig gemacht worden, die eine pulsierende Sauerstofffreisetzung aus homogener Lösung zeigen. Es handelt sich bei den Katalysatoren um Salzsäure und Salpetersäure sowie verschiedene Kupfer(II)-Salze in saurer Lösung. Eine Übersicht gibt Tab. 8.1.

Säure:	HClO ₄	HNO ₃	HCl
ohne Cu ²⁺ -Ionen:	keine Oszillation	70 °C	60 °C
mit Cu ²⁺ -Ionen:	85 °C	50 °C	45 °C

Tab. 8.1: Übersicht über die optimalen Temperaturbereiche bei unterschiedlichen Katalysatoren zur Wasserstoffperoxid-Zersetzung

Aufgrund der Tatsache, dass sich Wasserstoffperoxid ohne Zusätze bzw. in Gegenwart von Perchlorsäure oder Schwefelsäure selbst bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt kaum zersetzt, kann das Phänomen der oszillierenden Sauerstofffreisetzung bei den genannten Katalysatoren nicht nur auf einen thermischen Zerfallseffekt zurückzuführen sein. Vielmehr zeigen die unterschiedlichen Temperaturen, bei denen optimale Oszillationsbereiche (unter vergleichbaren Bedingungen) vorliegen, dass die eingesetzten Katalysatoren verschiedene Zerfallsgeschwindigkeiten bei gleichen Temperaturen bewirken, wodurch auf eine unterschiedliche katalytische Aktivität zu schließen ist. Das Phänomen der oszillierenden Sauerstoffentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall

kann in Anlehnung an die Theorie von SMITH, NOYES und BOWERS zur Erklärung der Oszillation bei der MORGAN-Reaktion [SMITH, NOYES, BOWERS 1983], wie folgt gedeutet werden:

Die eingesetzten Katalysatoren führen zur chemischen Zerfallsreaktion von Wasserstoffperoxid. Der dabei gebildete Sauerstoff liegt zunächst gelöst vor, wobei die Konzentration des gelösten Sauerstoffs bis zu einer bestimmten Grenzkonzentration ansteigt. An dieser (Übersättigungs)-Grenze setzt die Blasenbildung ein. Aufsteigende Blasen nehmen auf ihrem Weg durch die Lösung den gelösten Sauerstoff auf und setzen ihn an der Flüssigkeitsoberfläche frei. Dadurch wird die Grenzkonzentration zur Blasenbildung wieder unterschritten, die Blasenbildung schwächt sich ab. Danach kann durch die fortlaufende Zerfallsreaktion die Sauerstoffkonzentration wieder ansteigen, ein neuer Zyklus beginnt. Entscheidend ist hierbei, dass die Oberfläche der aufsteigenden Sauerstoffblasen nichtlinear anwächst. Dadurch können immer mehr Moleküle pro Zeit in die Blase übertreten, solange die Blase noch nicht aus der Lösung entwichen ist. So wird erreicht, dass die Sauerstoffkonzentration in der Lösung schneller abnimmt als der Zerfallsmechanismus für Nachschub sorgt.

Der entscheidende Schritt in diesem Mechanismus ist der, dass aus dem Wachstum der zahlreich entstandenen Blasen eine Konzentrationsherabsetzung folgt, die eine neue Blasenbildung vorübergehend verhindert. Die Beobachtungen aus Versuchen zum Einfluss von Rührung stützen die mechanistischen Überlegungen, denn starke Rührung oder Ultraschall verhindern eine Übersättigung der Lösung, gleichzeitig wird auch keine Oszillation sichtbar.

Untersuchungen bei unterschiedlicher Gefäßbreite und Füllhöhe zeigen, dass immer dann die Oszillationen durch große Amplituden ausgezeichnet sind, wenn die Füllhöhe im Verhältnis zur Gefäßbreite recht groß ist. Dies lässt sich im Sinne der Theorie so einordnen, dass durch die zunehmende Füllhöhe von den aufsteigenden Blasen ein längerer Weg durch die Lösung zurückgelegt werden muss. Es erfolgt demnach eine stärkere Konzentrationsherabsetzung des gelösten Gases durch Diffusion der Moleküle in die Blasen hinein, da die Blasen einerseits über einen größeren Zeitraum in der Lösung wachsen können und andererseits eine größere Blasenanzahl pro Fläche durch die Oberfläche tritt.

Es sind Konzentrationsbedingungen gefunden worden, bei denen der Wasserstoffperoxid-Zerfall in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung in einem Sektstielglas *bei Raumtemperatur beginnend* pulsierend verläuft. Für den motivierenden Einsatz dieses faszinierenden Phänomens im Unterricht steht folglich eine Variante zur Verfügung, die ohne Temperierbad den optimalen Bereich pulsierender Gasfreisetzung erreicht.

Des Weiteren haben Versuche mit Natronlauge und Kaliumiodid-Lösung als Katalysator des Wasserstoffperoxid-Zerfalls ebenfalls zu oszillierender Gasentwicklung geführt. Die Prüfung der Parameter Rührung, Geometrie und Füllhöhe liefern qualitativ die gleichen Ergebnisse wie sie für die o.g. Reaktionen beschrieben sind. Nicht zuletzt dadurch kann die vorgestellte Theorie als Erklärung für das beschriebene pulsierende Gasfreisetzungsverhalten beim Wasserstoffperoxid-Zerfall untermauert werden.

Ein weiterer zentraler Aspekt dieser Arbeit ist die systematische Suche nach *räumlichen Strukturbildungen* gewesen, um ein experimentelles Repertoire bereitzustellen. Dabei sind mehrere neue faszinierende Experimente mit räumlicher bzw. raumzeitlicher Musterbildung entdeckt worden, die experimentell leicht handhabbar und somit vorteilhaft für den Schuleinsatz sind.

Es handelt sich um Redox- bzw. Säure-Base-Reaktionen von Indikatoren mit einem zunächst gasförmigen Reaktionspartner an der Phasengrenze Gas-Flüssigkeit. Die entstehenden Muster in den *wässrigen Systemen* weisen als strukturelle Merkmale schlierenartige Muster ohne merkliche Bewegung auf, siehe Abb. 8.1.



Abb. 8.1: Dissipative Strukturbildungen von *Neutralrot*-Lösung an Luft (links) und von *Mischindikator*-Lösung in Kohlenstoffdioxidatmosphäre (rechts)

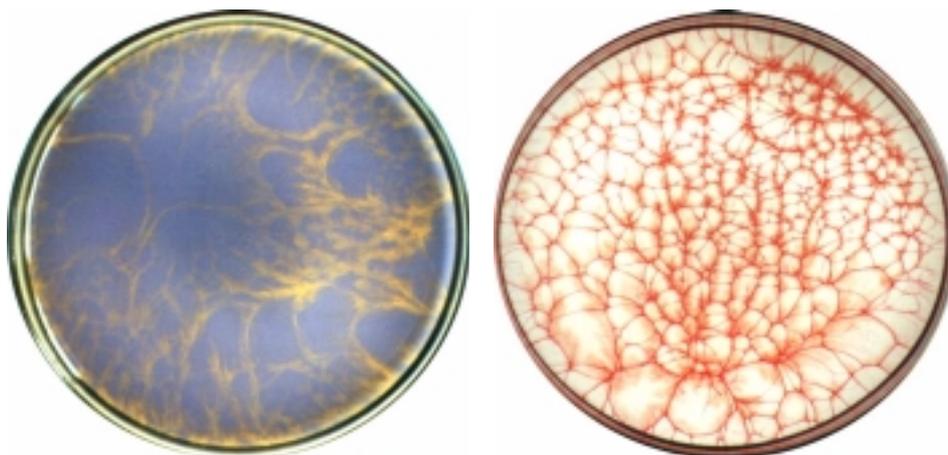


Abb. 8.2: Dissipative Strukturbildungen von *Kakothelin*-Lösung (links) und von *Safranin*-Lösung (rechts), jeweils an Luft

Dagegen zeichnen sich die alkoholischen Systeme durch netz- und aderartige Formen mit hoher Strömungsdynamik aus, siehe Abb. 8.2 sowie *Safranin-Film1.mpg*.

Aufgrund der äußeren Charakteristik scheint die Art der Reaktion für die Musterbildung in den beschriebenen *wässrigen Systemen* nur von sekundärer Bedeutung zu sein. Gleichgültig ob eindiffundierender Sauerstoff zu einer Oxidation des reduzierten Indikators führt, oder ob eindiffundierendes Kohlenstoffdioxid einen Farbumschlag des Indikators bewirkt, es resultieren immer strukturell ähnliche Muster. AVNIR und KAGAN erklären ihre Beobachtungen bei ähnlichen Untersuchungen durch einen Dichtegradienten, der infolge der chemischen Reaktionen zwischen einer dünnen Schicht an der Oberfläche und dem Lösungsinnen entsteht [vgl. AVNIR, KAGAN 1984]. Eine solche Konstellation ist hydrodynamisch nicht stabil und kann, ausgelöst durch Fluktuationen, zu einem Absinken von Volumenelementen führen. Dies wird in schlierenartigen konvektiven Bewegungen sichtbar und dient auch bei den eigenen Versuchen als Erklärungsgrundlage.

Für die ethanolischen Systeme liegt eine ähnliche Ausgangslage vor. Die reduzierten Indikatoren werden durch den eindiffundierenden Sauerstoff an der Oberfläche oxidiert. Die entstehende mikroskopisch dünne Grenzflächenbedeckung mit oxidiertem Indikator-Lösung wird durch zufällige Fluktuationen gestört, wodurch Strömungen auf der Oberfläche initiiert werden. Diese sind auf die Ausbildung von Gradienten in der Oberflächenspannung zurückzuführen. Die Gradientenbildung kann auf zwei Aspekten basieren:

Es besteht die Annahme, dass einerseits die oxidierte Form des Indikators der Lösung eine höhere Oberflächenspannung verleiht als die reduzierte. Andererseits führt die Freisetzung der Reaktionswärme bei der Oxidation zur Verstärkung des Oberflächenspannungsgradienten, da die Oberflächenspannung temperaturabhängig ist. Die Verstärkung beruht wie beim BÉNARD-MARANGONI-Effekt darauf, dass die Bewegung von wärmeren Bereichen mit relativ geringerer Oberflächenspannung zu kälteren Zonen mit relativ höherer Oberflächenspannung gerichtet ist. Hieraus erklärt sich das beobachtbare Auseinanderdriften der sich verfärbenden Bereiche auf der Oberfläche, siehe Abb. 8.3.

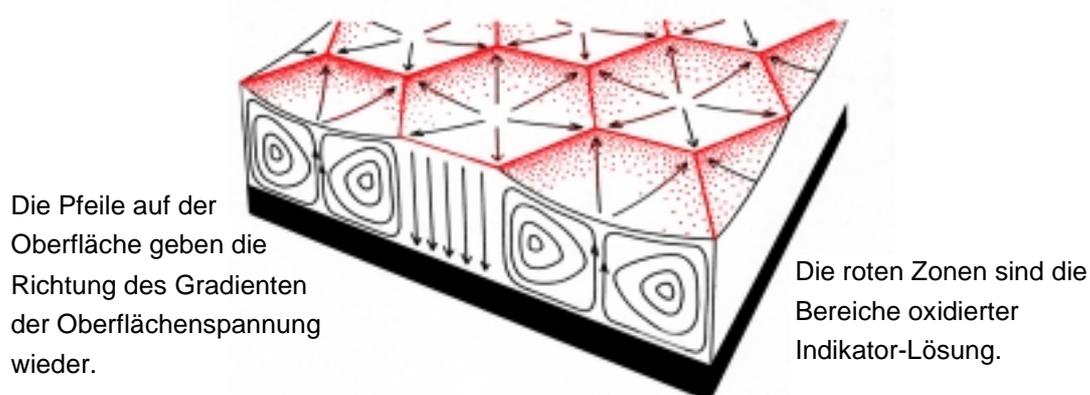


Abb. 8.3: Darstellung der Indikator-Lösung an der Phasengrenzfläche mit den durch Strömungsbewegungen gebildeten Konvektionszellen [verändert nach: VELARDE, NORMAND 1980]

Durch die Driftbewegung gelangen ständig Volumenelemente mit reduziertem Indikator in den Oberflächenbereich und können durch eindiffundierenden Sauerstoff oxidiert werden. Dieses Aufsteigen von Lösung aus dem Inneren und das Strömen an der Oberfläche führt zu Konvektionsbewegungen, die denen beim BÉNARD-Effekt ähnlich sind. Die folgende Abb. 8.4 zeigt die Analogie des Phänomens zu den BÉNARD-Strukturen im direkten Vergleich sehr deutlich.

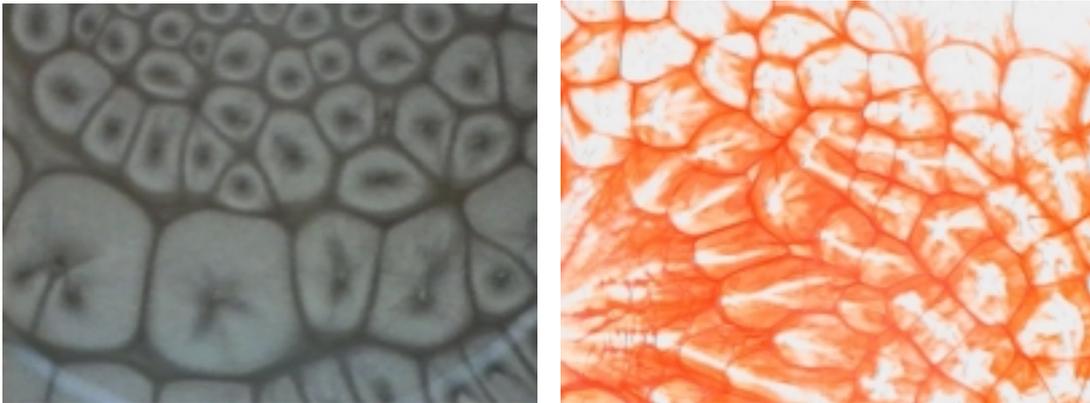


Abb. 8.4: Gegenüberstellung von BÉNARD-Konvektionszellen und Zellstrukturen im *Safranin*-System

Die Ausbildung eines Dichtegradienten aufgrund der Anreicherung der Reaktionsprodukte im Oberflächenbereich nach der Theorie von AVNIR und KAGAN für die wässrigen Systeme kann hier nicht ausgeschlossen werden. Der Dichtegradient würde jedoch auch hier verstärkend in die gleiche Richtung wirken. Allerdings weist die starke Strömung auf der Oberfläche eher auf eine untergeordnete Rolle hin.

Die nichtlineare Dynamik *Strukturbildender Prozesse* beinhaltet nicht nur das Auftreten räumlicher Musterbildungen oder *periodischer* Oszillationen. Die Chaostheorie hat mit ihren Erkenntnissen auch den deterministischen Charakter *aperiodischer Zeitserien* durch geeignete Analysemethoden nachweisen können. Für die BELOUSOV-ZHABOTINSKY-(BZ-)Reaktion sind, vornehmlich in Durchflussrührkesselreaktoren, sämtliche möglichen Charakteristika nichtlinearer Dynamiken wiedergefunden worden [SCHNEIDER, MÜNSTER 1996].

Im Rahmen dieser Arbeit ist ein im Hinblick auf den schulischen Einsatz vereinfachter Ansatz für die BZ-Reaktion gefunden worden, bei dem ein determiniert-chaotisches Verhalten im Zeitverlauf der Reaktion zu beobachten ist. Eine Ferriin-katalysierte BZ-Lösung wird hierfür nach einer kurzen Durchmischung der Edukte potentiometrisch im *ungerührten* Zustand verfolgt. Die folgende Abb. 8.5 stellt den Potentialverlauf ausschnittsweise dar.

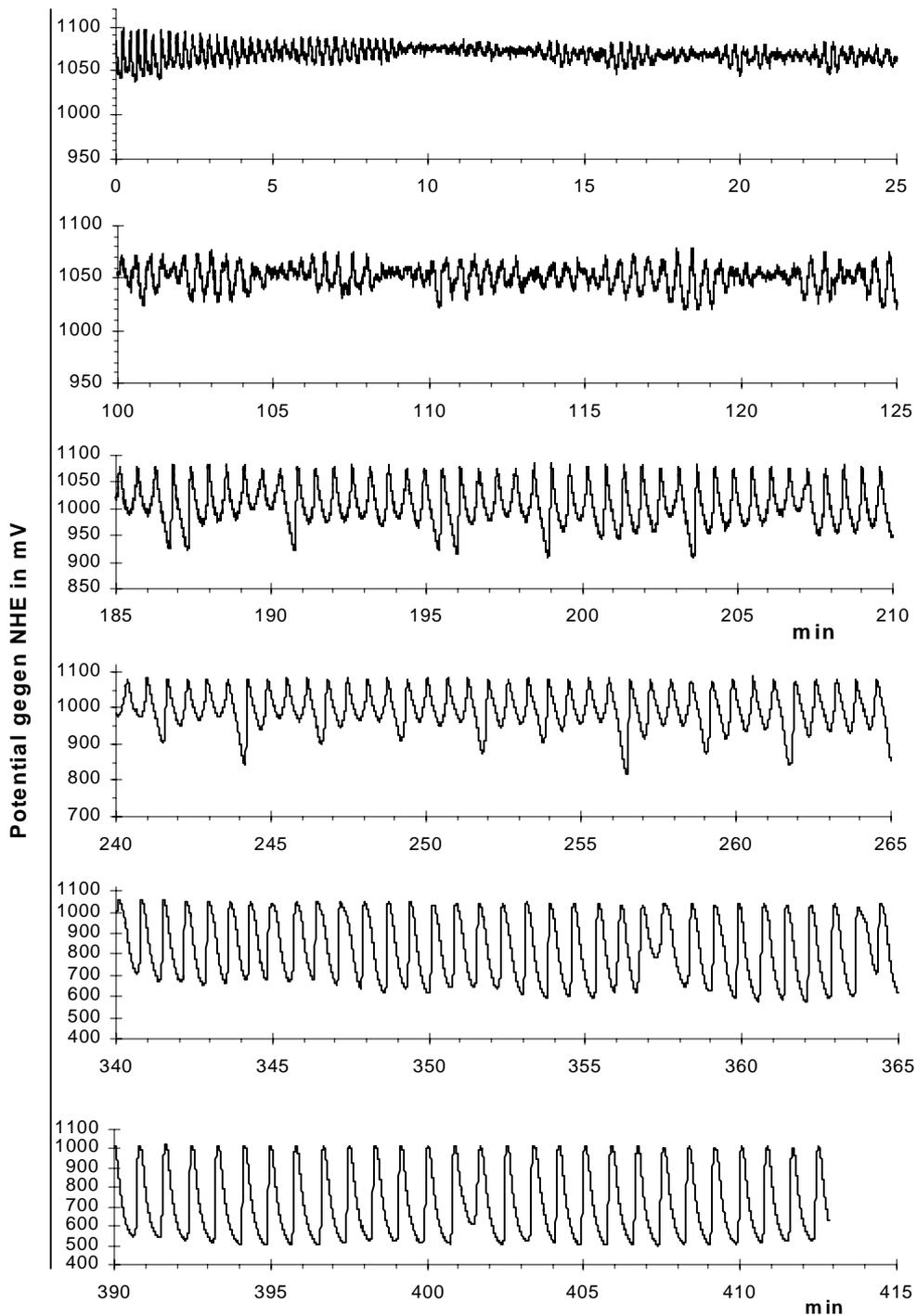


Abb. 8.5: Ausgewählte Zeitintervalle des Potential-Zeit-Verlaufs in der ungerührten BZ-Lösung

Es treten *aperiodische* Oszillationen auf, deren Verlauf in verschiedene Phasen differenziert werden kann: In den ersten Minuten oszilliert das Potential mit abklingender Amplitude. Es schließt sich eine Phase an, in der die Oszillationen völlig *ungeordnet* erscheinen. Nach etwa 120-150 min setzt sich wieder ein regelmäßigeres Verhalten ein.

ten durch, bei dem die Maxima der Oszillationen auf einem stabilen Potentialniveau liegen, während die Minima weiterhin aperiodisch verlaufen. Nach etwa 400 min stabilisieren sich auch die Minima allmählich und ein quasi-periodisches Verhalten wird erreicht.

Für die Phase mit quasi-periodischem Verlauf der Maxima und aperiodischem Verlauf der Minima kann mit Hilfe der *Attraktor-Rekonstruktion* nach der *time-delay-Methode* und der *return-map-Abbildung* eindeutig ein chaotischer Determinismus festgestellt werden, siehe Abb. 8.6. Bemerkenswert ist auch die Tendenz zur Mehr-Peak-Oszillation in der Phase von 240 – 265 min (Abb. 8.5), die ein Indiz für eine *Feigenbaum-Route* aus dem Chaos heraus in die sich anschließende quasi-periodische Phase ist.

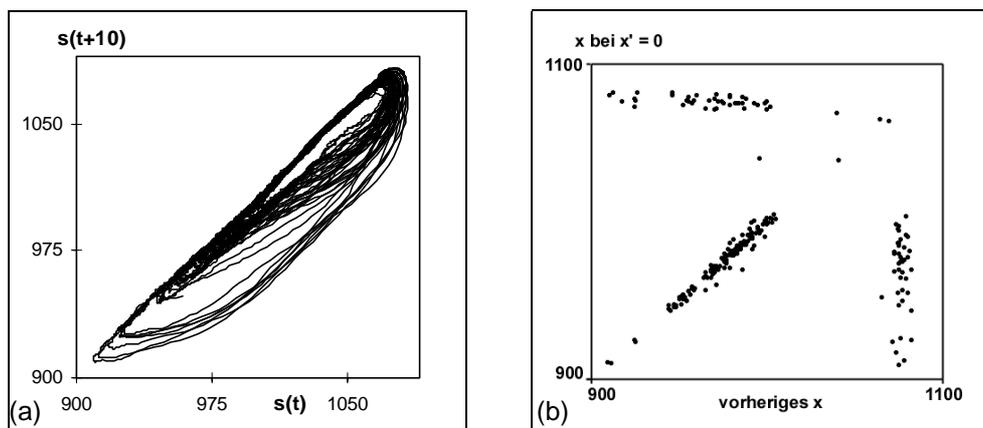
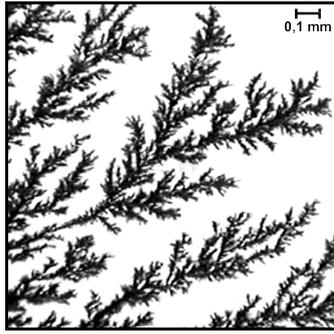
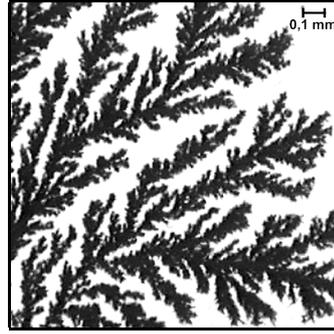
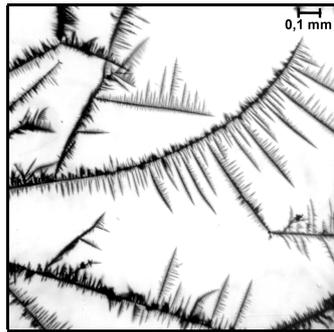
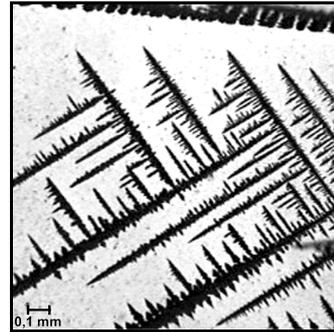


Abb. 8.6: Analyse der Phase 185 - 210 min des Potential-Zeit-Verlauf in Abb. 8.5:
(a) Attraktor-Rekonstruktion nach der *time-delay-Methode* (b) *return map*

Eine Möglichkeit, das qualitativ gleiche Verhalten auf einer etwas kürzeren Zeitskala zu beobachten, bietet ein Ansatz mit verringerter Anfangskonzentrationen der Edukte. Das Potential oszilliert von Beginn an mit quasi-periodischem Verlauf der Maxima und aperiodischem Verlauf der Minima. Ein chaotischer Determinismus kann hier ebenfalls zweifelsfrei nachgewiesen werden. Anhand dieser neu entwickelten Variante der BZ-Reaktion können also wesentliche Kennzeichen chaotischen Verhaltens in einem einfachen Becherglas-Ansatz beobachtet werden. Der Zeitbedarf zur Beobachtung der interessierenden Oszillationsbereiche ist hoch, so dass sich ihr Einsatz vor allem für Projekttag und Facharbeiten anbietet.

Ein weiterer Aspekt, der für Strukturbildungen von Bedeutung ist, wird durch die *fraktale Geometrie* beschrieben. Dieser Themenbereich, der in den Mathematikunterricht bereits Eingang gefunden hat, wird mit den hier entwickelten Versuchsdurchführungen um einen praktischen experimentellen Beitrag für die Schule bereichert. Dazu sind Zementationsreaktionen in einer *quasi-zweidimensionalen* Versuchsanordnung entwickelt worden. Es ergeben sich für die jeweiligen Metalle charakteristische *Baumstrukturen*, siehe Abb. 8.7 bis 8.10.

Abb. 8.7: Der Silberbaum $D_B = 1,73$ ($\sigma = 0,002$)Abb. 8.8: Der Kupferbaum $D_B = 1,81$ ($\sigma = 0,002$)Abb. 8.9: Der Bleibaum $D_B = 1,56$ ($\sigma = 0,001$)Abb. 8.10: Der Zinnbaum $D_B = 1,69$ ($\sigma = 0,003$)

Bei den beschriebenen Versuchen handelt es sich um eine Auswahl von möglichen Kombinationen aus Metallsalz-Lösung und Metall zur Zementation. Es ist festgestellt worden, dass die Zementation von Silber, Kupfer, Blei und Zinn mit Zink ohne Schwierigkeiten verläuft. Die *strukturellen Unterschiede* zwischen den verschiedenen Bäumen treten deutlich hervor. Obwohl es sich grundsätzlich in jedem Fall um die Abscheidung von Metall-Kationen handelt, unterscheiden sich die Strukturen von Metall zu Metall bzgl. Verzweigungsgrad, -form und -winkel. Eine Betrachtung im Lichte der Fraktaltheorie zeigt, dass die Verzweigungsstrukturen auf verschiedenen Vergrößerungsstufen immer wieder auftreten, weshalb die Strukturen als *selbstähnlich* bezeichnet werden. Die Selbstähnlichkeit zeigt z.B. die Ausschnittsvergrößerung des filigranen Bleibaumes, siehe Abb. 8.11.

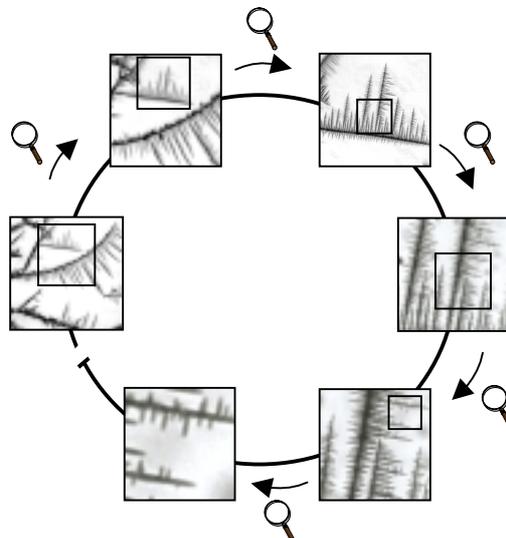


Abb. 8.11: Prinzip der Selbstähnlichkeit am Beispiel der Bleibäume

Eine quantitative Beschreibung von Fraktalen lässt sich durch die *Box-Dimension* (D_B) vornehmen. Die berechneten Werte, siehe Abb. 8.7 bis 8.10, bestätigen den intuitiven Eindruck, dass z.B. der Kupferbaum dichter wächst als der Silberbaum bzw. dass der Bleibaum die geringste Flächenbedeckung ausweist.

Für die vorgestellten Metallabscheidungen kann in erster Näherung das Modell des *diffusionskontrollierten Wachstums* (diffusion-limited-aggregation - DLA) zur Erklärung herangezogen werden. Der hier dominierende Transportprozess ist die Diffusion. MIYASHITA, SAITO und UWABA zeigen, dass die Wachstumsdynamik von „Silberhecken“, die durch Zementation an Kupfer abgeschieden werden, durch Diffusion der Silber-Ionen kontrolliert wird [MIYASHITA et al. 1997]. Es erscheint daher legitim, die Strukturbildung anhand des genannten Modells zu erklären. Die Ergebnisse eigener Simulationen weisen erstaunliche Analogien zu den realen Metallclusterstrukturen auf, siehe Abb. 8.12.

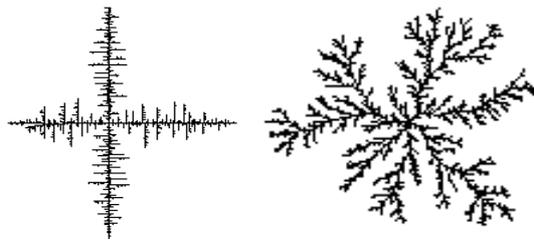
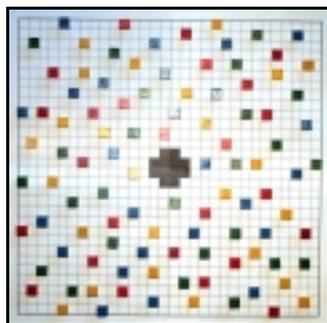
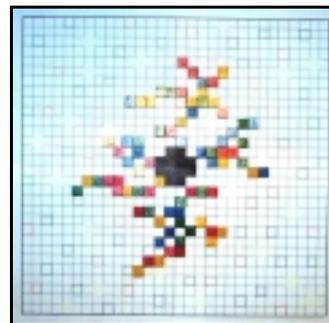


Abb. 8.12: Verschiedene DLA-Cluster-Simulationen [KUNZ et al. 2001]

Nach BÜCKER, der sich mit der Implementierung des Fraktalbegriffs in den Physikunterricht beschäftigt hat, haben Schüler große Schwierigkeiten, die Rolle des Zufalls bei der Strukturbildung zu verstehen [BÜCKER 1998]. Aus diesem Grund ist ein Modell konzipiert worden, das auf spielerische Art und Weise die Strukturbildung veranschaulicht. Es ergeben sich gegen Ende des Spiels zerklüftete, baumähnliche Strukturen, wodurch der in den Spielregeln durch einen Würfel eingebundene *Zufall* letztlich die konkrete zerklüftete Ausgestaltung der Struktur bestimmt, siehe Abb. 8.13.



(a) zu Beginn des Spiels



(b) am Ende des Spiels

Abb. 8.13: DLA-Brettspiel zur Simulation des fraktalen Wachstums.

Beim Vergleich der abgelagerten Spielfigur-Strukturen mit den abgeschiedenen Metallbäumen und berechneten DLA-Computersimulationen werden offensichtliche Analogien deutlich. Es kann damit einsichtig werden, dass der grundlegende Wachstumsmechanismus natürlicher Fraktale aus einer Kopplung zufälliger Einflüsse und deterministischer Wachstumsregeln besteht.

Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik sind spontan ablaufende Prozesse immer nur in Richtung größerer Unordnung (Entropiezunahme) möglich. Es stellt sich die elementare Frage, wie die uns alltäglich begegnenden Strukturbildungsphänomene der belebten und unbelebten Welt zu erklären sind. Diese Unvereinbarkeit ist Ausgangspunkt bei der Konzipierung eines Vorschlages zur Integration *Strukturbildender Prozesse* in den Chemieunterricht. Bei der Betrachtung der notwendigen Voraussetzungen zum Auftreten *Strukturbildender Prozesse* können thermodynamische und mechanistische Aspekte unterschieden werden. Meine didaktische Entscheidung ist es gewesen, zunächst eine Aufspaltung der Inhalte in unterschiedliche Einheiten vorzunehmen, die jedoch im weiteren Verlauf durch eine spiralcurriculare Vernetzung letztlich zu einem umfassenden Konzept zusammen gefügt werden. Zum Einstieg in die Thematik habe ich den thermodynamischen Aspekt gewählt, da er zunächst von grundlegenderer Bedeutung ist.

Diese Vorüberlegungen sind die Basis für die unterrichtspraktische Umsetzung. Die von mir geplante und in einem Leistungskurs des 12. Jahrgangs durchgeführte Einheit beginnt mit der Frage nach der *Triebkraft spontaner Reaktionen*. Als Antwort ist der 2. Hauptsatz mit seinem Prinzip der Unordnungszunahme eingeführt worden. Die anschließende Demonstration strukturbildender Systeme haben Anlass zur lebendigen Diskussion gegeben. In diesem Zusammenhang sind zahlreiche der in dieser Arbeit neu entwickelten Experimente zur räumlichen bzw. raum-zeitlichen Strukturbildung integriert worden. Die Schüler haben, nach eigenen Erfahrungen und Berichten von anderen Lehrern, die vorgestellten Experimente als äußerst motivierend empfunden. Die ästhetischen Musterbildungen sind durchweg als eine spontane Ordnungszunahme im System aufgefasst worden. Bezugnehmend auf den 2. Hauptsatz ist ein deutlicher kognitiver Konflikt entstanden, wobei die Unterrichtssituation in gewisser Weise die historische Entwicklung der Thematik widerspiegelt. Viele Schüler haben die Unmöglichkeit der vorgestellten Reaktionen vor dem Hintergrund des 2. Hauptsatzes betont.

Infolge der Anlage der Konzeption hat sich bei den Schülern der Gedanke entwickelt, dass nur die Unordnung der Umgebung zugenommen haben kann. Bezugnehmend auf den Einfluss einer Temperaturveränderung auf die Entropie im Rahmen einer Ordnungs-Unordnungs-Vorstellung ist im Unterricht der folgende entscheidende Gedankengang entwickelt worden: Durch die Betrachtung der Reaktionsenthalpie, die das System mit der Umgebung austauscht, wird die Dissonanz zum 2. Hauptsatz aufgelöst. Es muss sich um eine exotherme Reaktion handeln, wobei es durch Energieexport zu einer Entropieerhöhung der Umgebung kommt.

Bei der Betrachtung der Summe aus Systementropie und Umgebungsentropie haben die Schüler selbsttätig erkannt, dass der 2. Hauptsatz in der Formulierung für *Gesamtsysteme* erfüllt wird, wenn der Betrag der Systementropieabnahme durch den Betrag der Umgebungsentropiezunahme überkompensiert wird. Durch die explizite Einbeziehung der Umgebung sind die Schüler in der Lage gewesen, den 2. Hauptsatz mit *spontan strukturbildenden Reaktionen* zu vereinbaren. Aufgrund der Planung sind die Schüler in der Lage gewesen, konstruktive Vorschläge zur Lösung des Problems zu entwickeln. Ebenso wie MEPHISTOPHELES zu der Erkenntnis kommt, er sei

„*Ein Teil von jener Kraft, die stets das Böse will und stets das Gute schafft*“,

so ist auch von den Schülern der kreative Aspekt, der dem 2. Hauptsatz innewohnt, erkannt worden. Die Entstehung von Ordnung und Struktur einerseits ist nur durch Dissipation und Zerfall (Entropiezunahme) andererseits erklärbar. Die vorgestellten Experimente machen somit den schöpferischen, konstruktiven Charakter der Entropie fern des chemischen Gleichgewichts auf ästhetische Weise deutlich. Mit dieser Erkenntnis ist die *Grundbedingung* für das Auftreten und das dauerhafte Aufrechterhalten von Strukturen, die *Offenheit des Systems* für Energie- und/oder Materieaustausch mit der Umgebung, erfolgreich vermittelt worden.

Der Transfer der gewonnenen Erkenntnisse auf biologische Systeme kann den kognitiven Konflikt zwischen der Thermodynamik der unbelebten Natur und dem Evolutionsprinzip von DARWIN auflösen, wie Schülerbefragungen bestätigen.

Nach dem thermodynamischen Einstieg folgt der mechanistische Aspekt *Strukturbildender Prozesse*. Dazu ist eine Unterrichtseinheit im Rahmen der *Reaktionskinetik – Katalyse* entwickelt worden. Sie basiert auf dem Phänomen der oszillierenden Gasentwicklung beim durch salzsaure Kupfer(II)-chlorid-katalysierten Wasserstoffperoxid-Zerfall. Der Mechanismus kann mit den Schülern problemorientiert erarbeitet werden, weil Bedingungen, wie z.B. die Temperaturabhängigkeit oder der Einfluss von Konvektion, experimentell überprüfbar sind.

Deutlich herausgestellt werden soll durch diese Einheit das *Rückkopplungsprinzip*, das unter ganz bestimmten Bedingungen (Konzentrationen, Rührung, Temperatur) für die pulsierende Gasfreisetzung verantwortlich ist. Dieses Phänomen offenbart damit die wesentliche mechanistische Grundbedingung der *Rückkopplung* von *Strukturbildenden Prozessen* in Form des nichtlinearen Blasenwachstums. Da die Oszillationen nur in einem beschränkten Zeitfenster des Reaktionsablaufes beobachtbar sind, wird außerdem auch die notwendige Bedingung der Gleichgewichtsferne erkennbar.

Abschließend kann, basierend sowohl auf eigenen Unterrichtserfahrungen als auch den Ergebnissen anderer Lehrer, festgestellt werden, dass den Schülern das *Zusammenwirken* von thermodynamischen und kinetischen Aspekten für das Auftreten von Selbstorganisation verständlich geworden ist. Begleitet durch geeignete didaktische

Reduktionen können mit den vorliegenden Konzeptionen tiefere Zusammenhänge der Strukturbildung erarbeitet werden.

Ich habe diese Arbeit mit einem Zitat von Arthur EDDINGTON zur grundlegenden Bedeutung des 2. Hauptsatzes eingeleitet:

„...wenn Ihre Theorie gegen den Zweiten Hauptsatz verstößt, dann ist alle Hoffnung vergebens. Dann bleibt ihr nichts mehr übrig, als in tiefster Demut in der Versenkung zu verschwinden.“ [EDDINGTON 1931]

Durch die beschriebene Herangehensweise an das Thema kann Schülern vermittelt werden, dass *Strukturbildende Prozesse* und daher auch die Entstehung des Lebens nicht dem 2. Hauptsatz widersprechen. Ich hoffe daher, dass die Ergebnisse dieser Arbeit nicht in „*tiefster Demut*“ in der Versenkung verschwinden, denn sie haben die Begeisterung und Freude, die vom Fach Chemie ausgeht, an einer m.E. weltbildprägenden Thematik vermitteln können.

9. LITERATURVERZEICHNIS

- ATKINS, P. W.: Physikalische Chemie. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1990)
- ATKINS, P. W.; BERAN, J. A.: Chemie: einfach alles. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim u.a. (1996)
- AVNIR, D.; KAGAN, M. L.; ROSS, W.: Formation of spatial dissipative structures during the photoreduction of Fe^{III}: The detection of a bifurcation point. Chem. Phys. Lett. **135** (1987) 177-181
- AVNIR, D., KAGAN, M.: Chemical Reactions at Gas-Liquid Interfaces. A Novel Source of Spatial Dissipative Structures. Naturwissenschaften **70** (1983) 361-363
- AVNIR, D.; KAGAN, M.: Spatial structures generated by chemical reactions at interfaces. Nature **307** (1984) 717-720
- BASSETT, M. R.; HUDSON, J. L.: The dynamics of the electrodisolution of copper; Chem. Eng. Com. **60** (1987) 145
- BASSETT, M. R.; HUDSON, J. L.: The oscillatory of copper in acidic chloride solutions. J. Electrochem. Soc. **137** (1990) 922
- BAXENDALE, J. H.: Decomposition of Hydrogen Peroxide by Catalysts in Homogeneous Aqueous Solution. In: Advances in Catalysis, Vol. 4, Academic Press Inc., New York (1952) 31-86
- BEHR, R.: Ein Weg zur fraktalen Geometrie. Klett-Verlag, Stuttgart (1989)
- BELL, T.: Selbststrukturierung verstehen. Projekt am IPN Kiel
- BELOUSOV, B. P.: Eine periodische Reaktion und ihr Mechanismus (1959). In: Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 272: Selbstorganisation chemischer Strukturen. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 2. Aufl. (1999)
- BELOUSOV, B. P.: Eine periodische Reaktion und ihr Mechanismus (1981). In: Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 272: Selbstorganisation chemischer Strukturen. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 2. Aufl. (1999)
- BORCKMANS, P., DEWEL, G., WALGRAEF, D., KATAYAMA, Y.: The Search for Turing Structures. Journal of Statistical Physics **48** (1987) 1031- 1044
- BOUCHAL, K.; ZURKOVA, E.; KALAL, J.; SUFCAK, M.; SEYCEK, O.: Decomposition of Hydrogen Peroxide Catalyzed by Perchloric Acid. Die Angewandte Makromolekulare Chemie **86** (1980) 33-46
- BOWERS, P. G.; BAR-ELI, K.; NOYES, R. M.: Unstable supersaturated solutions of gases in liquids and nucleation theory. J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1996), **92**, 2843-2849
- BOWERS, P. G.; NOYES, R. M.: Chapter 13: Gas Evolution Oscillators. In: FIELD, R. J., BURGER, M.: Oscillations in Traveling Waves in chemical Systems. Wiley, New York (1985) 473-492

- BOWERS, P. G.; NOYES, R. M.: Gas Evolution Oscillators. 1. Some New Experimental Examples. *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2572-2574
- BOWERS, P. G.; SOLTZBERG, L. J.: Chemical Generation and Visualization of Hydrodynamic Instability. *J. Chem. Educ.* **66** (1989) 210-211
- BOWERS, P. G.; HOFSTETTER, C.; LETTER, C. R.; TOOMEY, R. T.: Supersaturation Limit for Homogeneous Nucleation of Oxygen Bubbles in Water at Elevated Pressure: „Superhenry's Law“. *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 9632-9637
- BOWERS, P. G.; RAWJI, G.: Oscillatory Evolution of Carbon Monoxide in the Dehydration of Formic Acid by Concentrated Sulfuric Acid. *J. Phys. Chem.* **81** (1977) 1549-1551
- BRANDL, H.: Oszillierende chemische Reaktionen und Strukturbildungsprozesse; Aulis Verlag Deubner, Köln (1987)
- BRANDL, H.: Trickkiste Chemie. Bayerischer Schulbuch Verlag, München (1998)
- BRAY, W. C.; LIEBHAFSKY, H. A.: Reaction involving hydrogen peroxide, iodine and iodate Ion. I. Introduction. *J. Am. Chem. Soc.* **53** (1931) 38-44
- BRAY, W. C.: A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and its Relation to Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 1262-1267
- BREDIG, G.; WEINMAYR, J.: Eine periodische Kontaktkatalyse. *Z. Phys. Chem.* **42** (1903) 601
- BRIGGS, T. S.; RAUSCHER, W. C.: An Oscillating Iodine Clock, *J. Chem. Educ.* **50** (1973) 496
- BÜCKER, N.: Experimente, Elementarisierung und Schülererklärungen zum fraktalen Wachstum. In: KOMOREK, M.; DUIT, R.; SCHNEGELBERGER, M. (Hrsg.): *Fraktale im Unterricht: zur didaktischen Bedeutung des Fraktalbegriffs*. IPN Kiel (1998) 203-234
- BUDEVSKI E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J.: Electrocrystallization Nucleation and growth phenomena. *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2559-2574
- BUDEVSKI E.; STAIKOV, G.; LORENZ, W. J.: Electrochemical Phase Formation and Growth. An Introduction to the Initial Stages of Metal Deposition. VCH, Weinheim (1996)
- BURTON, W. K.; CABRERA, N.; FRANK, F. C.: Role of Dislocations in Crystal Growth. *Nature* **163** (1949) 398-399
- CLAUSIUS, R.: Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie; *Pogg. Ann.*, 125, 400, (1865)
- COVENEY, P.; HIGHFIELD, R.: Anti-Chaos. Der Pfeil der Zeit in der Selbstorganisation des Lebens. Rowohlt Verlag, Reinbek bei Hamburg (1992)
- DAVIES, P.: Prinzip Chaos. Die neue Ordnung des Kosmos; Goldmann Verlag, 4. Aufl., München (1993)

- DEGN, H.: Oscillating Chemical Reactions in Homogeneous Phase. *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 302-307
- DEUTSCH, A. (HG.): *Muster des Lebendigen. Faszination ihrer Entstehung und Simulation.* Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden (1994)
- DUCCI, M.; MÜLLER, K.; OETKEN, M.: Liesegang'sche Ringe Ein faszinierendes Beispiel für räumliche Strukturbildung. *CHEMKON* **6** (1999) 130-134
- DUCCI, M.; OETKEN, M.: Zeichen von deterministischem Chaos in elektrochemischen Systemen. *MNU* **53** (2000) 475-484
- DUIT, R., KOMOREK, M., WILBERS, J.: Studien zur Didaktischen Rekonstruktion der Chaostheorie. *Zeitschrift für Didaktik der Naturwissenschaften* **3** (1997) 19-24
- EBELING, W.: *Chaos – Ordnung – Information.* Verlag Harri Deutsch, Thun, Frankfurt a. M. (1991)
- EDDINGTON, A. S.: *Das Weltbild der Physik und ein Versuch seiner philosophischen Deutung.* Vieweg Braunschweig (1931) S. 78 zitiert nach: COVENEY, P.; HIGHFIELD, R.: *Anti-Chaos. Der Pfeil der Zeit in der Selbstorganisation des Lebens.* Rowohlt Verlag, Reinbek bei Hamburg (1992) S. 31
- EIGEN, M.; WINKLER, R.: *Das Spiel – Naturgesetze steuern den Zufall.* Piper Verlag, München, Zürich (1985)
- EISNER, W.; FLADT, R.; GIETZ P.; JUSTUS, A.; LAITENBERGER, K.; SCHIERLE, W.: *elemente chemie* I. Unterrichtswerk für Gymnasien. Klett Verlag, Stuttgart (1986) S. 156
- EMONDTS, W.: *Behandlung von Selbstorganisationsphänomenen als Möglichkeit zur Gestaltung eines fächerübergreifenden Unterrichtes in Biologie und Chemie in der gymnasialen Oberstufe.* Dissertation, Dortmund (1991)
- EMONDTS, W.; SCHMIDKUNZ, H.: Belousov-Zhabotinskii-Reaktion. *PdN-Ch* **5/44** (1995b) 19-22
- EMONDTS, W.; SCHMIDKUNZ, H.: Quantitative Erfassung von Oszillationen in der Belousov-Zhabotinskii-Reaktion. *PdN-Ch* **2/44** (1995a) 16-18
- EPSTEIN, I. R.; KUSTIN, K.: *Design of Inorganic Chemical Oscillators.* In: *New Developements.* Springer Verlag, Berlin u.a. (1984) 1-33
- ERTL, G.: Elementarschritte bei der heterogenen Katalyse. *Angew. Chem.* **102** (1990) 1258-1266
- ERTL, G.: Oscillatory Kinetics and Spatio-Temporal Self-Organization in Reactions at Solid Surfaces. *Science* **254** (1991) 1750-1755
- EULER, M.: Nichtlinearität, Selbstorganisation und die kreative Grenze zwischen Diskretheit und Kontinuum: Struktur- und Funktionsprinzipien dynamischer Systeme in fächerübergreifendem Kontext. In: *Fraktale im Unterricht: zur didaktischen Bedeutung des Fraktalbegriffs.* Hrsg. v. KOMOREK M.; DUIT R.; SCHNEGELBERGER M. IPN Kiel (1998) S. 17-70

- EULER, M.: Selbstorganisation, Strukturbildung und Wahrnehmung – Versuche mit dem singenden Rohr. *BiuZ* **30** (2000) 45-53
- FECHNER, G. T.: Ueber Umkehrungen der Polarität in der einfachen Kette. *Schweigg. J.* **53** (1828) 129
- FIELD, R. J.: A Reaction Periodic in Time and Space. *J. Chem. Educ.* **49** (1972) 308-311
- FIELD, R. J.: The Language of Dynamics. *J. Chem. Educ.* **66** (1989) 188-189
- FIELD, R. J.; SCHNEIDER, F. W.: Oscillating Chemical Reactions and Nonlinear Dynamics. *J. Chem. Educ.* **66** (1989) 195-204
- FIELD, R. J.; SCHNEIDER, F. W.: Oszillierende chemische Reaktionen und nichtlineare Dynamik; *ChiuZ* **22** (1988) 17-29
- FISCHER, H.: Elektrokristallisation von Metallen unter idealen und realen Bedingungen. *Angew. Chem.* **81** (1969) 101-114
- FISCHER, H.: Elektrokristallisation von Metallen. *Z. Elektrochem.* **59** (1955) 612-622
- FISCHER, H.: Wirkung der Inhibitoren bei der Elektrokristallisation. *Electrochim. Acta* **2** (1960) 50-96
- FLEURY, V.; BARKEY, D.: Runaway growth in two-dimensional electrodeposition. *Europhys. Lett.* **36** (1996) 253-258
- FLINT, A.; JANSEN, W.: Über die Produkte der Reaktion von Ethylbromid mit Kaliumhydroxid in wäßrig-alkoholischen Lösungen und den Verlauf dieser S_N2 -Reaktion. *J. Prakt. Chem.* **331** (1989) 709-720
- GANAPATHISUBRAMANLAN, N.; NOYES, R. M.: Oscillatory Oxygen Evolution during Catalyzed Disproportionation of Hydrogen Peroxide. *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 1103-1105
- GEO WISSEN: Chaos und Kreativität. Verlag Gruner und Jahr, Hamburg (1990)
- GEO; Verlag Gruner und Jahr, Hamburg, Nr. 5 (1989)
- GERISCH, G.: Periodische Signale steuern die Musterbildung in Zellverbänden. *Naturwissenschaften* **58** (1971) 430-438
- GERISCHER, H.: Kinetik der elektrolytischen Abscheidung und Auflösung von Metallen in wässriger Lösung. *Electrochim. Acta* **2** (1960) 1-21
- GERTHSEN, C.; VOGEL, H.: Physik. Springer Verlag, Berlin, 17. Aufl. (1993)
- GLANSDORFF, P.; PRIGOGINE, I.: Thermodynamics of structure, stability and fluctuations. Wiley, New York (1971)
- GOETHE, J. W. VON: Faust. Herausgegeben von E. TRUNZ, Christian Wegner Verlag, Hamburg, 6. Aufl. (1960)
- GRAF, L.; WESER, W.: Über die Entstehung von nadelförmiger Kristalle (whiskers) bei der Elektrokristallisation von Silber. *Electrochim. Acta* **2** (1960) 145-164

- GRIER, D.; BEN-JOCOB, E.; CLARKE, R.; SANDER L. M.: Morphology and Microstructure in Electrochemical Deposition of Zinc. *Phys. Rev. Lett.* **56** (1986) 1264-1267
- HAKEN, H.: Synergetik: Nichtgleichgewichte, Phasenübergänge und Selbstorganisation. *Naturwissenschaften* **68** (1981) 293-299
- HARSCH, G.; BUSSEMAS, H. H.: Bilder, die sich selber malen. DuMont Verlag, Köln (1985)
- HELMS, H.; KUNZ, H.; JANSEN, W.: Potential- und Stromoszillationen an Pyrit-Elektroden in sulfidischer Lösung. *Monatsh. Chem.* **129** (1998) 1275-1284
- HERSCHEL, J. F. W.: Ueber die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen. *Pogg. Ann.* **32** (1834) 211
- HOLLEMAN, A. F.; WIBERG, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Walter de Gruyter, Berlin, 91.–100. Aufl. (1985)
- JAKUBITSCH, S.; ROTERMUND, H. H.; ENGEL, W.; VON OERTZEN, A.: Spatio-temporal concentration patterns in a surface reaction: propagating and standing waves, rotating spirals, and turbulence. *Phys. Rev. Lett.* **65** (1990) 3013
- JANSEN, W.; KREUTZFELDT, M.; KENN, M.: Reaktionskinetische Untersuchungen des durch Chromsäure katalysierten Zerfalls von Wasserstoffperoxid und einfache reaktionskinetische Schulversuche. *MNU* **31** (1978) 220-226
- JANSEN, W.; RALLE, B.; PEPER, R.: Reaktionskinetik und chemisches Gleichgewicht. Aulis Verlag, Köln (1984)
- JOOST, U.: Georg Christoph Lichtenberg. *Spektrum der Wissenschaft*, Heft 7 (2000) 80-87
- JÜRGENS, H., PEITGEN, H.-O.; SAUPE, D.: Fraktale – eine neue Sprache für komplexe Strukturen. *Spektrum der Wissenschaft*, Heft 9 (1989) 52-64
- KUHN, T. S.: Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen. Suhrkamp, Frankfurt a.M., 1. Aufl. (1973)
- JÜRGENSEN, F.: Ein Erklärungskonzept der Triebkraft chemischer Reaktionen. **CHEMKON** **5** (1998) 121-126
- KAESCHE, H.: Die Korrosion der Metalle. Springer, Berlin, New York, 3. Aufl. (1990)
- KAGAN, M., LEVI, A., AVNIR, D.: Formation of Dissipative Spatial Structures during Photolysis of Halogen Compounds. *Naturwissenschaften* **69** (1982) 548-549
- KAISCHEW, R.; BUDEVSKI, E.: Surface Processes in Electrocrystallization. *Contemp. Phys.* **8** (1967) 489-516
- KAMMER, H.-W.; SCHWABE, K.: Thermodynamik irreversibler Prozesse. VCH-Verlag, Physik-Verlag, Weinheim (1985)
- KANITSCHIEDER, B.: Philosophische Reflexionen über Chaos und Ordnung. Vorwort in: PEITGEN, H.-O.; JÜRGENS, H.; SAUPE, D.: Chaos: Bausteine der Ordnung. Springer, Berlin (u.a.); Klett-Cotta, Stuttgart (1994)

- KAPPENBERG, F.: Das CHEM(ische Oszill)OSKOP. Der Computer erweitert chemische Experimente um eine neue Dimension: Graphik. NiU-Ch **28** (1995) 14-22
- KATTMANN U.: Wie können Fraktale zum Verständnis der Organismen beitragen? In: KOMOREK, M.; DUIT, R.; SCHNEGELBERGER, M. (Hrsg.): Fraktale im Unterricht: zur didaktischen Bedeutung des Fraktalbegriffs. IPN Kiel (1998) 309-323
- KAUSHIK, S. M.; NOYES, R. M.: Gas-Evolution Oscillators. 5. Parameters Describing Escape of Molecules and of Bubbles from Solution. J. Phys. Chem. **89** (1985) 2027-2031
- KAUSHIK, S. M.; RICH, R. L.; NOYES, R. M.: Gas-Evolution Oscillators. 6. Quantitative Characterization of an Experimental System. J. Phys. Chem. **89** (1985) 5722-5725
- KAUSHIK, S. M.; YUAN, ZHI; NOYES, R. M.: A Simple Demonstration of a Gas Evolution Oscillator; J. Chem. Educ. **63** (1986) 76-80
- KAYE, B. H.: Random Walk Through Fractal Dimensions. VCH-Verlag, Weinheim, Basel u.a. (1989)
- KEIL, W.; WICKE, E.: Über die kinetischen Instabilitäten bei der CO-Oxidation an Platin-Katalysatoren. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **84** (1980) 377-383
- KERN, W.: Mehr Chaos in der Schule. – <http://www.fu-berlin.de/fun/2-96/c7.htm>
- KIND, R.: Chaos und Fraktale-Curriculares Rahmenkonzept. – Vortrag auf der Tagung: „Chaostheorie in der Mathematik und in den Naturwissenschaften“, Lingen: März 1997
- KOMOREK, M.: Elementarisierung und Lernprozesse im Bereich des deterministischen Chaos. Dissertation am IPN der Universität Kiel, 1997
- KOMOREK, M.; DUIT, R.; SCHNEGELBERGER, M. (Hrsg.): Fraktale im Unterricht: zur didaktischen Bedeutung des Fraktalbegriffs. IPN Kiel (1998) 7-15
- KONDEPUDI, D.; PRIGOGINE, I.: Modern Thermodynamics – From Heat Engines to Dissipative Structures. John Wiley & Sons; New York, Weinheim u.a. (1998)
- KÖRPERWELTEN: Die Faszination des Echten. Ausstellung 2000 – <http://www.koerperwelten.de>
- KREHER, R. P.: Editorial. **CHEMKON 5** (1998) 121-126
- KREMANN, R.: Die periodischen Erscheinungen in der Chemie; Enke Verlag, Stuttgart (1913)
- KUHN, A.; ARGOUL, F.: Spatiotemporal morphological transitions in thin-layer electrodeposition: The Hecker effect. Phys. Rev. E **49** (1994) 4298-4305
- KUHNERT, L.; NIEDERSEN, U.: Selbstorganisation chemischer Strukturen. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M. (1999)
- KUNZ, H.; HÖLTKEMEIER, D.; MECHELHOFF, M.; OETKEN, M.: Bäume aus Metall – Fraktale, ein Thema für den Chemieunterricht? MNU (2001) (in Vorbereitung)

- KUNZ, H.; JOHANNSMEYER, F.; OETKEN, M.: Das „pulsierende Sektglas“, **CHEMKON 7** (2000) 30-31
- KUNZ, H.; JOHANNSMEYER, F.; OETKEN, M.: Pulsierende Gasfreisetzungen - ein Beispiel zur Verdeutlichung des Rückkopplungsprinzips in einer Unterrichtseinheit zu Strukturbildenden Prozessen. NiU-Ch (2001) (im Druck)
- KUNZ, H.; WÄHLER, S.; DUCCI, M.; OETKEN, M.: Das Mephistophelische Entropiekonzept. Ein Vorschlag für die Einbindung strukturbildender Prozesse in den Chemieunterricht. **CHEMKON 7** (2000) 185-192
- LAM, L.; POCHY, R.D.; CASTILLO, V.D.: Pattern Formation in Electrodeposits. In: LAM, L.; MORRIS, H.C. (Ed.): Nonlinear Structures in Physical Systems. Springer, New York, Berlin (1990) 11-31
- LEGAWIEC B.; KAWCZYNSKI A. L.: Influence of the Bénard Rolls on the Traveling Impulse in the Belousov-Zhabotinsky Reaction. J. Phys. Chem. A **101** (1997) 8063-8069
- LIESEGANG, R. E.: A-Linien (1896). In: Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 272: Selbstorganisation chemischer Strukturen. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 2. Aufl. (1999)
- LINTZ, H.-G.: Dissipative Strukturen fester Katalysatoren. ChiuZ **26** (1992) 111-115
- LOISTL, O.; BETZ, T.: Chaostheorie. Oldenbourg, München, Wien, 3. Aufl. (1996)
- LORENZ, E. N.: Deterministic non-periodic flow. J. Atmos. Sci. **20** (1963) 130-141
- LOTKA, A. J.: Contribution of the Theory of Periodic Reaction. J. Phys. Chem. **109** (1910) 271-274
- LUO, Y.; KUSTIN, K.; EPSTEIN, I. R.: Kinetics and Mechanism of H₂O₂ Decomposition Catalyzed by Cu²⁺ in Alkaline Solution. Inorg. Chem. **27** (1988) 2489-2496
- LUO, Y.; ORBAN, M.; KUSTIN, K.; EPSTEIN, I. R.: Mechanistic Study of Oscillations and Bistability in the Cu(II)-Catalyzed Reaction between H₂O₂ and KSCN. J. Am. Chem. Soc. **111** (1989) 4541-4548
- MAASS, O.; HIEBERT, P. G.: The Properties of Pure Hydrogen Peroxide. IV. Actions of Halogen and Halogenhydrids. J. Am. Chem. Soc. (1924), **46**, 290-308
- MAKOWER, B.: The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide in an Acid Chlorine-Chlorid Solution. II. The Steady State Function at 0 to 25°. J. Am. Chem. Soc. **56** (1934) 1315-1319
- MANDELBROT, B. B.: Die fraktale Geometrie der Natur. Birkhäuser, Basel (u.a.), Sonderausgabe (1991)
- MANDELBROT, B. B.: How long is the coast of Britain? Science **155** (1967) 636-638
- MARTE, W.; RYS, R.: Verfahren zum Färben und Bedrucken von cellulosischen Fasermaterialien mit Küpenfarbstoffen. In ETH Fallstudien: Dokument Nr. 9 (Forschungsversuch) (1989)

- MARZZACCO, C. J.: The Enthalpy of Decomposition of Hydrogen Peroxide, *J Chem Educ* **76** (1999), 1517-1518
- MATSUSHITA, M.; SANO, M.; HAYAKAWA, Y.; HONJO, H.; SAWADA, Y.: Fractal Structures of Zinc Metal Leaves Grown by Electrodeposition. *Am. Phys. Soc.* **53** (1984) 286-289
- MEAKIN, P.; RAMANLAL, P.; SANDER, L.; BALL, R.C.: Ballistic deposition on surfaces. *Phys. Rev. A* **34** (1986) 5091-5103
- Mehl, W.; BOCKRIS, J. O'M.: Mechanism of Electrolytic Silver Deposition and Dissolution. *J. Chem. Phys.* **27** (1957) 818-819
- MIYASHITA, S.; SAITO, Y.; UWABA, M.: Experimental Evidence of Dynamical Scaling in a Two-Dimensional Fractal Growth. *J. Phys. Soc. Jpn.* **66** (1997) 929-932
- MÖCKEL, P.: Photochemisch induzierte dissipative Strukturen. *Naturwissenschaften* **64** (1977) 224
- MÖLLENCAMP, H.; FLINTJER, B.; JANSEN, W.: 200 Jahre „Pulsierendes Quecksilberherz“ **CHEMKON 1** (1994) 117-125
- MORGAN, J. S.: The Periodic Evolution of Carbon Monoxide. *J. Chem. Soc.* **109** (1916) 274-283
- MORTIMER, C. E.: *Chemie*. Thieme Verlag Stuttgart, New York, 5. Aufl. (1987)
- MÜLLER, S. C., PARISI, J.: Strukturbildung in dissipativen kontinuierlichen Systemen. *Phys. Bl.* **54** (1998) 513-517
- NAUJACK, B.: Eine empirische Untersuchung zum Lernen von Grundideen des Fraktalmodells. In: KOMOREK, M.; DUIT, R.; SCHNEGELBERGER, M. (Hrsg.): *Fraktale im Unterricht: zur didaktischen Bedeutung des Fraktalbegriffs*. IPN Kiel (1998) 151-182
- NICOLIS, G.; PRIGOGINE, I.: *Self-organization in nonequilibrium systems*. Wiley, New York, (1977)
- NIEDERSÄCHSISCHES KULTUSMINISTERIUM (Hrsg.): *Rahmenrichtlinien für das Gymnasium – gymnasiale Oberstufe Chemie*. Schroedel Verlag, Hannover (1997)
- NORDMEIER, V.: *Fraktale in der Physik. Einfache Experimente für den Physikunterricht*. In: KOMOREK, M.; DUIT, R.; SCHNEGELBERGER, M. (Hrsg.): *Fraktale im Unterricht: zur didaktischen Bedeutung des Fraktalbegriffs*. IPN Kiel (1998) 183-202
- NOYES, R. M.; FIELD, R. J.; KÖRÖS, E.: Oscillations in Chemical Systems. I. Detailed Mechanism in a System Showing Temporal Oscillations. *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 1394-1395
- NOYES, R. M.: A Generalized Mechanism for Bromate-Driven Oscillators Controlled by Bromide. *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4644-4649
- NOYES, R. M.: Gas-Evolution Oscillators. 4. Characteristics of the Steady State for Gas Evolution. *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 2827-2833

- NOYES, R. M.: Oscillations in Homogeneous Systems. Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **84** (1980) 295-303
- NOYES, R. M.; RUBIN, M. B.; BOWERS, P. G.: An Alternative Model for Transport of Molecules Between Gas and Solution. J. Phys. Chem. **96** (1992) 1000-1005
- NOYES, R. M.; RUBIN, M. B.; BOWERS, P. G.: Transport of Carbon Dioxide Between Gas Phase and Water Under Well-stirred Conditions: Rate Constants and Mass Accomodation Coefficients. J. Phys. Chem. **100** (1996) 4167-4172
- OETKEN, M.: Oszillationserscheinungen an Metallelektroden. PdN-Ch 3/**47** (1998) 12-18
- OETKEN, M.; DUCCI, M.: Gekoppelte Oszillationen – oder: Batterien, die es eigentlich nicht geben darf. MNU **51** (1998) 223-229
- OETKEN, M.; RÖTTGEN, C.; DUCCI, M.: Passivitäts- und Oszillationseffekte an Metallen. **CHEMKON 4** (1997) 22-26
- OETKEN, M.; SCHWARZE, P.: Chaotische Oszillationen bei der elektrochemischen Auflösung von Eisen; CLB 1/**48** (1997) 15-20
- OETKEN, M.; SCHWARZE, P.: Periodenverdopplung und Intermittenz - Zeichen des Chaos in elektrochemischen Systemen Teil 1. CLB 2/**48** (1997) 59-62
- OETKEN, M.; SCHWARZE, P.: Periodenverdopplung und Intermittenz - Zeichen des Chaos in elektrochemischen Systemen Teil 2. CLB 3/**48** (1997) 92-96
- ORBÁN, M.: Oscillations and Bistability in the Cu(II)-Catalyzed Reaction between H₂O₂ and KSCN. J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 6893-6898
- OSTWALD, W.: Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. Z. phys. Chem. **35** (1900) 33-76
- PARISI, J.; MÜLLER, C.: Wie entstehen Strukturen? Universität Oldenburg, Einblicke Nr. 29 / April (1999)
- PEITGEN, H.-O.; JÜRGENS, H.; SAUPE, D.: Bausteine des Chaos: Fraktale. Springer, Berlin (u.a.), Klett-Cotta, Stuttgart (1992)
- PEITGEN, H.-O.; JÜRGENS, H.; SAUPE, D.: Chaos: Bausteine der Ordnung. Springer, Berlin (u.a.), Klett-Cotta, Stuttgart (1994)
- PLATH, P.J.: Jenseits des Moleküls. Raum und Zeit in der Chemie. Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden (1997)
- PRICE, P.B.; VERMILYEA, D.A.; WEBB, M.B.: On the growth and properties of electrolytic whiskers. Acta Metallurgica **6** (1958) 524-531
- PRIGOGINE, I.; STENGERS, I.: Das Paradox der Zeit. Zeit, Chaos und Quanten. Piper, München Zürich (1993)
- REICH, R.: Oszillierende chemische Reaktionen. MNU **43** (1990) 145-152
- REIMANN, A.: Oszillierende Reaktionen – Die Briggs-Rauscher-Reaktion in Theorie und Experiment. PdN-Ch 5/**43** (1994) 43-46

- REINARTZ, E.: Logistische Wachstumsdynamik und Chaos. Materialien für eine mathematische Unterrichtseinheit in grundlegende, fächerübergreifende Sichtweisen im Pflichtunterricht der Jahrgangsstufe 10. – <http://www.jan-wellem.rz.uni-duesseldorf.de/leibniz-gymn/chaos/chaos.htm>
- ROESKY H. W.; MÖCKEL, K.: Chemische Kabinettstücke: spektakuläre Experimente und geistreiche Zitate. VCH, Weinheim, 1. Aufl. (1996)
- ROSENFELD, J.: Von Schmetterlingen und Wirbelstürmen. Spektrum der Wissenschaft Spezial: Wetter und Klima 7 (2000) 6-14
- ROTH, E. M.; SHANLEY, E. S.: Stability of Pure Hydrogen Peroxide. Ind. Eng. Chem. (1953), **45**, 2343-2349
- RUBIN, M. B.; NOYES, R. M.: Measurements of Critical Supersaturation for Homogeneous Nucleation of Bubbles. J. Phys. Chem. **91** (1987) 4193-4198
- RUBIN, M. B.; NOYES, R. M.; SMITH, K. W.: Gas Evolution Oscillator . 9. A Study of the Ammonium Nitrate Oscillator. J. Phys. Chem. **91** (1987) 1618-1622
- RUNGE, F. F.: Der Bildungstrieb der Stoffe. Oranienburg 1855; Nachdruck erschienen in : Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 272: Selbstorganisation chemischer Strukturen, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt a. M., 2. Aufl. (1999) 58-62
- RUNGE, F. F.: Zur Farbenchemie – Musterbilder für Freunde des Schönen und zum Gebrauch für Zeichner, Maler, Verzierer und Zeugdrucker. Berlin 1850; Nachdruck erschienen in : Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Bd. 272: Selbstorganisation chemischer Strukturen, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt a. M., 2. Aufl. (1999) 48-57
- RUSTICI, M.; CARAVATI, C.; PETRETTO, E.; BRANCA, M.; MARCHETTINI, N.: Transition Scenarios during the Evolution of the Belousov-Zhabotinsky Reaction in an Unstirred Batch Reactor. J. Phys. Chem. A **103** (1999) 6564-6570
- RUSTICI, M.; BRANCA, M.; CARAVATI, C.; MARCHETTINI, N.: Evidence of a chaotic transient in a closed unstirred cerium catalyzed Belousov-Zhabotinsky system. Chem. Phys. Lett. **263** (1996) 429-434
- SAGUÉS, F.; LÓPEZ-SALVANS, M.Q.; CLARET J.: Growth and form in quasi-two-dimensional electrocrystallization. Phys. Rep. **337** (2000) 97-115
- SCHLICHTING H. J.: Auf der Grenze liegen immer die seltsamsten Geschöpfe. Nichtlineare Systeme aus der Perspektive ihrer fraktalen Grenzen. MNU **47** (1994) 451-463
- SCHLICHTING H. J.: Schöne fraktale Welt – Annäherung an ein neues Konzept der Naturwissenschaften. MNU **45** (1992) 202-214
- SCHLICHTING, H. J.: Energie, Entropie, Synergie – Ein Zugang zur nichtlinearen Physik. MNU **46** (1993) 138-148
- SCHLICHTING, H. J.; NORDMEIER, V.: Strukturen im Sand – Kollektives Verhalten und Selbstorganisation bei Granulaten. MNU **49** (1996) 232-332

- SCHMIDKUNZ, H.: Das Streben nach Unordnung als treibende Kraft bei chemischen Reaktionen. *NiU-P/C* **24** (1987) 167-171
- SCHNEEWEISS, M. A.; KOLB, D.M.: Das Rastertunnelmikroskop in der Elektrochemie. *ChiuZ* **34** (2000) 72-83
- SCHNEIDER, F. W.; MÜNSTER, A. F.: Nichtlineare Dynamik in der Chemie; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford (1996)
- SCHROEDER, M.: Fraktale, Chaos und Selbstähnlichkeit. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg (u.a.) (1994)
- SCHUMANN, E.: Schumanns Fotomappe Teil 7 – Perspektiven einer Weide (1984-1986)
- SEITER, H., FISCHER, H.; ALBERT, L.: Elektrochemisch-morphologische Studien zur Erforschung des Mechanismus der Elektrokristallisation, fern vom Anfangszustand. *Electrochim. Acta* **2** (1960) 97-120
- SEVCIK, P., ADAMCIKOVA, L.: Effect of a Gas Bubbling and Stirring on the Oscillating Bray-Liebafsky Reaction. *J. Phys. Chem. A.*, **102** (1998) 1288-1291
- SIEGERT, F.; STEINBOCK, O.: Die Natur schlägt Wellen – Spiralwellen organisieren die Entwicklung sozialer Amöben. In: DEUTSCH, A. (HG.): *Muster des Lebendigen. Faszination ihrer Entstehung und Simulation.* Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden (1994)
- SHARMA, K. R., NOYES, R. M.: Oscillations in Chemical Systems. 13. A Detailed Molecular Mechanism for the Bray-Liebafsky Reaction of Iodate and Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4345-4361
- SHOWALTER, K.; NOYES, R. M.: Oscillations in Chemical Systems. 24. Oscillatory Decomposition of Formic Acid in Sulfuric Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1042-1049
- SIERPINSKI, W.: Sur une courbe cantorienne qui contient une image biunivoquet et continue detoute courbe donnée. *C. R Acad. Paris* **162** (1916) 629-632
- SMITH, K. W.; NOYES, R. M.: Gas Evolution Oscillators. 3. A Computational Model of the Morgan Reaction. *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 1520-1524
- SMITH, K. W.; NOYES, R. M.; BOWERS, P. G.: Gas Evolution Oscillators. 2. A Reexamination of Formic Acid Dehydration. *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 1514-1519
- STERN: Australien von oben. Gruner & Jahr, Hamburg, Heft 30, **53** (2000)
- STÜRZBECHER, V.: Bilder, die sich selber malen. *Spektrum der Wissenschaft*, Heft 4 (2001) 79-85
- TAUSCH, M. W: Ungleiche Gleichgewichte. **CHEMKON** **3** (1996) 123-127
- TAUSCH, M. W.; VON WACHTENDONK, M.: *Chemische Gleichgewichte – Elektrochemie, Stoff Formel Umwelt.* Buchner Verlag, Bamberg (1991)
- TAUSCH, M. W.; VON WACHTENDONK, M.: *Chemie SII (Gesamtband), Stoff Formel Umwelt.* Buchner Verlag, Bamberg (1995)

- TREINDL, L.; NOYES, R. M.: A New Explanation of the Oscillations in the Bray-Liebhafsky Reaction. *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 11354-11362
- VELARDE, M. G., NORMAND, C.: Convection. The spontaneous upwelling of a heated fluid can be understood only by untangling the intricate relations among temperature, viscosity, surface tension and other characteristics of the fluid. *Scientific American* **243** (1980) 79-93
- VICSEK, T.: *Fractal Growth Phenomena*. World Scientific, Singapore u.a., 2. Aufl. (1992)
- VOLMER, M.; WEBER, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für physikalische Chemie* **119** (1926) 277-301. In: *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 262: Zur Kinetik der Phasenbildung und der Elektrodenreaktionen, Acht Arbeiten von Max Volmer*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig (1983)
- WÄCHTERSHÄUSER, G.: Before enzymes and templates: theory of surface metabolism; *Microbiol. Rev.* **52** (1988a) 452-484
- WÄCHTERSHÄUSER, G.: Evolution of the first metabolic cycles; *Proc. Natn. Acad. Sci., U.S.A.* **87** (1990) 200-204
- WÄCHTERSHÄUSER, G.: Groundworks for an evolutionary biochemistry: The iron-sulfur world. *Prog. Biophys; Molec. Biol.* **58** (1992) 85-201
- WÄCHTERSHÄUSER, G.: Pyrite formation, the first energy source for life: a hypothesis; *Syst. Appl. Microbiol.* **10** (1988b) 207-210
- WEIßENBORN, L.; BAUSCH, R.: Dissipative räumliche Strukturen bei photochemischen Redoxreaktionen organischer Farbstoffe. *Naturwissenschaften* **70** (1983) 307-308
- WENISCH, H., HERRMANN, O.: Oszillierende Reaktionen am Beispiel der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion. *NiU-Ch* **1** (1990) 83-87
- WINFREE, A. T.: Spiral waves of chemical activity. *Science* **175** (1972) 634
- WITTEN, T.A.; SANDER, L.M.: Diffusion-Limited Aggregation, a Kinetic Critical Phenomenon. *Am. Sci.* **47** (1981) 1400-1403
- WOODSON, J. H., LIEBHAFSKY, H. A.: Pulses in Iodide Concentration during the periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Nature* **224** (1969) 690
- WRANGLÉN, G.: Dendrites and growth layers in the electrocrystallization of metals. *Electrochim. Acta* **2** (1960) 130-146
- YUAN, ZHI; RUOFF, P.; NOYES, R. M.: Gas Evolution Oscillators. 7. A Qualitative Modeling Test for the Morgan Reaction. *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5726-5732
- ZAIKIN, A. N.; ZHABOTINSKY, A. M.: Ausbreitung von Konzentrationswellen in einem zweidimensionalen selbstoszillierenden Medium in flüssiger Phase [A38]. *Nature* **225** (1970) 535-537. In: *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 272: Selbstorganisation chemischer Strukturen*. 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt (1999)

- ZEI, M. S.; QIAO, G.; LEHMPFUKL, G.; KOLB, D. M.: The Influence of Anions on the Structure of Underpotentially Deposited Cu on Au(111): A LEED, RHEED and AES Study. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** (1987) 349-353
- ZEITLER, H.; PAGON, D.: *Fraktale Geometrie – eine Einführung*. Vieweg Verlag, Braunschweig, Wiesbaden (2000)
- ZHABOTINSKY, A. M.: Eine periodische Oxidationsreaktion in flüssiger Phase (1964). In: *Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Band 272: Selbstorganisation chemischer Strukturen*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, 2. Aufl. (1999)
- ZHABOTINSKY, A. M.: Oscillating Bromate Oxidative Reactions. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **84** (1980) 303-308
- ZHANG, K.-Q.; WANG, M.; ZHONG, S.; CHEN, G.-X.; MING, N.-B.: Pattern selection induced by electroconvection in the electrodeposition of iron. *Phys. Rev. E* **61** (2000) 5512-5519

10. ANHANG

Anhang I: Untersuchungen zu oszillierenden Gasfreisetzungen

Anhang II: Untersuchungen zu chaotischen Verhaltensweisen in der BZ-Reaktion

Anhang III: Tabelle zu den Parametern der elektrolytischen Metallbaumabscheidung

Anhang IV: Unterrichtsmaterialien und Fragebögen zur Konzeption

Anhang I: Untersuchungen zu oszillierenden Gasfreisetzungen

Versuch A.1: Gasentwicklungsozillationen bei der Stickstoffentwicklung aus Ammoniumnitrit nach [KAUSHIK, YUAN, NOYES 1986]

Geräte und Chemikalien

Geräte analog zu Versuch 3.1. 100 mL Becherglas, Schwefelsäure ($c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ mol/L), Ammoniumsulfat, Natriumnitrit, Natriumperchlorat (wasserfrei).

Versuchsdurchführung

Zunächst werden zwei Ausgangslösungen angesetzt: Lösung A enthält 26,4 g (0,2 mol) Ammoniumsulfat in 100 g der Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,2$ mol/L, Lösung B enthält 27,6 g (0,4 mol) Natriumnitrit und 49,0 g (0,4 mol) Natriumperchlorat in 100 g Wasser.

In einem ersten Versuchsteil werden nun 11,2 mL der Lösung A mit 13,1 mL der Lösung B in einem Becherglas vermischt und zusammen mit einem Rührkern auf einen Magnetrührer gestellt. Während der Reaktion wird nun mit einer Umdrehungsgeschwindigkeit von etwa 200 Upm gerührt.

In einem zweiten Versuchsteil wird der Reaktionsverlauf mit der in Abb. 3.3 beschriebenen Messapparatur aufgezeichnet. Hierbei werden 5,5 mL der Lösung A und 6,5 mL der Lösung B in ein Reagenzglas gegeben und ohne Rührung an den Manometeraufbau angeschlossen.

Versuchsbeobachtung

Im ersten Versuchsteil kann beobachtet werden, dass die Lösung in Pulsen Blasen entwickelt und dann für kurze Zeit eine sehr starke Gasentwicklung aufweist. Danach wird die Lösung wieder fast gänzlich blasenfrei, bevor der nächste Puls beginnt. Unter Umständen sind mehrere Versuche notwendig, um eine Oszillation deutlich erkennbar werden zu lassen.

Im zweiten Versuchsteil kann eine Gasentwicklungsozillation sowohl am Manometer abgelesen als auch in der Lösung deutlich erkannt werden. Eine aufgenommene Messreihe ist in Abb. A.1 aufgetragen.

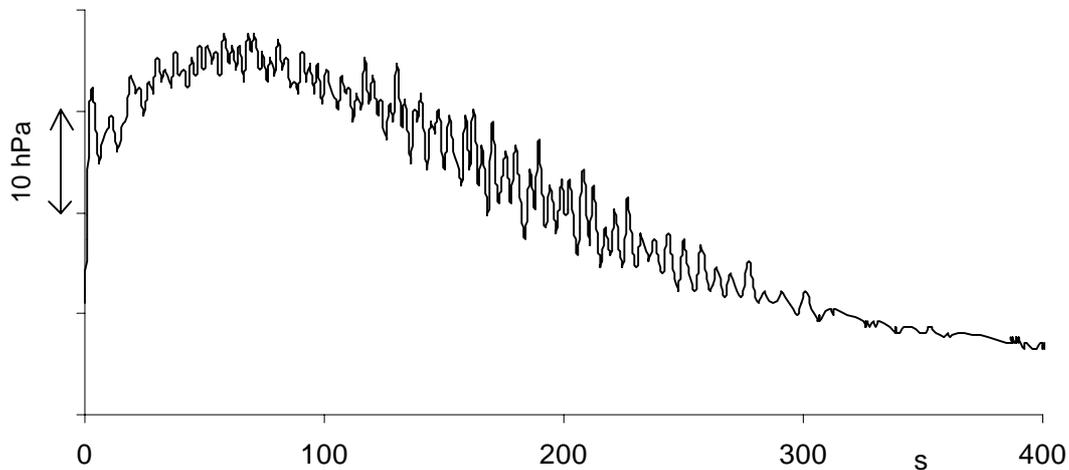


Abb. A.1: Oszillierende Stickstoff-Bildung aus Ammoniumnitrit in schwefelsaurer Lösung ($c(\text{NaNO}_2) = 2 \text{ mol/L}$, $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaClO}_4) = 2 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \text{ca. } 0,1 \text{ mol/L}$) ohne Temperierbad und ohne Rührung im Reagenzglas.

Versuch A.2: Gasentwicklungsozillationen bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung durch Zugabe von Lugolscher Lösung nach [BRANDL 1987]

Geräte und Chemikalien

Geräte analog zu Vers. 3.1. Wasserstoffperoxid-Lösung, $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 35 \%$, Lugolsche Lösung ($w(\text{I}_2) = 5 \%$, $w(\text{KI}) = 10 \%$)

Versuchsdurchführung

Der Versuch wird analog zu Abb. 3.3 aufgebaut. Dann werden in ein Reagenzglas 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung und 0,5 mL Lugolsche Lösung gegeben. Danach wird das Reagenzglas ohne Temperierbad an die Messapparatur angeschlossen.

Versuchsbeobachtung

In der zunächst bräunlich gefärbten Reaktionslösung beginnt nach einer gewissen Vorlaufzeit von etwa 150 s eine oszillierende Gasentwicklung, die immer heftiger wird. Dabei erhöht sich die Temperatur ebenfalls immer weiter und die Lösung entfärbt sich unter Entstehung von Iod-Dämpfen. In Abb. A.2 wird sichtbar, dass nach etwa 300 s die Oszillation aufhört und sich kontinuierlich in hohem Maße Gas entwickelt. Dabei steigt die Schaumkrone immer weiter an, bis schließlich die gesamte Lösung als

Schaum vorliegt. Die Messung wird abgebrochen, sobald die Schaumkrone den Reagenzglasrand erreicht. Die Lösungstemperatur beträgt dann etwa 90 °C.

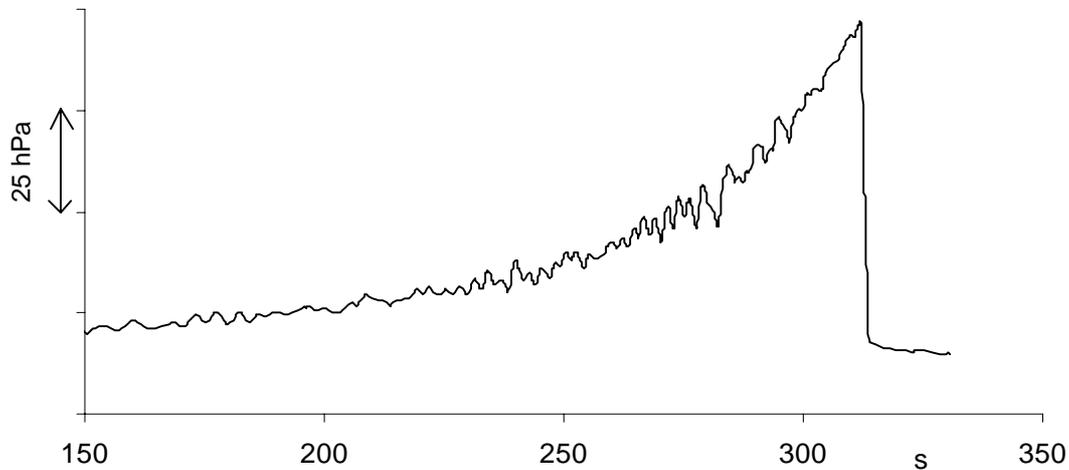


Abb. A.2: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall durch Zugabe von Lugolscher Lösung, Abbruch bei Überschäumen

Versuch A.3: Potentialoszillationen bei der durch Kupfer(II)-Ionen katalysierten Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Kaliumthiocyanat

Geräte und Chemikalien

2 Bechergläser (50 mL), Magnetrührer mit Rührkern, Thermometer, Wasserbad, Spannungsmessgerät, Spannungsmesswandler (z.B.: Metex 3650), Computer, Kabelmaterial, Stativmaterial, Salzbrücke, Platindraht, Silber/Silberchlorid-Elektrode, Kaliumchlorid-Lösung, $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,75 \text{ mol/L}$, Natriumsulfat-Lösung, $c(\text{Na}_2(\text{SO}_4)) = 1 \text{ mol/L}$, Kupfersulfat-Lösung, $c(\text{CuSO}_4) = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, Kaliumthiocyanat-Lösung, $c(\text{KSCN}) = 0,225 \text{ mol/L}$, Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 0,075 \text{ mol/L}$

Versuchsaufbau

Der Versuch wird gemäß Abb. A.3 aufgebaut. Dabei werden die Platin und die Silber/Silberchlorid-Elektrode über ein Voltmeter miteinander verbunden. Weiterhin werden diese Elektroden über einen Spannungs-Messwandler mit dem Computer verbunden, so dass der zeitliche Potentialverlauf aufgezeichnet werden kann.

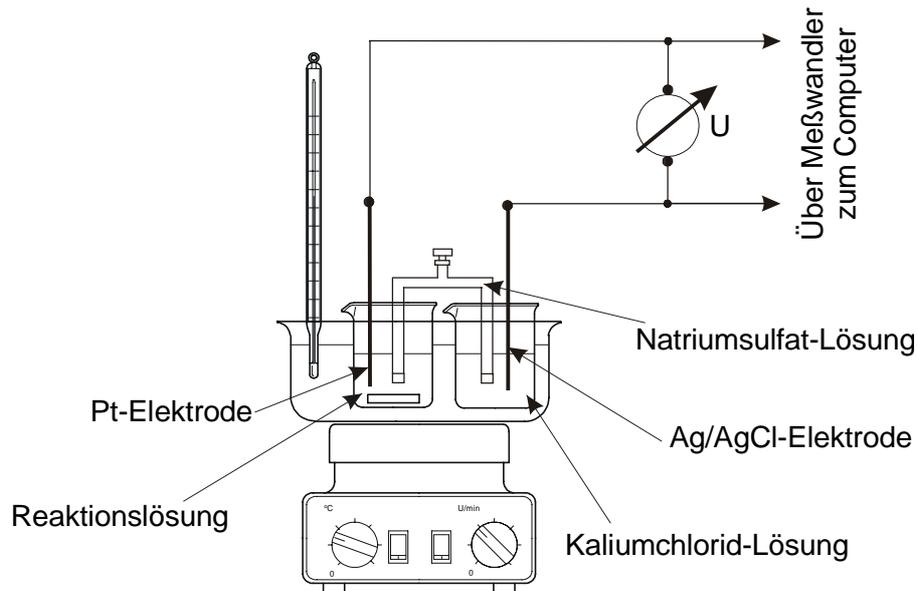


Abb. A.3: Aufbau zur Verfolgung von Potentialen in homogenen Lösungen.

Versuchsdurchführung

Nachdem das Wasserbad auf eine Temperatur von 25 °C gebracht wurde, wird zunächst die Salzbrücke mit der Natriumsulfat-Lösung gefüllt und in die Silber/Silberchlorid-Referenzhalbzelle die Kaliumchlorid-Lösung gegeben. Dann werden in das zweite 50 ml Becherglas 5 mL der Kupfersulfat-Lösung, 5 mL der Kaliumthiocyanat-Lösung, 10 mL der Natronlauge und 10 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben. Damit hat die entstehende Reaktionslösung die Konzentrationen $c(\text{CuSO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{KSCN}) = 0,0375 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaOH}) = 0,025 \text{ mol/L}$ und $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25 \text{ mol/L}$. Nun kann die computergestützte Messwerterfassung gestartet werden. Während der Messung wird die Reaktionslösung mäßig gerührt (ca. 200 Upm).

Versuchsbeobachtung

Direkt nach dem Vermischen der Reaktionslösung färbt sich die Lösung gelb, wobei das Potential in der Lösung zunächst ansteigt. Dabei setzt eine schwache Gasblasenentwicklung ein. Mit dem anschließenden Fallen des Potentials hellt sich die Farbe der Lösung wieder geringfügig auf. Oszillationen in der Gasentwicklungsstärke konnten mit der in Vers. 3.1 beschriebenen Messmethode nicht beobachtet werden.

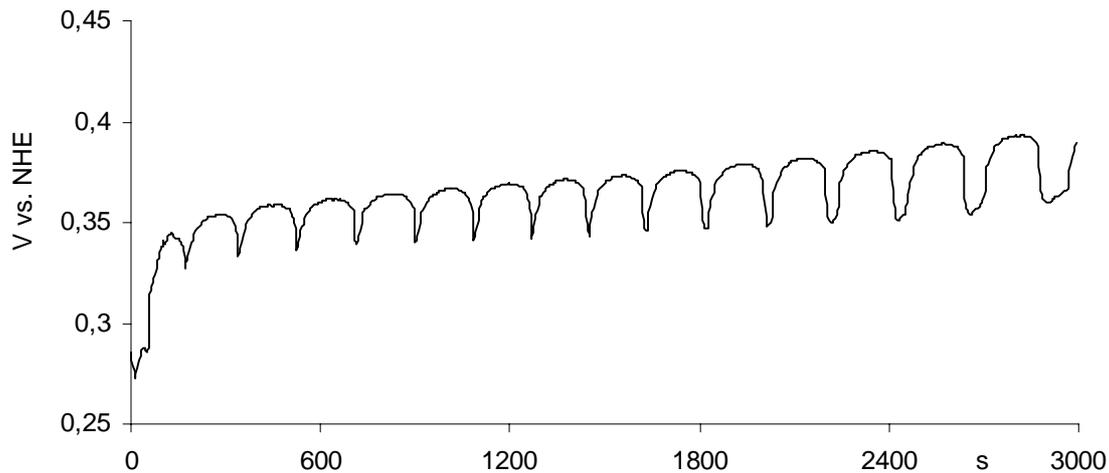


Abb. A.4: Potentialverlauf gegen NHE der Kupfer(II)-Ionen katalysierten Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Kaliumthiocyanat bei 25 °C. ($c(\text{CuSO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$, $c(\text{KSCN}) = 0,0375 \text{ mol/L}$, $c(\text{NaOH}) = 0,025 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 0,25 \text{ mol/L}$).

Versuch A.4: Untersuchung der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in konzentrierter Salzsäure

Geräte und Chemikalien

Neue Reagenzgläser, Salzsäure, $c(\text{HCl}) = 12 \text{ mol/L}$, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, zwei 5 mL Kolbenpipetten, Becherglas, Thermometer

Versuchsdurchführung

In das Reagenzglas werden 5 mL der Salzsäure und 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und gut vermischt. In einem zweiten Ansatz wird ebenso verfahren, jedoch wird dieser in ein Temperierbad mit 20 °C gestellt.

Versuchsbeobachtung und Ergebnisse

Bei Zusammengabe der Lösungen färbt sich das Reaktionsgemisch schnell gelblich grün und es bildet sich Chlorgas. Langsam setzt dann eine Gasentwicklung ein, die allmählich stärker wird, wobei sich die Temperatur erhöht. Nachdem eine gewisse Stärke erreicht ist, verläuft die Gasentwicklung in Pulsen.

Die Lösung im Wasserbad färbt sich ebenfalls gelblich grün und eine leichte Gasentwicklung stellt sich ein, jedoch wird diese nicht stärker, sondern bleibt kontinuierlich auf einem Niveau. Entfernt man nach etwa 10 Minuten das Reagenzglas aus dem Temperierbad, so wird auch hier die Gasentwicklung stärker und es sind schließlich Oszillationen zu beobachten.

Versuch A.5: Untersuchung der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in perchlorsaurer Natriumchlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien

Neue Reagenzgläser, Natriumchlorid-Lösung, $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol/L}$, Perchlorsäure, $c(\text{HClO}_4) = 9,2 \text{ mol/L}$, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, drei 5 mL Kolbenpipetten

Versuchsdurchführung

In einem Reagenzglas werden 2,5 mL der Perchlorsäure, 2,5 mL der Natriumchlorid-Lösung und 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung vermischt. Zum Vergleich werden in ein zweites Reagenzglas 5 mL der Perchlorsäure und 5 mL der Wasserstoffperoxid gegeben.

Versuchsbeobachtung und Ergebnisse:

In der Lösung ohne Natriumchlorid sind nach 30 Minuten vereinzelt einige Blasen zu beobachten, die sich am Reagenzglasrand absetzen. In der mit Natriumchlorid versetzten Lösung setzt nach etwa 10 Minuten eine leichte Blasenbildung ein, die langsam etwas stärker wird. Nach 30 Minuten ist eine leichte kontinuierliche Blasenbildung zu beobachten, die in der Lösung ohne Natriumchlorid ausbleibt.

Versuch A.6: Untersuchung des Einflusses der Säure bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in Natriumchlorid-Lösung

Geräte und Chemikalien

Neue Reagenzgläser, Natriumchlorid-Lösung, $c(\text{NaCl}) = 5 \text{ mol/L}$, Perchlorsäure, $c(\text{HClO}_4) = 9,2 \text{ mol/L}$, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, drei 5 mL Kolbenpipetten, Magnetrührer mit Heizung und Rührkern, Becherglas, Thermometer

Versuchsdurchführung

In zwei Reagenzgläsern werden jeweils 5 mL der Natriumchlorid-Lösung und 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung vermischt. Eines der Reagenzgläser wird bei Raumtemperatur beobachtet, das andere wird in ein auf 50 °C temperiertes Wasserbad gestellt. Nach einiger Zeit werden in die Reagenzgläser einige Tropfen Perchlorsäure gegeben.

Versuchsbeobachtung und Ergebnisse

Vor der Perchlorsäurezugabe bilden sich in der 50 °C warmen Lösung nach etwa 10 Minuten kontinuierlich einige Blasen. Durch die Zugabe von Perchlorsäure wird diese leichte Gasentwicklung etwas stärker.

Die Blasenbildung in der Lösung auf Raumtemperatur ist insgesamt sehr viel schwächer und setzt später ein. Aber auch dort kann eine sehr schwache kontinuierliche Gasentwicklung beobachtet werden, die durch Zugabe von Perchlorsäure etwas stärker wird.

Versuch A.7: Untersuchung des Einflusses von Chlorgas auf die Wasserstoffperoxid-Zersetzung in perchlorsaurer Lösung

Geräte und Chemikalien

Neue Reagenzgläser, Perchlorsäure, $c(\text{HClO}_4) = 9,2 \text{ mol/L}$, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, zwei 5 mL Kolbenpipetten, Kolbenprober, Gasentwicklerapparatur, Gummischlauch, spitz ausgezogenes Glasrohr, konzentrierte Salzsäure, $w(\text{HCl}) = 37 \%$, Kaliumpermanganat

Versuchsdurchführung

In einer Gasentwicklerapparatur wird durch Auftropfen von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumpermanganat Chlorgas hergestellt. Dieses wird in einem Kolbenprober aufgefangen. Dann werden in das Reagenzglas 5 mL der Perchlorsäure und 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung gegeben und gut geschüttelt. Nun leitet man mit einem spitz ausgezogenen Glasrohr das Chlorgas aus dem Kolbenprober durch die Lösung.

Versuchsbeobachtung und Ergebnisse

Nachdem etwa 10 mL Chlorgas in die Lösung eingeleitet wurden, ist während des Einleitens eine leichte Gasentwicklung zu beobachten. Es bilden sich hier sehr fein verteilte kleine Blasen, die gleich darauf aufsteigen. Erst bei weiterer Einleitung bilden sich erneut fein verteilte Blasen in der Lösung. Eine vergleichende Lufteinleitung in die gleiche Lösung weist diese zusätzlich zu den aufsteigenden Luftblasen entstehende Bildung einiger Blasen nicht auf.

Versuch A.8: Untersuchung des Einflusses von Stickstoffoxiden auf die Wasserstoffperoxid-Zersetzung in perchlorsaurer Lösung

Geräte und Chemikalien

Reagenzglasständer, neues Reagenzglas, Perchlorsäure, $c(\text{HClO}_4) = 9,2 \text{ mol/L}$, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, zwei 5 mL Kolbenpipetten, Kolbenprober, Gasentwicklerapparatur, Gummischlauch, spitz ausgezogenes Glasrohr, konzentrierte Salpetersäure, $w(\text{HNO}_3) = 67 \%$, Kupferspäne, Magnetprüher mit Heizfunktion und Rührkern, Becherglas, Thermometer

Versuchsdurchführung

In einer Gasentwicklungsapparatur werden durch Auftropfen von konzentrierter Salpetersäure auf Kupferspäne Stickstoffoxide hergestellt, die in einem Kolbenprober aufgefangen werden. Nun werden in einem Reagenzglas 5 mL der Perchlorsäure mit 5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung gemischt. Die Lösung wird nun in einem Wasserbad auf 50 °C temperiert. Dann werden durch ein spitz ausgezogenes Glasrohr die Stickstoffoxide in die Lösung eingeleitet.

Beobachtung und Ergebnisse

Sofort nach dem Einleiten des Gases setzt eine zunächst leichte Gasentwicklung ein, die mit weiterer Einleitung etwas stärker wird. Nachdem 25 mL Gas eingeleitet wurden, kann eine kurze oszillierende Gasentwicklung beobachtet werden, die jedoch nach wenigen Peaks wieder beendet ist. Die Gasentwicklung wird gleich danach wieder schwächer und verläuft kontinuierlich. Bei erneuter Stickstoffoxideinleitung beobachtet man wiederum dasselbe Phänomen.

Versuch A.9: Untersuchung der Gasentwicklungsozillation bei der Wasserstoffperoxid-Zersetzung in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat-Lösung in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

Geräte und Chemikalien

Analog zu Versuch 3.1, Salpetersäure der Konzentrationen, $c(\text{HNO}_3) = 1$ bis 10 mol/L , Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-nitrat Trihydrat.

Versuchsdurchführung

Nachdem der Versuch analog zu Abb. 3.3 aufgebaut wurde, werden in je 20 mL der unterschiedlich konzentrierten Säuren 12,08 g Kupfer(II)-nitrat Trihydrat gelöst, so dass diese eine Kupfer(II)-nitrat-Konzentration von $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 2,5 \text{ mol/L}$ besitzen. Nun werden in einer Versuchsreihe jeweils 5 mL dieser sauren Kupfer(II)-nitrat-Lösung und 5 mL Wasserstoffperoxid-Lösung in ein Reagenzglas gegeben und in das auf 50 °C temperierte Wasserbad gestellt. Das Reagenzglas wird mit dem Manometer verbunden. Dann wird die computergestützte Messung gestartet und der Reaktionsverlauf wird durch Druckänderung im Manometer aufgezeichnet.

Versuchsbeobachtung und Ergebnisse

Betrachtet man die einzelnen Messergebnisse (Abb. A.5), so ist festzustellen, dass die Reaktion mit steigender Säurekonzentration heftiger abläuft. Bei den Reaktionslösungen der Säurekonzentrationen, $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$ bis $c(\text{HNO}_3) = 1,5 \text{ mol/L}$, wird die Gasentwicklung nur langsam stärker. Oszillationen sind kaum zu verzeichnen. Bei weiterer Konzentrationserhöhung steigt die Gasentwicklungsgeschwindigkeit rascher an und die Oszillationen weisen größere Amplituden auf. Ab einer Säurekonzentration von $c(\text{HNO}_3) = 3,5 \text{ mol/L}$ nimmt die

Blasenbildung anfangs sehr stark zu, klingt dann aber im Laufe der Oszillation langsam wieder ab. Je höher die Säurekonzentration ist, desto heftiger die Reaktion und desto eher ist die Gasentwicklung zu Ende. Die Messreihe für die Säurekonzentration $c(\text{HNO}_3) = 5 \text{ mol/L}$ in der Reaktionslösung erhielt aufgrund der Heftigkeit der Reaktion eine abweichende Skalierung der Ordinatenachse. Weiterhin ist zu beachten, dass die Messreihe für die Reaktionslösung mit der Säurekonzentration $c(\text{HNO}_3) = 0,5 \text{ mol/L}$ mit einem verringerten Gasauslass am Manometer aufgenommen wurde und daher eine größere Steigung besitzt.

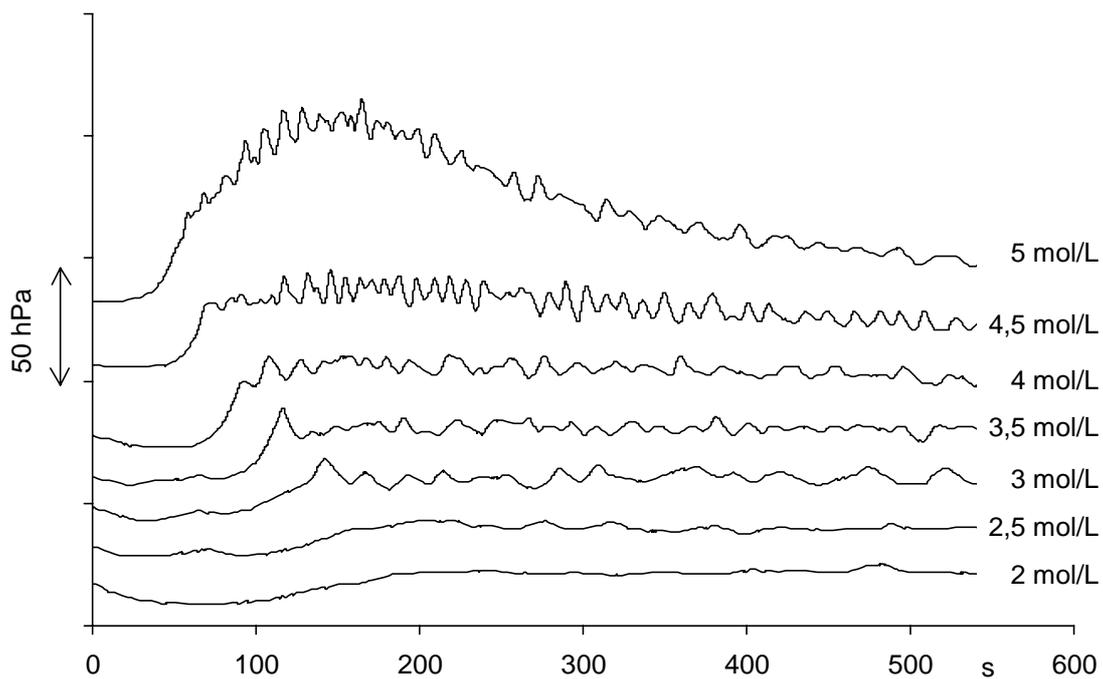


Abb. A.5: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 1,25 \text{ mol/L}$, bei 50°C und unterschiedlicher Salpetersäure-Konzentration, $c(\text{HNO}_3)$ siehe Diagramm

Versuch A.10: Einfluss der Gefäßgeometrie und der Füllhöhe auf die Gasentwicklungsozillation beim Zerfall von Wasserstoffperoxid in salpetersaurer Kupfer(II)-nitrat-Lösung

Geräte und Chemikalien

Aufbau analog Vers. 3.1, Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 9 \text{ mol/L}$, Kupfer(II)-nitrat Trihydrat, Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, verschiedene Reagenzgläser mit Durchmessern von 1 bis 3 cm

Versuchsdurchführung

Der Versuchsaufbau wird gemäß Abb. 3.3 gestaltet. Es werden entsprechend der erforderlichen Menge zur Einstellung der bestimmten Füllhöhe jeweils gleiche Volumina der Kupfer(II)-nitrat-Lösung, $c(\text{CuCl}_2) = 2,5 \text{ mol/L}$, in Salpetersäure, $c(\text{HNO}_3) = 9 \text{ mol/L}$, mit Wasserstoffperoxid-Lösung, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 11,6 \text{ mol/L}$, versetzt, so dass die Ausgangskonzentration der Lösung immer identisch ist. Die Temperatur sollte etwa $50 \text{ }^\circ\text{C}$ betragen.

Versuchsbeobachtung

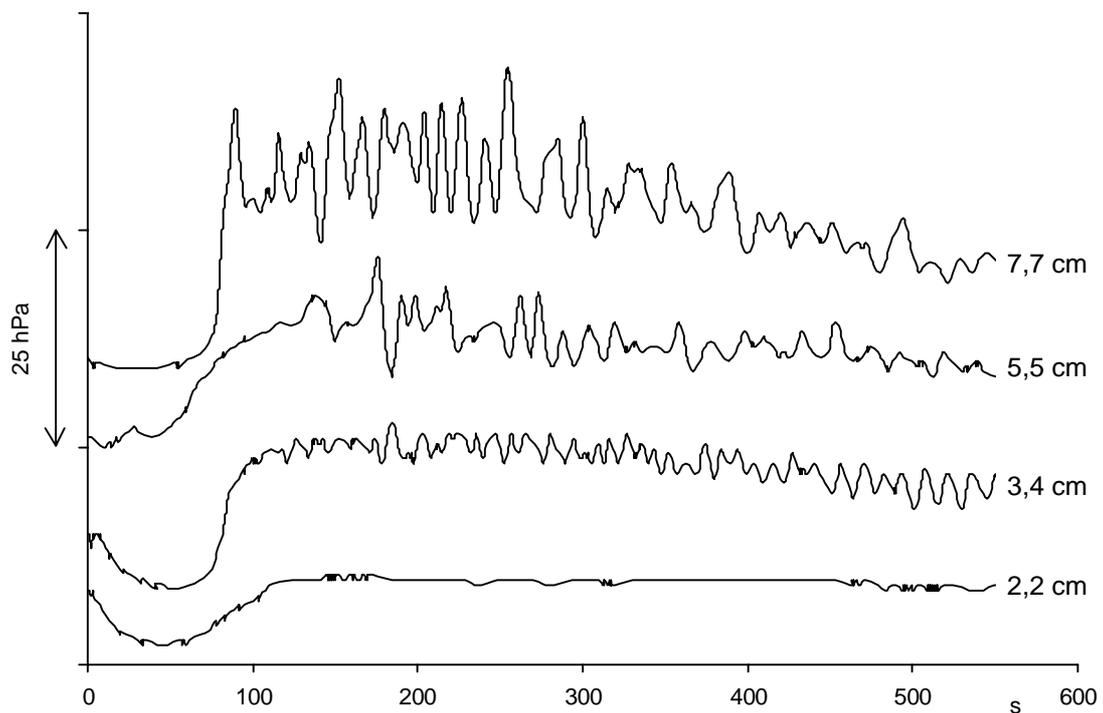


Abb. A.6: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$) bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ und unterschiedlichen Füllhöhen in einem Reagenzglas mit $\varnothing_{\text{innen}} = 15 \text{ mm}$

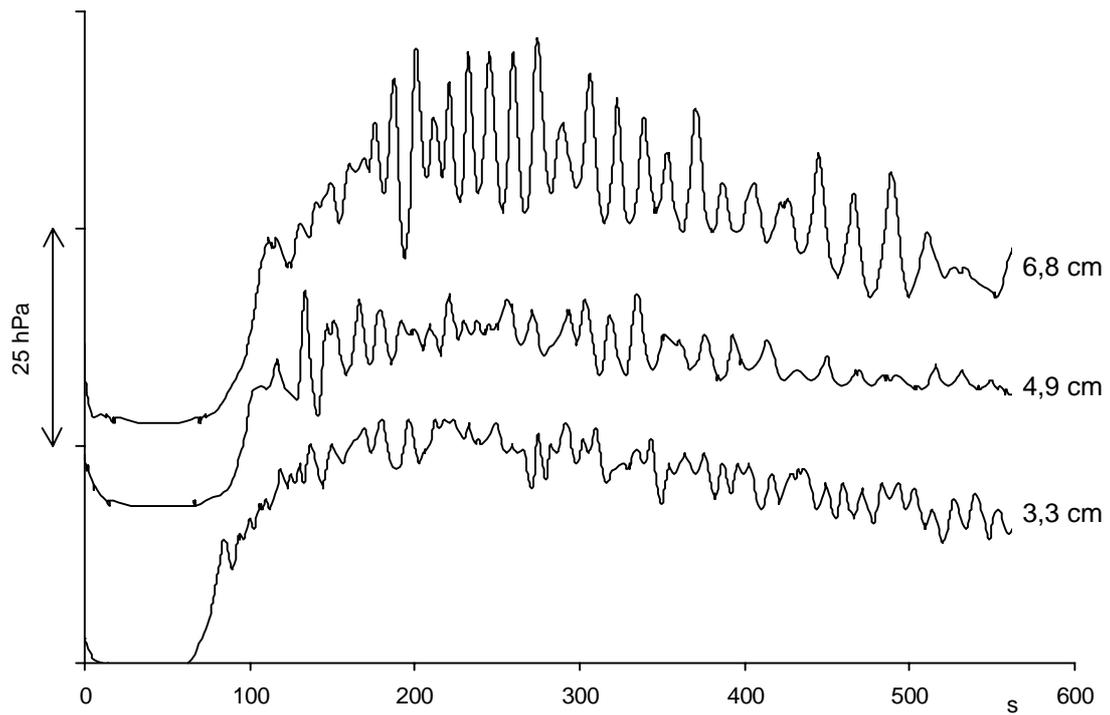


Abb. A.7: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$) bei 50 °C und unterschiedlichen Füllhöhen in einem Reagenzglas mit $\varnothing_{\text{innen}} = 20 \text{ mm}$

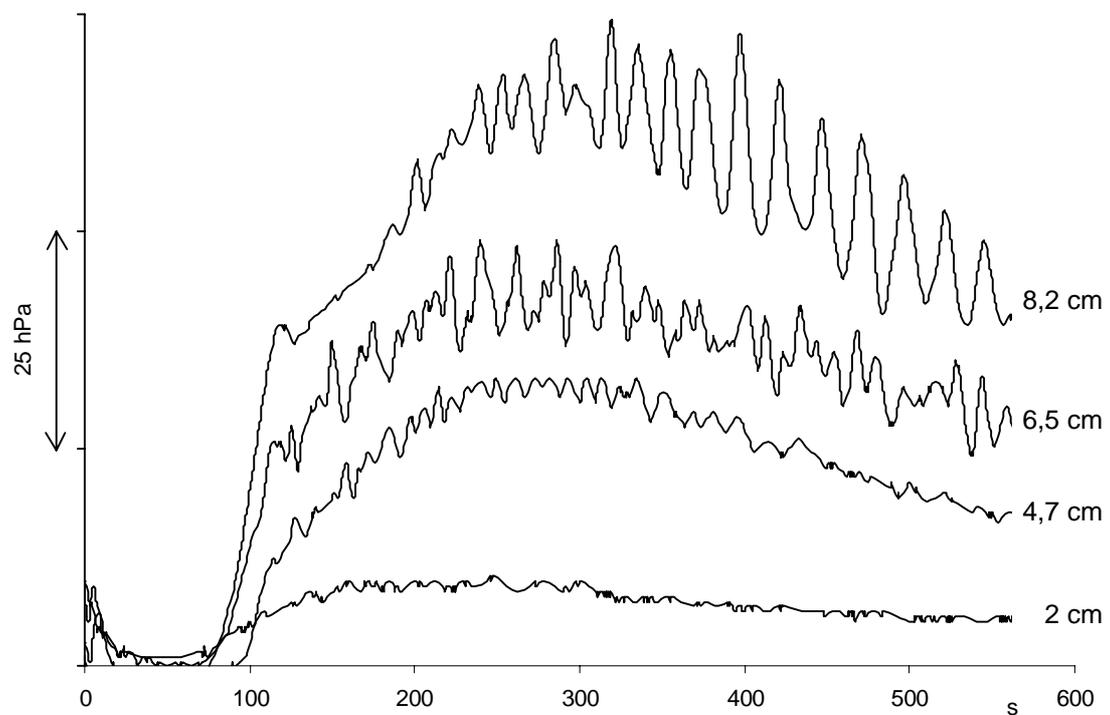


Abb. A.8: Gasentwicklung beim Wasserstoffperoxid-Zerfall ($c(\text{H}_2\text{O}_2) = 5,8 \text{ mol/L}$) in salzsaurer Kupfer(II)-chlorid-Lösung ($c(\text{HCl}) = 5 \text{ mol/L}$, $c(\text{CuCl}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$) bei 50 °C und unterschiedlichen Füllhöhen in einem Reagenzglas mit $\varnothing_{\text{innen}} = 28 \text{ mm}$

Die Ergebnisse sind in den Abb. A.6 bis A.8 dargestellt. Die Oszillationen werden mit zunehmender Füllhöhe im Reagenzglas deutlicher. Bei sehr geringen Füllstandshöhen ist nur eine kontinuierliche Gasentwicklung zu beobachten. Mit zunehmendem Volumen werden die Amplituden höher und während der Pulse bilden sich mehr Blasen.

Anhang II: Untersuchungen zu chaotischen Verhaltensweisen bei der BZ-Reaktion

Versuch A.11: Fotometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung nach RUSTICI et al. 1999

Geräte und Chemikalien

Becherglas (50 mL), Magnetrührer, Rührfisch (Länge 1 cm), Spektrofotometer (Spectronic 21, Bausch & Lomb), Plastikkuvette (1 x 1 x 4 cm³), Kabelmaterial, PC mit Messwerte-Erfassungssoftware ELV und 12-Bit-A/D-Wandler, schwefelsaure Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,09 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, schwefelsaure Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,30 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, schwefelsaure Cer(IV)-sulfat-Lösung, $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,004 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$, Aqua dest.

Versuchsdurchführung

Das Spektrofotometer wird über den 12-Bit-A/D-Wandler mit dem Computer verbunden. In Vorbereitung der Versuchsdurchführung wird die Plastikkuvette mit Aqua dest. gefüllt und das Spektrofotometer damit auf eine maximale Transmission bei einer Wellenlänge von 320 nm geeicht. Jeweils 5 mL der schwefelsauren Kaliumbromat-Lösung, der schwefelsauren Malonsäure-Lösung und der schwefelsauren Cer(IV)-sulfat-Lösung werden dann in das Becherglas gegeben und für 10 min bei 600 UpM und Raumtemperatur gerührt.

Die Anfangskonzentrationen in der so angesetzten BZ-Lösung betragen dann: $c(\text{KBrO}_3) = 0,03 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,10 \text{ mol/L}$, $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,0013 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$.

Anschließend wird die Küvette mit der durchmischten Lösung gefüllt und die Transmission der jetzt ungerührten Lösung bei Raumtemperatur durch Starten der ELV-Software aufgezeichnet. Die Aufnahmefrequenz beträgt 1 Hz. Aus den aufgezeichneten Werten für die Transmission T wird die Extinktion E berechnet und graphisch gegen die Zeit aufgetragen:

Versuchsergebnisse

Die Lösung oszilliert während der Rührung kaum wahrnehmbar zwischen schwach gelb und farblos. Die Extinktion der BZ-Lösung (Abb. A.9) zeigt Oszillationen über die gesamte Messdauer. Die Form und das Verhalten der Oszillationen ist aber uneinheitlich.

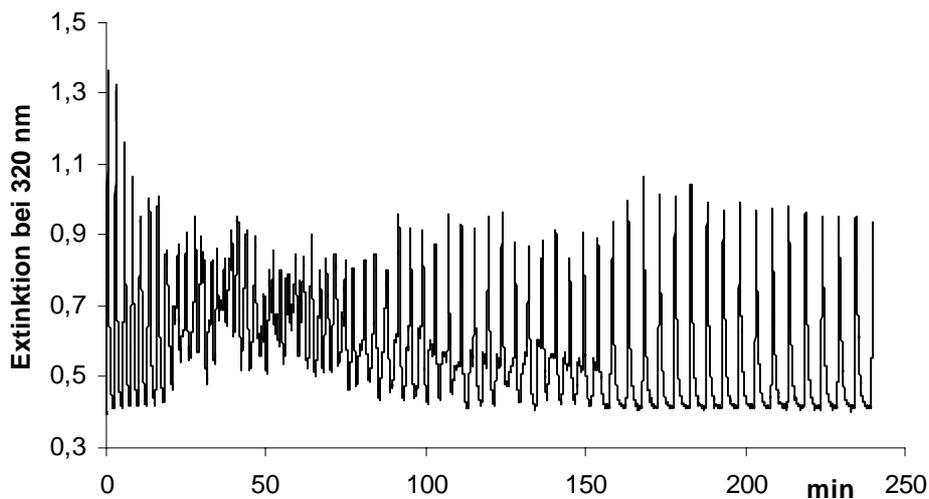


Abb. A.9: Extinktion-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,03 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,10 \text{ mol/L}$, $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,0013 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/L}$.

In den ersten 20 min der Messung verlaufen die Potenzienschwingungen relativ gleichmäßig, aber mit kontinuierlich abklingender Amplitude. Das Oszillationsverhalten kann in dieser Zeit als quasi-periodisch eingestuft werden.

Nach 20 min geht der Transmissionsverlauf dann in eine Phase mit völlig aperiodischem Verhalten über, die etwa bis 65 min andauert. Die Schwingungen erfolgen in dieser Zeit mit unregelmäßiger Amplitude. Ihr Wert bleibt dabei immer kleiner als in den ersten 20 min.

Nach etwa 90 min wird der Verlauf der Transmission dann langsam wieder regelmäßiger; die Amplitude wächst wieder etwas an. Zunächst ist eine Tendenz zur 2-Peak-Oszillation zu erkennen. Spätestens nach 160 min stabilisieren sich die Oszillationsminima aber auf relativ einheitliche Werte und das Transmissionsverhalten kann erneut als quasi-periodisch gedeutet werden.

Die Schwingungsfrequenz der Oszillationen verringert sich während der Messung von anfänglich $0,4 \text{ min}^{-1}$ auf $0,2 \text{ min}^{-1}$ gegen Ende.

Versuch A.12: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung mit 2:1-verdünnten Edukt-Lösungen

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 5.2, 4 Reagenzgläser, Aqua dest.

Versuchsdurchführung

Zum Ansatz der BZ-Lösung werden die Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,505 \text{ mol/L}$, die Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 1,499 \text{ mol/L}$, die Kaliumbromid-Lösung, $c(\text{KBr}) = 0,18 \text{ mol/L}$ und die Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,96 \text{ mol/L}$ im Verhältnis 2:1 verdünnt.

Es werden 4 mL jeder Vorratslösung im Reagenzglas mit 2 mL Aqua dest. vermischt. 3,75 mL der verdünnten Lösungen werden dann in ein Becherglas gegeben und nach dem Verschwinden der Gelbfärbung 0,1 mL der unverdünnten Ferroin-Lösung zugegeben. Danach wird wie in Versuch 3.6 verfahren; die Messfrequenz beträgt 10 Hz. Die Eduktkonzentrationen in der BZ-Lösung betragen nun: Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,084 \text{ mol/L}$, Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,250 \text{ mol/L}$, Kaliumbromid-Lösung, $c(\text{KBr}) = 0,030 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,490 \text{ mol/L}$.

Ergebnisse

Das Potential der BZ-Lösung (Abb. A.10) oszilliert während der gesamten Messung bis 200 min aperiodisch, eine Tendenz zu regelmäßigem Verhalten kann auch gegen Ende nicht erkannt werden. Die Oszillationen liegen zwischen 1100 mV und 1000 mV, mit Amplituden von 10 – 100 mV. Die Lage der Schwingungsmaxima ist dabei insgesamt stabiler als die der Schwingungsminima ohne dabei über längere Zeit annähernd konstant zu sein. Die Schwingungsfrequenz liegt zu Beginn bei $1,1 - 1,4 \text{ min}^{-1}$, gegen Ende bei $0,9 \text{ min}^{-1}$.

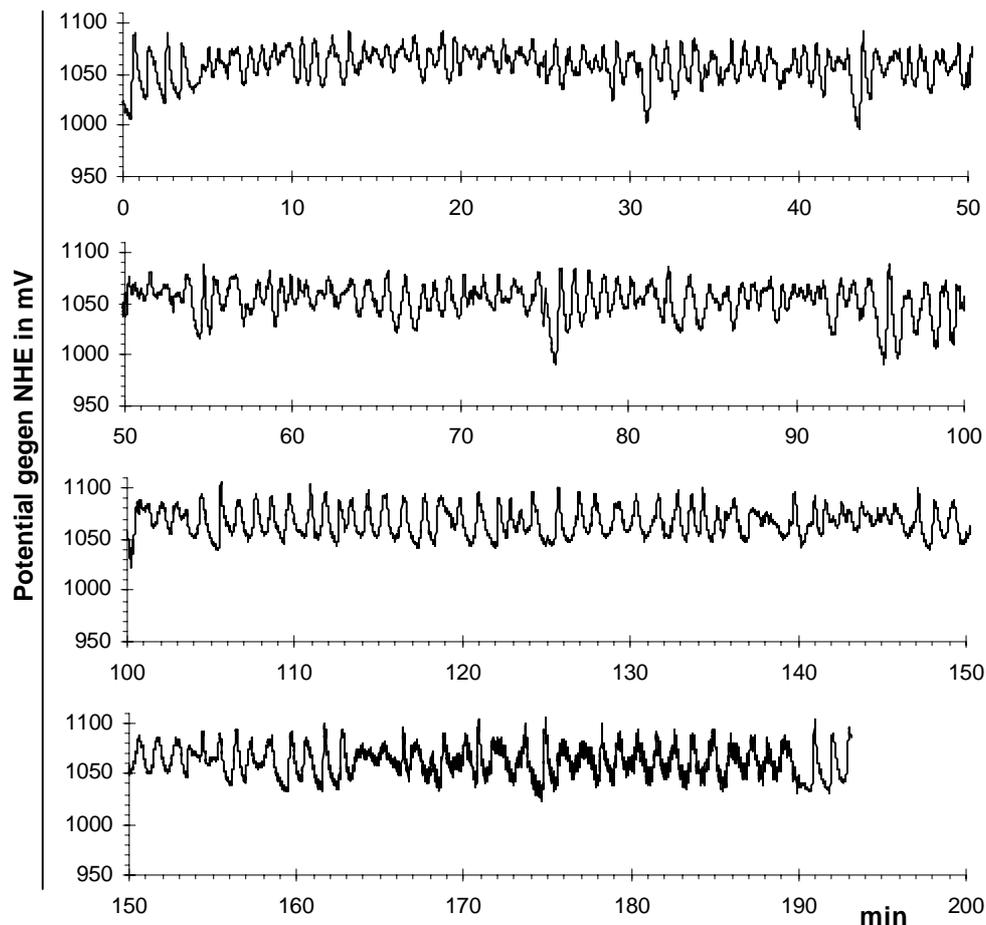


Abb. A.10: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBrO}_3) = 0,084 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,250 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,030 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,490 \text{ mol/L}$

Versuch A.13: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung mit 3:1-verdünnten Edukt-Lösungen

Geräte und Chemikalien

Analog zu Vers. 5.2, 4 Reagenzgläser, Aqua dest.

Versuchsdurchführung

Jeweils 3 mL der Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,505 \text{ mol/L}$, der Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 1,499 \text{ mol/L}$, der Kaliumbromid-Lösung, $c(\text{KBr}) = 0,18 \text{ mol/L}$ und der Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,96 \text{ mol/L}$ werden mit 1 mL Aqua dest. in je einem Reagenzglas vermischt. 3,75 mL der so 3:1-verdünnten Lösungen werden in ein Becherglas gegeben und 0,1 mL der unverdünnten Ferroin-Lösung nach dem Verschwinden der anfänglichen Gelbfärbung zugegeben. Anschließend wird wie in Vers. AXX verfahren; die Potentialmessung erfolgt mit 2 Hz.

Die Eduktkonzentrationen in der BZ-Lösung betragen hier: Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,095 \text{ mol/L}$, Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,28 \text{ mol/L}$, Kaliumbromid-Lösung, $c(\text{KBr}) = 0,034 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,550 \text{ mol/L}$.

Ergebnisse

Das Potential oszilliert während der Messung durchgehend aperiodisch (Abb. A.11). Die Amplitude der Oszillationen ist dabei mit 50 – 80 mV in den ersten 100 min vergleichsweise klein, in der Zeit danach bis 200 min wächst sie dann phasenweise in Form einer einseitig ausgelenkten Schwebung auf Werte bis zu 255 – 295 mV an. Dieses Verhalten erklärt sich durch den Zeitverlauf der Oszillationsminima, während die Lage der Schwingungsmaxima relativ stabil verläuft. Ein Übergang zu periodischem Potentialoszillationen kann während der Messung nicht erkannt werden. Die Schwingungsfrequenz verringert sich im Laufe der Zeit von etwa $1,2 \text{ min}^{-1}$ allmählich auf etwa $0,8 \text{ min}^{-1}$.

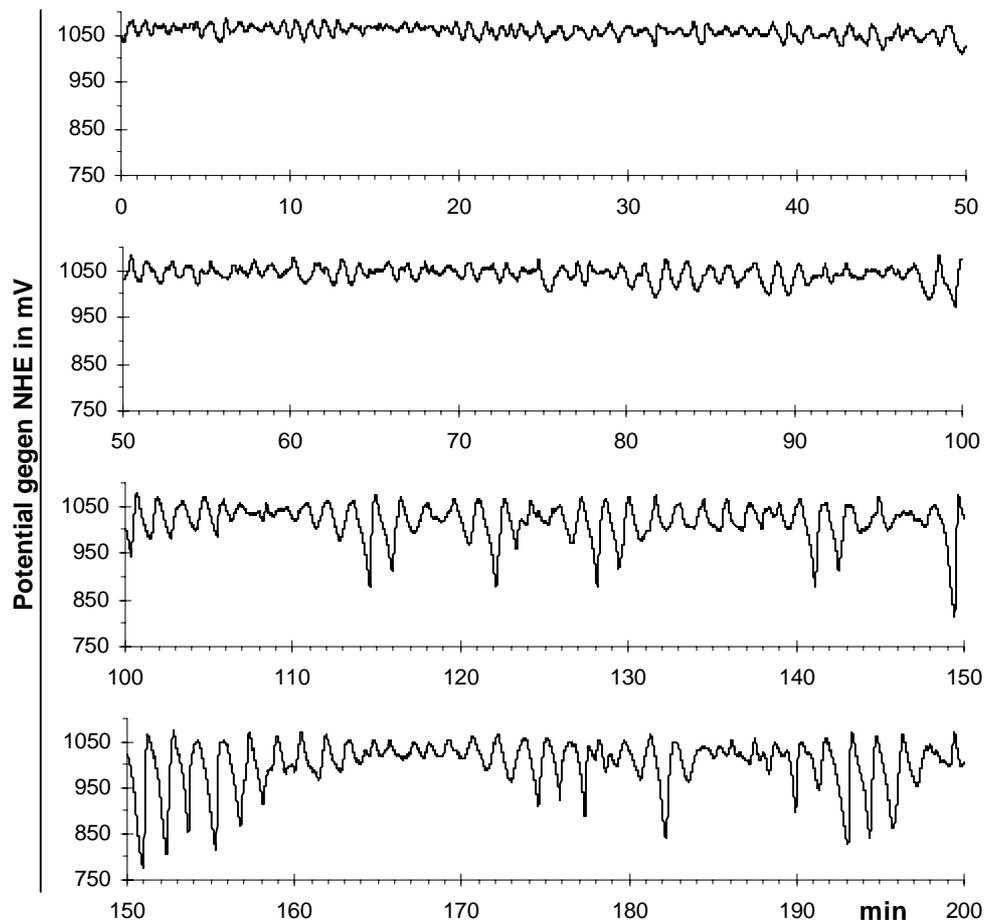


Abb. A.11: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferriin-Katalysator, $c(\text{Ferriin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBrO}_3) = 0,095 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,28 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,034 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,550 \text{ mol/L}$

Versuch A.14: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung bei verringerter Anfangskonzentration der Malonsäure

Geräte und Chemikalien

Entsprechend Vers. 5.2, zusätzlich 1 Reagenzglas, Aqua dest.

Durchführung

Der Versuch wird wie Vers. 5.2 aufgebaut und durchgeführt. Bei dem Ansetzen der BZ-Lösung werden jedoch verringerte Malonsäure-Anfangskonzentrationen eingesetzt. In einer ersten Durchführung werden 2 mL der Vorratslösung Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 1,499 \text{ mol/L}$, mit 2 mL Aqua dest. vermischt; in einer zweiten Durchführung werden 3 mL Malonsäure-Lösung mit 1 mL Aqua dest. vermischt. Anschließend werden jeweils 3,75 mL der verdünnten Malonsäure-Lösungen für den BZ-Ansatz nach Vers. 5.2 benutzt. Die Anfangskonzentration der Malonsäure in der BZ-Lösung beträgt nun:

1:1-Verdünnung: $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,188 \text{ mol/L}$

3:1-Verdünnung: $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,280 \text{ mol/L}$

Die Potentialmessung der ungerührten Lösung erfolgt bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 5 Hz.

Ergebnisse

In Abb. A.12 sind beide aufgenommenen Potentialverläufe der BZ-Lösung mit verminderter Anfangskonzentration der Malonsäure dargestellt. Das Potential oszilliert in beiden Lösungen durchgehend aperiodisch.

In der BZ-Lösung mit einer Malonsäure-Anfangskonzentration von $0,188 \text{ mol/L}$ verlaufen die Oszillationen mit annähernd konstanter Frequenz von 3 min^{-1} und zwischen etwa 1060 mV und 1100 mV . Die Amplitude liegt unregelmäßig im Bereich $10 - 60 \text{ mV}$. Die Lage der Oszillationsmaxima schwankt besonders in der zweiten Hälfte der Messung weniger als die der Oszillationsminima, eine langfristige Konstanz wird aber nicht durchlaufen.

Das aufgenommene Potential der BZ-Lösung mit einer Malonsäure-Anfangskonzentration von $0,280 \text{ mol/L}$ oszilliert besonders zu Beginn der Messung sehr hochfrequent. Die Frequenz liegt zu Beginn bei ca. 7 min^{-1} und verringert sich im Reaktionsverlauf auf ca. $4,5 \text{ min}^{-1}$. In Bezug auf die Lage der Oszillationsmaxima ist in der zweiten Hälfte der Messung eine Stabilisierung (auf ca. 1100 mV) zu erkennen. Die Amplitude der Schwingungen variiert hier aber in einem vergleichsweise schmalen Spektrum (ca. $10 - 60 \text{ mV}$), so dass der Potentialverlauf weiterhin ungeordnet erscheint. Der Verlauf der Minima zeigt dagegen während der Messung keine Tendenz zur Periodizität.

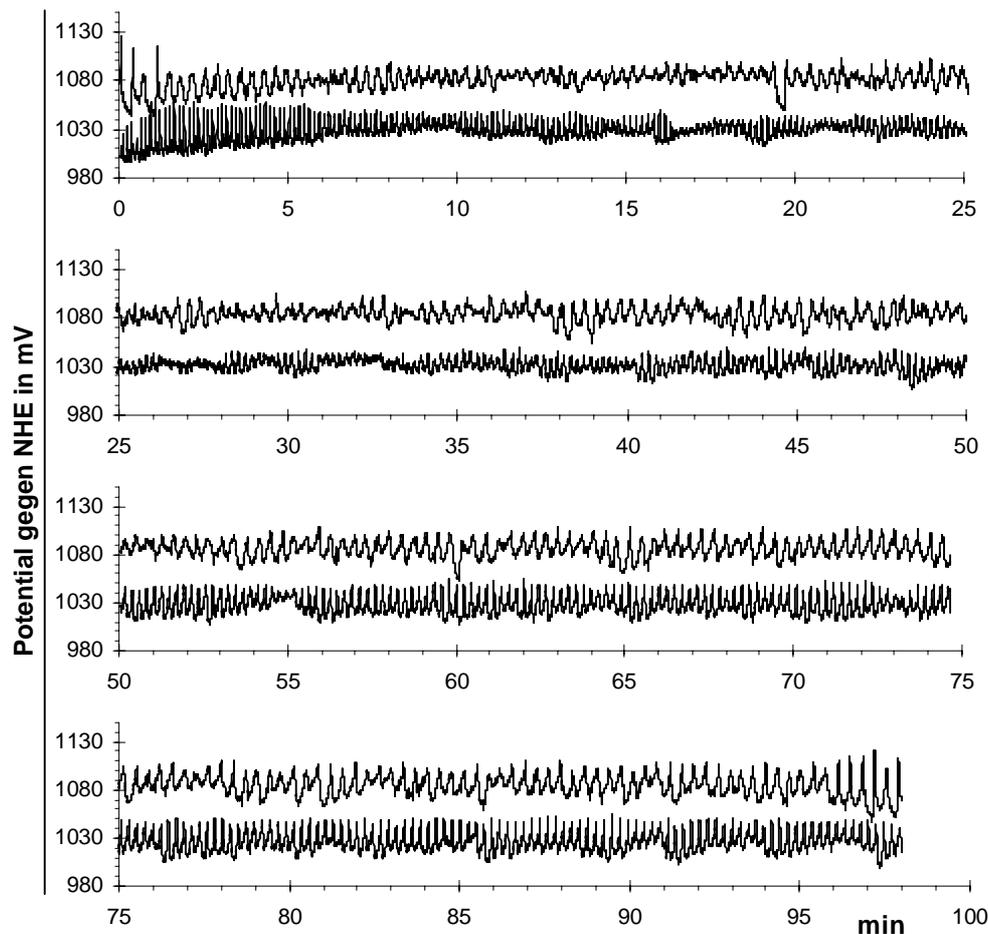


Abb. A.12: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$ und verringerter Anfangskonzentration der Malonsäure, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,188 \text{ mol/L}$ (oben), $0,28 \text{ mol/L}$ (unten, versetzt um -50 mV)

Versuch A.15: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung bei verringerter Anfangskonzentration des Kaliumbromats

Geräte und Chemikalien

Wie Vers. 5.2, zusätzlich 1 Reagenzglas, Aqua dest.

Durchführung

Der Aufbau der Versuchsanordnung und die Durchführung erfolgen genau wie in Vers. A.14, hier werden zum Ansatz der BZ-Lösung aber verringerte Kaliumbromat-Anfangskonzentrationen eingesetzt. Für eine 1:1-Verdünnung der Anfangskonzentration werden zu 2 mL der Vorratslösung Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,505 \text{ mol/L}$, 2 mL Aqua dest. zugegeben; für eine 3:1-Verdünnung werden zu 3 mL der Kaliumbromat-Lösung 1 mL Aqua dest. zugegeben. Anschließend werden jeweils 3,75 mL der so verdünnten Lösungen für den in Versuch A.14 beschriebenen

BZ-Ansatz benutzt. Die Anfangskonzentration von Kaliumbromat in der BZ-Lösung beträgt nun:

1:1-Verdünnung: $c(\text{KBrO}_3) = 0,063 \text{ mol/L}$

3:1-Verdünnung: $c(\text{KBrO}_3) = 0,095 \text{ mol/L}$

Die Potentialmessung der ungerührten Lösung erfolgt bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 5 Hz.

Ergebnisse

Der Potential-Zeit-Verlauf der untersuchten BZ-Lösungen mit verringerter Kaliumbromat-Anfangskonzentration ist in Abb. A.13 dargestellt. Das Potential beider Lösungen oszilliert über die gesamte Messdauer bis 100 min aperiodisch. Eine Stabilisierung der Oszillationsmaxima findet in diesem Zeitraum nicht statt.

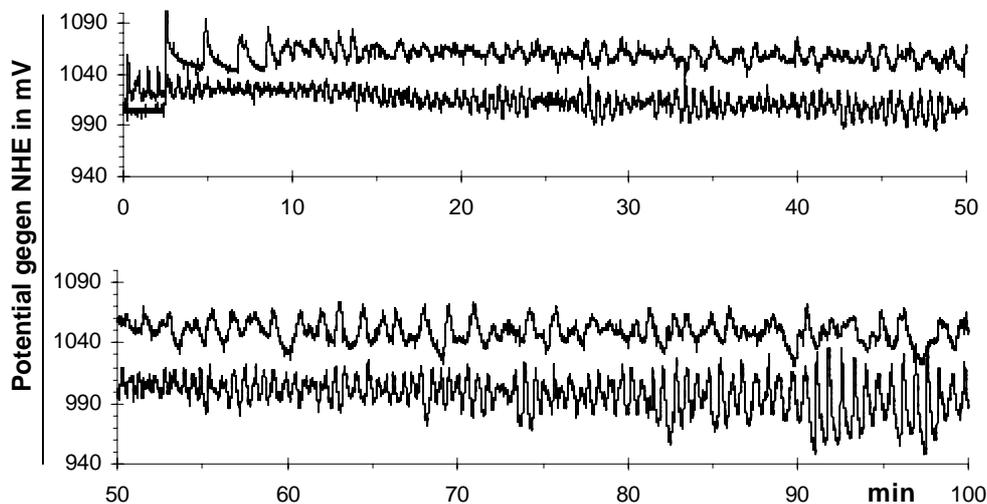


Abb. A.13: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferriin-Katalysator, $c(\text{Ferriin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$, und verringerter Anfangskonzentration des Kaliumbromats, $c(\text{KBrO}_3) = 0,063 \text{ mol/L}$ (oben), $0,095 \text{ mol/L}$ (unten, versetzt um -50 mV)

Versuch A.16: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung bei verringerter Anfangskonzentration der Schwefelsäure

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 5.2, zusätzlich 1 Reagenzglas, Aqua dest.

Durchführung

Dieser Versuch entspricht in Aufbau und Durchführung Vers. A.14, allerdings wird die BZ-Lösung mit verringerter Anfangskonzentration der Schwefelsäure angesetzt. In einer ersten Durchführung werden 2 mL der Vorratslösung Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,96 \text{ mol/L}$ mit 2 mL Aqua dest. 1:1-verdünnt; in einer zweiten Durchführung werden 3 mL der Vorratslösung mit 1 mL Aqua dest. 3:1-verdünnt. Von den verdünnten Lösungen werden anschließend jeweils 3,75 mL für den Ansatz der BZ-Lösung

benutzt; die weitere Zusammensetzung erfolgt wie in Versuch 5.2. Die Anfangskonzentration der Schwefelsäure in der BZ-Lösung beträgt nun:

1:1-Verdünnung: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,37 \text{ mol/L}$

3:1-Verdünnung: $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,55 \text{ mol/L}$

Die Potentialmessung der ungerührten Lösung erfolgt bei Raumtemperatur und einer Frequenz von 5 Hz.

Ergebnisse

Die Abb. A.14 zeigt das aufgenommene Potentialverhalten in der Zeit bis 100 min nach Reaktionsbeginn. In den ersten etwa 5 min oszilliert das Potential beider Lösungen relativ gleichmäßig und kann in dieser Zeit als quasi-periodisch charakterisiert werden. Es schließt sich daran eine ausgedehnte Phase mit aperiodischen Potentialoszillationen an, die bis zum Ende der Messung andauert. Eine erneute Quasi-Periodizität oder eine Tendenz zur Stabilisierung der Oszillationsmaxima tritt in keiner Lösung ein.

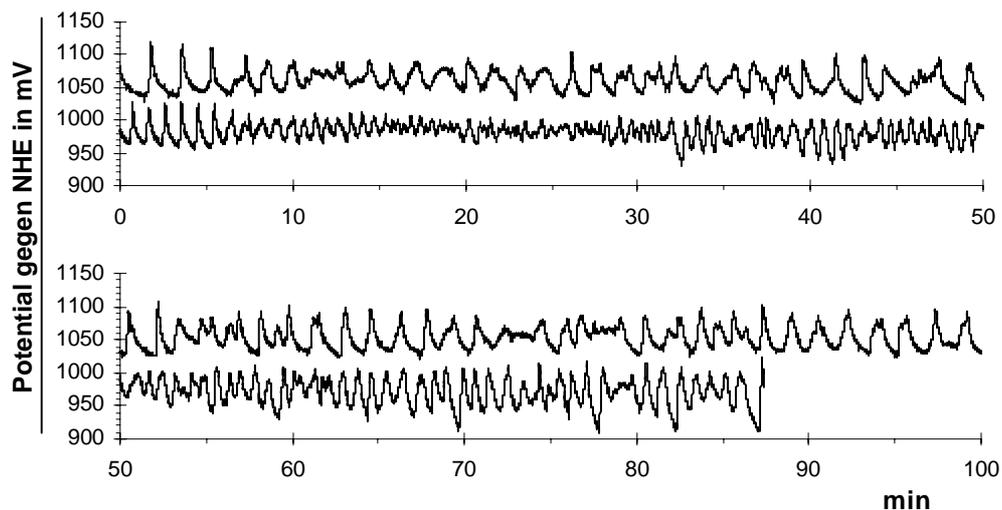


Abb. A.14: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, und verringerter Anfangskonzentration der Schwefelsäure $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,37 \text{ mol/L}$ (oben), $0,55 \text{ mol/L}$ (unten, versetzt um -75 mV)

Versuch A.17: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung mit verschiedenen Katalysator-Konzentrationen

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 5.2

Durchführung

Für den Aufbau und die Durchführung wird den Anweisungen aus Vers. 5.2 gefolgt. Der Ansatz der BZ-Lösung entspricht ebenfalls Vers. AXX, jedoch werden hier in vier analogen Durchführungen 0,3 mL, 0,7 mL, 1,5 mL und 2 mL der Ferroin-Lösung, $c(\text{Ferroin}) = 0,025 \text{ mol/L}$ zugegeben. Die Katalysator-Konzentration der BZ-Lösung beträgt dann entsprechend 0,5 mmol/L, 1,1 mmol/L, 2,3 mmol/L und 2,9 mmol/L. Die Aufnahmefrequenz beträgt jeweils in den ersten 50 min der Durchführung 10 Hz, danach 5 Hz.

Ergebnisse

In Abb. A.15 ist der Potentialverlauf der BZ-Lösung mit einer Ferroin-Konzentration von 0,5 mmol/L, in Abb. A.16 die Potentialverläufe der BZ-Lösungen mit 1,1 mmol/L, 2,3 mmol/L und 2,9 mmol/L Ferroin, dargestellt.

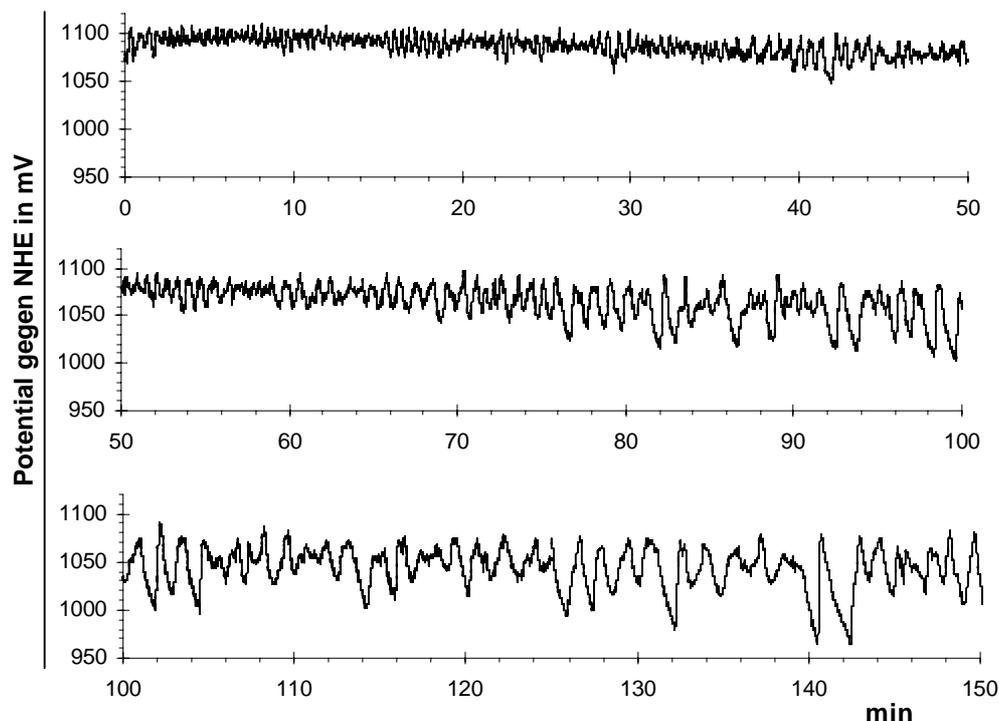


Abb. A.15: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{Ferroin}) = 0,5 \text{ mmol/L}$; $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$

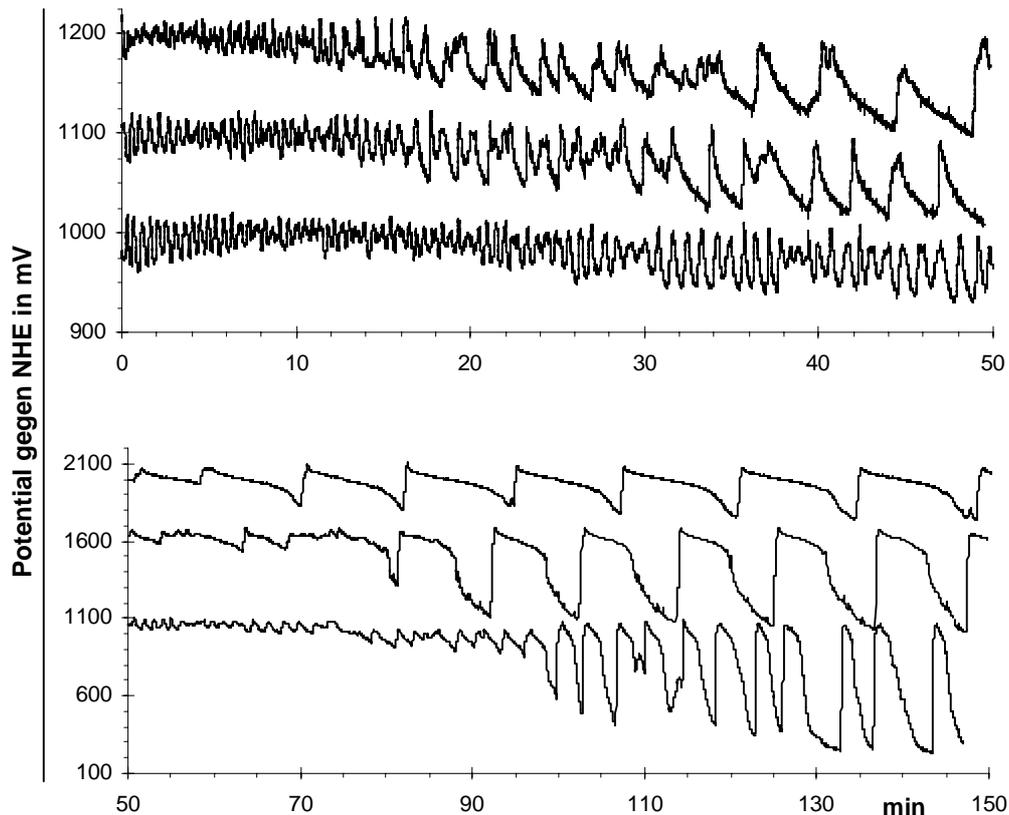


Abb. A.16: Potential-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung bei verschiedenen Ferriin-Konzentrationen, $c(\text{Ferriin}) = 2,9 \text{ mmol/L}$ (oben; versetzt um $+100 \text{ mV}$), $2,3 \text{ mmol/L}$ (Mitte) und $1,1 \text{ mmol/L}$ (unten, versetzt um -100 mV); $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$

In allen vier Zeitverläufen ist zu erkennen, dass das Potential in den ersten Minuten mit hoher Frequenz und niedriger Amplitude aperiodisch oszilliert. Nach kurzer Zeit setzt ein starkes Abdriften der Oszillationsminima ein, während die Lage der Maxima relativ stabil bleibt. Die Amplitude wächst so teilweise sehr stark an. In zwei der vier BZ-Lösungen ($c(\text{Ferriin}) = 2,9 \text{ mmol/L}$ und $2,3 \text{ mmol/L}$) tritt während der Messung auch eine Stabilisierung der Minima ein, so dass quasi-periodische Oszillationen beobachtet werden können. Bei einer weiteren Lösung ist die Tendenz zur Quasi-Periodizität schon erkennbar ($c(\text{Ferriin}) = 1,1 \text{ mmol/L}$). Die Stabilisierung der Minima setzt also umso früher ein, je höher der Ferriin-Gehalt der Lösung ist. Bei der BZ-Lösung mit dem niedrigsten Ferriin-Gehalt ist eine solche Tendenz noch nicht zu erkennen. Für alle vier Lösungen fällt außerdem eine Korrelation zwischen der Stabilisierung der Maxima, der Vergrößerung der Amplituden und einer deutlichen Abnahme der Frequenz auf. Die zu beobachtenden Übergänge von der aperiodischen zur quasi-periodischen Phase sind jeweils relativ kurz und ohne gleichmäßige Übergangsmuster, wie z.B. Mehr-Peak-Oszillationen. Auch die großen Potentialsprünge der Amplitude in dieser Phase führen dazu, dass keine bestimmten Strukturen in der Übergangsphase zu erkennen sind.

Versuch A.18: Verfolgung des Temperatur-Zeit-Verlaufs der ungerührten BZ-Lösung

Geräte und Chemikalien

Becherglas (50 mL), Magnetrührer, Rührfisch (Länge 1 cm), Thermoelement, Dewar-Gefäß, Aluminiumpapier, wässrige Kaliumbromat-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,505 \text{ mol/L}$, wässrige Malonsäure-Lösung, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 1,499 \text{ mol/L}$, wässrige Kaliumbromid-Lösung, $c(\text{KBr}) = 0,18 \text{ mol/L}$, Schwefelsäure, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,96 \text{ mol/L}$, Ferroin-Lösung, $c = 0,025 \text{ mol/L}$.

Durchführung

Zum Ansatz der BZ-Lösung werden je 3,75 mL der Kaliumbromat-Lösung, Malonsäure-Lösung, Kaliumbromid-Lösung und Schwefelsäure in das Becherglas gegeben und auf dem Magnetrührer gerührt, bis die anfängliche Gelbfärbung verschwunden ist. Dann werden 0,1 mL der Ferroin-Lösung zugegeben und die Lösung für 10 min bei 600 UpM gerührt. Anschließend wird die Lösung in das Dewar-Gefäß gegeben, das Thermoelement eingetaucht und das Gefäß mit Aluminiumpapier gut abgedichtet. Der Temperaturverlauf wird über einen Zeitraum von etwa 210 min notiert.

Versuchsergebnisse

Der Temperatur-Zeit-Verlauf der BZ-Lösung ist in Abb. A.17 dargestellt.

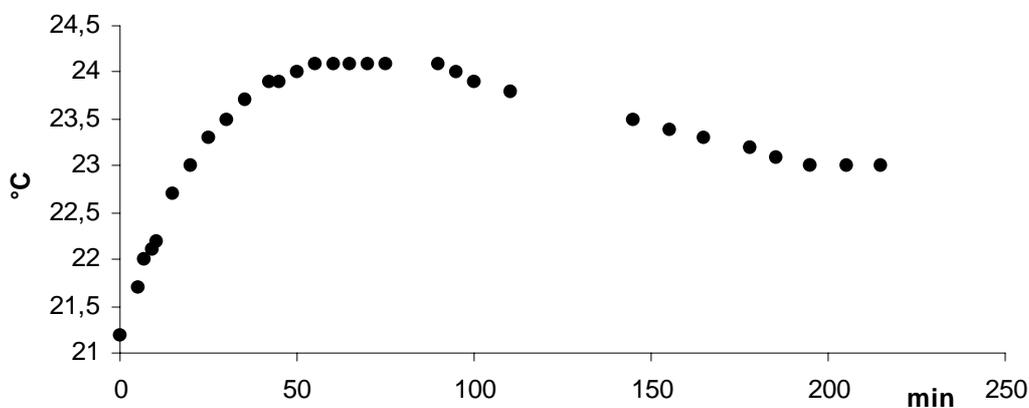


Abb. A.17: Temperatur-Zeit-Verlauf der ungerührten BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$

Die Anfangstemperatur der Lösung entspricht der Raumtemperatur bei 21,2 °C. Bis etwa 60 min nach Beginn der Messung steigt die Temperatur bis auf ca. 24,1°C an und bleibt auf diesem Höchstwert bis etwa 90 min. In der folgenden Zeit bis zum Ende der Messung fällt die Temperatur der Lösung dann wieder langsam ab und liegt dann bei 23,0°C.

Versuch A.19: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung nach RUSTICI et al. mit zwei Elektroden

Geräte und Chemikalien

Wie in Vers. 5.1, zweiter Platindraht und zusätzliches Kabelmaterial

Versuchsdurchführung

Der Aufbau erfolgt zunächst wie in Abb. 5.13 gezeigt. Zusätzlich wird der zweite Platindraht in einer Parallelschaltung mit der Zinkelektrode in Zinksulfat-Lösung verbunden und 10 mm tief in die BZ-Lösung getaucht. Der Abstand zum ersten Platindraht beträgt dabei 20 mm. Die weitere Durchführung und der Ansatz der BZ-Lösung erfolgen wie in Vers. 5.1 geschildert.

Versuchsergebnisse

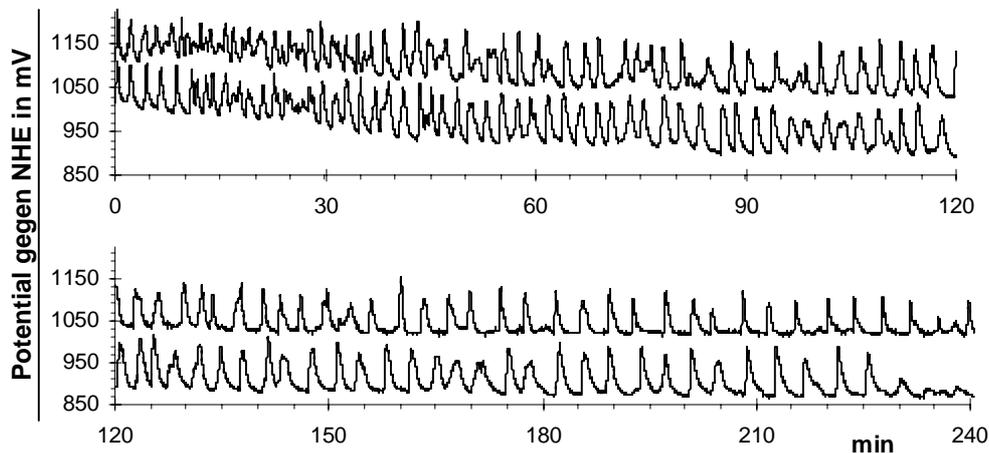


Abb. A.18: Potential-Zeit-Verläufe an zwei Platinelektroden (eine Elektrode um -100 mV versetzt) in der ungerührten BZ-Lösung, $c(\text{KBrO}_3) = 0,03$ mol/L, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,10$ mol/L, $c(\text{Ce}(\text{SO}_4)_2) = 0,0013$ mol/L, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1$ mol/L

Das Potential oszilliert an den zwei Platinelektroden mit vergleichbarem Verhalten (Abb. A.18). Beide Zeitverläufe entsprechen in ihrer Tendenz ebenfalls dem in Versuch 5.1 aufgezeichnetem Potential-Zeit-Verlauf. Das Potentialniveau der Oszillationen senkt sich in den ersten 90 min der Messung ab. In der Zeit zwischen 90 und 120 min endet diese Potentialdrift in einer Stabilisierung der Schwingungsminima auf einen annähernd konstanten Potentialwert, dessen Lage allerdings an beiden Elektroden leicht unterschiedlich ist. Das Potentialverhalten ist durch die Stabilisierung der Oszillationsminima regelmäßiger als zuvor. Ein (quasi-) periodisches Verhalten wird aber während der Messung nicht durchlaufen, da die Höhe der Oszillationsmaxima und damit auch der Amplitude weiterhin uneinheitlich ist.

Die ersten drei aufgenommenen Peaks (0 – 5 min) verlaufen an beiden Elektroden synchron; danach geraten die Schwingungen außer Phase. In der Folgezeit wechseln

sich Intervalle mit synchronen und asynchronen Potentialschwingungen schnell und unrythmisch ab. Dieser Wechsel hält bis zum Ende der Messung an; die Dauer der Intervalle verlängert sich aber in der Zeit nach 90 min deutlich. Im Zeitraum zwischen 140 min und 170 min gibt es z.B. eine ausgedehnte Phase mit asynchronem, zwischen 175 min und 210 min eine mit synchronem Verlauf. Anschließend erfolgen die Schwingungen an beiden Elektroden aber bis zum Ende der Messung wieder zunehmend phasenverschoben.

Versuch A.20: Potentiometrische Verfolgung der ungerührten BZ-Lösung bei Störung durch kurzfristige Rührungen

Geräte und Chemikalien

Entsprechen dem Vers. 5.2

Versuchsdurchführung

Ansatz der BZ-Lösung und Durchführung erfolgen zunächst wie in Vers. 5.2 geschildert. Nach dem Ende der 10-minütigen Rührphase wird die BZ-Lösung bei Raumtemperatur und ohne mechanische Störung in der Messapparatur stehen gelassen. Nach etwa 4 h Wartezeit wird durch kurzfristige Testmessungen von 10 – 15 min Länge der aktuelle Potentialverlauf aufgenommen. Sobald im Verlauf die Phase mit konstanter Lage der Oszillationsmaxima bei unregelmäßiger Amplitude zu erkennen ist, wird eine neue Messung bei 10 Hz begonnen. Während der Messung wird die Lösung zu definierten Zeitpunkten (ca. alle 25 min) kurzfristig für 10 s bei 600 UpM gerührt.

Versuchsergebnisse

In Abb. A.19 ist der aufgenommene Potential-Zeit-Verlauf abgebildet, die kurzen Rührungen sind durch Pfeile angezeigt.

Das Potential oszilliert in der Zeit 265 – 280 min (vor der ersten Rührung) mit dem aus den vorhergehenden Versuchen bekannten Muster der annähernd konstanten Schwingungsmaxima (bei ca. 1080 mV) und aperiodisch verlaufender Schwingungsminima. Die Werte der Amplitude liegen im Bereich zwischen 130 mV und 500 mV, die Frequenz bei ca. $1,3 \text{ min}^{-1}$.

Es fällt zunächst auf, dass das Potential bei Einsetzen einer Rührung sofort auf den Wert der Schwingungsmaxima (ca. 1080 mV) springt, unabhängig davon, an welchem Punkt es sich innerhalb einer Schwingung gerade befindet. Dabei werden z.T. angesetzte Peaks zum Minimum förmlich abgebrochen (z.B. 306,5 min). Die kurzfristigen Rührungen haben also erkennbare Wirkung auf das Potential der Lösung. Nach der ersten Rührung bei 281 min bleibt das Muster der Schwingungen (Frequenz, Lage der Maxima und durchschnittlicher Amplitude) dagegen zunächst scheinbar unverändert. Etwa 10 min später (bei 291 min) wechselt das Potentialverhalten aber

schlagartig und verläuft dann nahezu ohne Übergang annähernd quasi-periodisch mit einer Amplitude von etwa 600 mV.

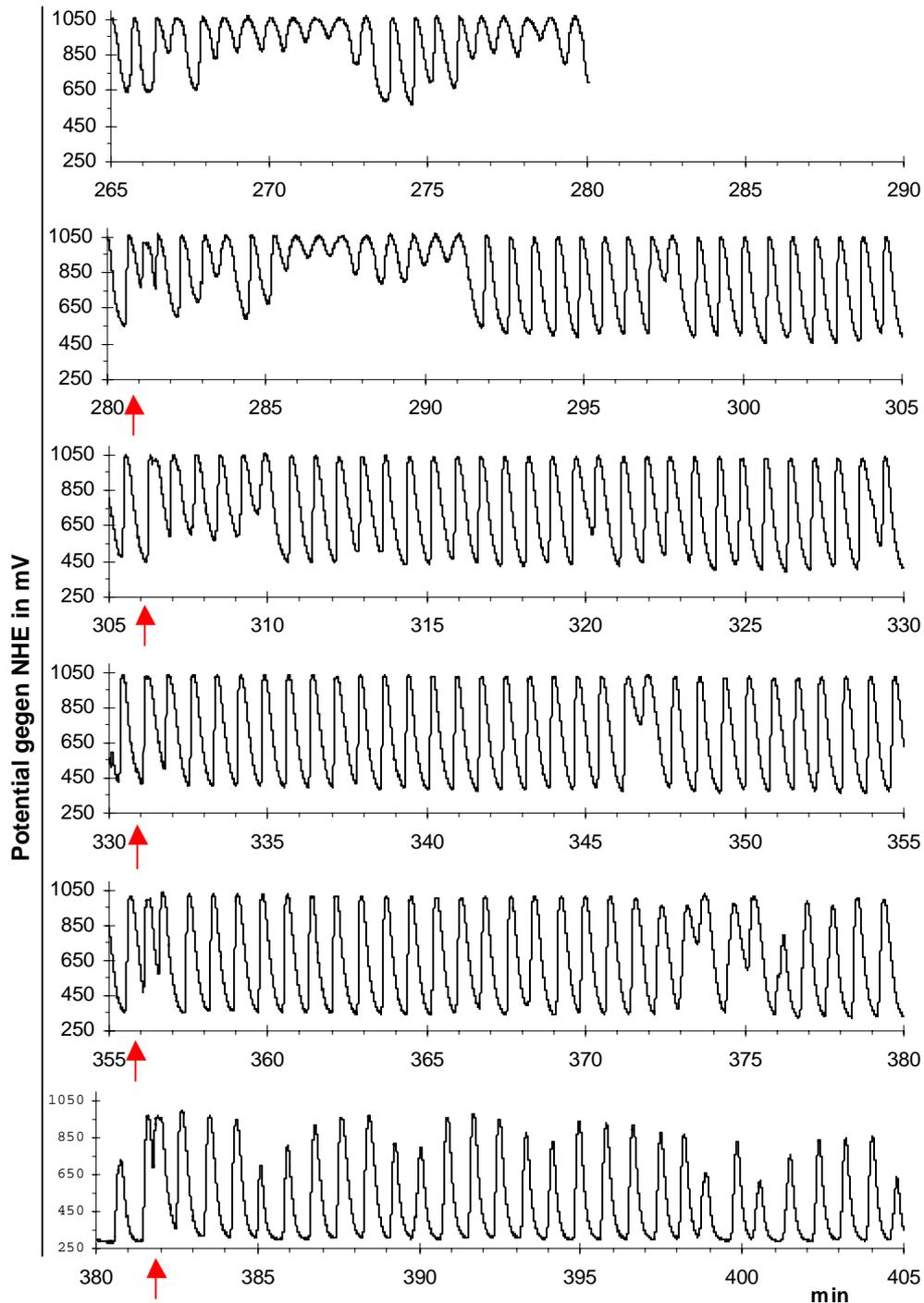


Abb. A.19: Potential-Zeit-Verlauf der BZ-Lösung mit Ferroin-Katalysator, $c(\text{Ferroin}) = 0,00016 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBrO}_3) = 0,126 \text{ mol/L}$, $c(\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4) = 0,375 \text{ mol/L}$, $c(\text{KBr}) = 0,045 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,740 \text{ mol/L}$, bei wiederholter kurzfristiger Rührung (Pfeile)

Durch die zweite Rührung bei 306,5 min wird das nun gleichmäßige Schwingungsmuster für kurze Zeit unterbrochen, bevor der annähernd periodische Potentialverlauf bei 310 min zurückkehrt. Die nächsten beiden Rührungen bei 331 min

und 356 min unterbrechen die periodischen Oszillationen nur noch für die Zeit eines bzw. zweier Peaks. Die Amplitude hat sich inzwischen weiter vergrößert und liegt bei 360 min bei 700 mV.

Nach 373 min „kippt“ das Oszillationsmuster plötzlich ohne erkennbare Ursache um: das Oszillations*minimum* verläuft nun auf konstantem Potentialniveau und die Lage des Maximums variiert unregelmäßig. Vor allem in der Zeit nach 385 min ergibt sich damit ein im Vergleich zu der Anfangsphase (265 - 280 min) gespiegeltes Oszillationsmuster. Die letzte Rührung bei 382 min führt zu einer kurzen Störung, die aber den weiteren Verlauf mit gespiegeltem Muster nicht behindert.

Anhang III: Tabelle zu den Parametern der elektrolytischen Metallbaumabscheidung

Metallsalz-Lösung	Konzentration (mol/L)	angelegte Spannung (V)	Spannung vs NHE (V)	Dauer der Anlaufphase	Stromstärke (mA) nach		
					ca. 5 s	10 min	20 min
AgNO ₃	0,1	0,0	0,8	2 min < 30 s	0,5 1,5	1 3	1,5 4
		4,0	-2,8				
		8,0	-6,6				
CuCl ₂	1,0	0,0	0,7	< 30 s	25	50	60
		10,0	-9,7				
	0,1	0,0	0,7	< 1 min	3	8	20
CuSO ₄	0,1	0,0	0,7	< 30 s < 30 s	2 5	6 10	10 25
		10,0	-9,7				
		12,0	-11,6				
PbCl ₂	0,035	0,0	0,7	< 30 s	1	1,5	2
		8,0	-6,3				
Pb(NO ₃) ₂	0,035	0,0	0,7	< 30 s	3,0	6,0	7,0
		8,0	-6,3				
	1,0	0,0	0,7	< 30 s	10	--	--
SnCl ₂	1,0	0,0	0,3	< 10 s 1-2 s 1-2 s	3 10 20	-- -- --	-- -- --
		2,0	-1,6				
		4,0	-3,7				
ZnCl ₂	1,0	0,0	0,6	2 min < 1 min < 30 s	5 10 15	15 25 60	20 50 120
		4,0	-3,7				
		6,0	-5,8				
		8,0	-7,7				

Tab. A.1: Referenzspannung, Dauer der Anlaufphase und Verlauf der Stromstärke bei der Elektrolyse verschiedener Metallsalz-Lösung zur Erzeugung von fraktalen Metallbäumen

Anhang IV: *Unterrichtsmaterialien und Fragebögen zur Konzeption*

A1 bis A14

A1

Die bei einer Reaktion freiwerdende Wärmemenge ist ein Maß für die Triebkraft dieser Reaktion (*Berthelotsches Prinzip*).

Pierre Eugène Marcellin Berthelot (1827–1907)
Professor für Chemie in Paris
Autor von ca. 1800 Arbeiten und ca. 20 Büchern

A2

 Name:	<i>Chemie LK 12</i> <i>Schuljahr 1999/2000</i>	Datum:
--	---	---------------

Arbeitsblatt:

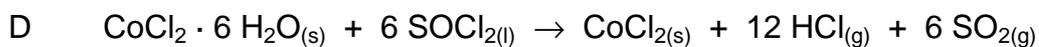
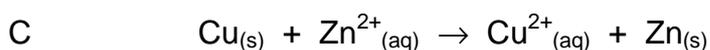
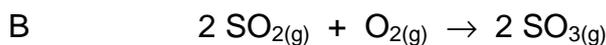
Entropiebilanz und spontane Reaktion

A Aufgabenstellung:

Schätzen Sie die Reaktionsentropien („Systementropien“) der folgenden Reaktionen ab.

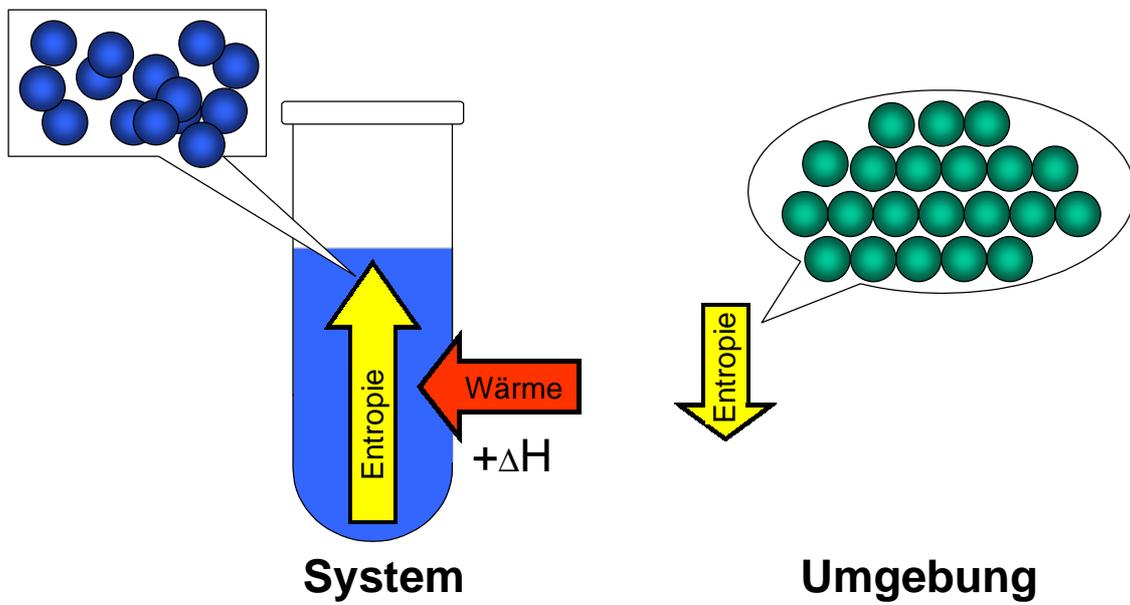
$$\Delta S > 0 ; \Delta S \approx 0 ; \Delta S < 0$$

Erläutern Sie, unter welchen Bedingungen die Reaktion freiwillig, im Sinne des 2. Hauptsatzes, abläuft, bzw. unter welchen Bedingungen die Reaktion nicht freiwillig abläuft. (Gehen Sie dabei ruhig hypothetisch vor. Was muss für die Wärmebilanz gefordert werden?)



A3

Spontan *endotherme* Reaktion



A4

2. Hauptsatz der Thermodynamik: in verschiedenen Formulierungen

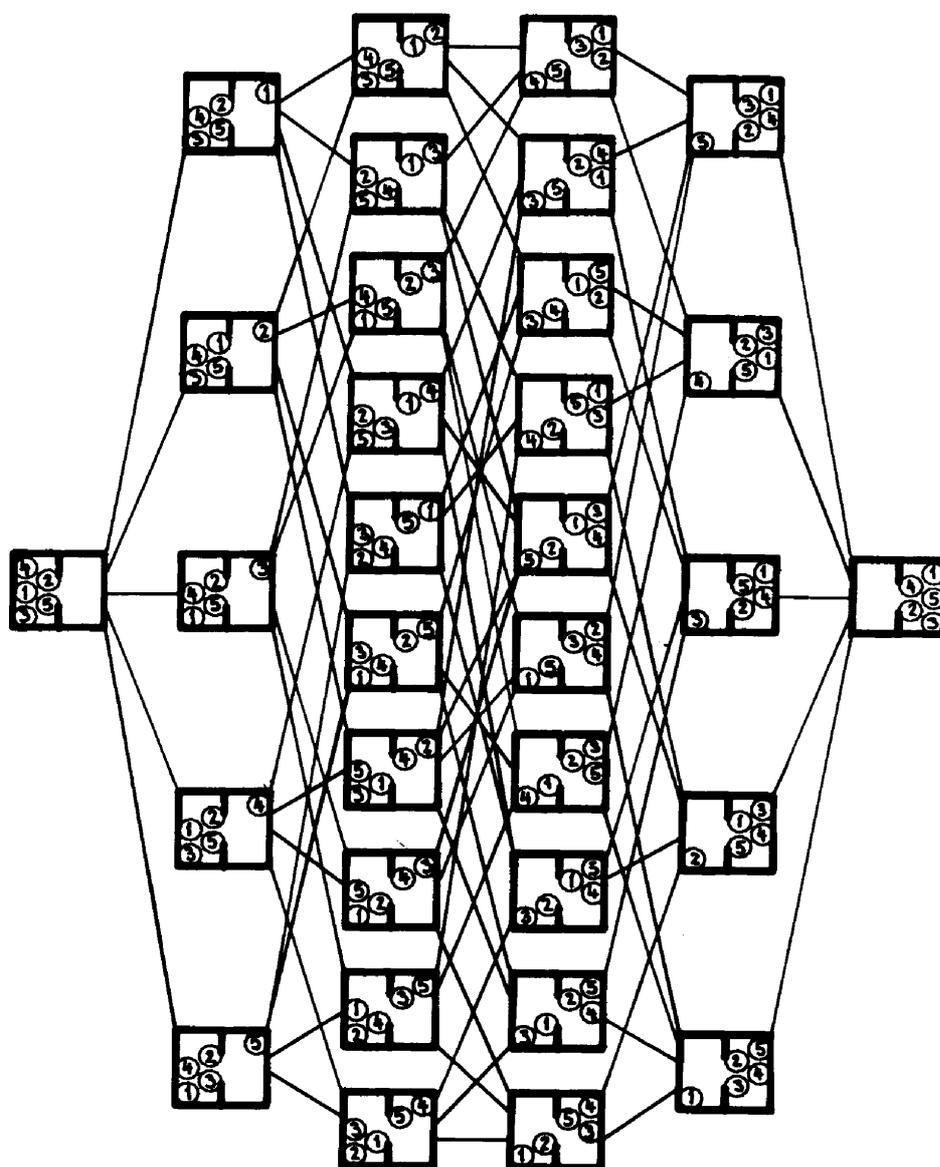
„Jeder freiwillig ablaufende Prozess ist mit einer Zunahme der Entropie verbunden.“

Quelle: Mortimer, C.E.: Chemie – Das Basiswissen der Chemie; Stuttgart/New York:Thieme Verlag, 5. Aufl., 1987, S. 318

„Die Entropie des Universums strebt immer einem Maximum zu.“

Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822–1888), Professor für Physik

A5



A6

	Name:	<i>Chemie LK 12</i> <i>Schuljahr 1999/2000</i>	Datum:
---	--------------	---	--------

Arbeitsblatt:

Entropie und gesunder Menschenverstand

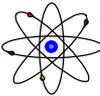


Die unten angegebenen molaren Standardentropien S°_{298} sind aus kalorimetrischen Messungen berechnet worden. Sie verdanken ihre Existenz nicht irgendeiner Theorie. Dennoch können wir dank der genialen Leistung Boltzmanns diese relativen Entropiewerte zwanglos mit dem Konzept der Unordnung erklären.

**Aufgabenstellung:**

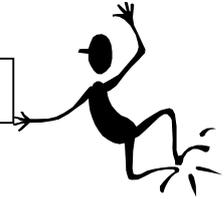
Betrachten Sie die angegebenen Entropiewerte und leiten Sie aus den Werten die Richtung der Unordnungszunahme für die jeweiligen Prozesse ab. Begründen Sie Ihre Antwort kurz.

BEISPIEL		S [°] ₂₉₈ in J/(K mol)
1	Na _(s)	51,1
	Na _(l)	153,7
2	H ₂ O _(l)	69,9
	H ₂ O _(g)	188,8
3	Hg _(l)	76,0
	Hg _(g)	174,9
4	I _{2 (s)}	116,7
	I _{2 (g)}	260,7
5	NH ₄ Cl _(s)	94,6
	NH ₄ ⁺ _(aq) + Cl ⁻ _(aq)	168,1
6	2 H ₂ O _{2 (aq)}	287,8
	2 H ₂ O _(l) + O _{2 (g)}	345,0
7	AgCl _(s)	96,2
	Ag ⁺ _(aq) + Cl ⁻ _(aq)	112,7

 Name:	<i>Chemie LK 12</i> <i>Schuljahr 1999/2000</i>	Datum:
--	---	---------------



Überraschende und faszinierende Experimente



ARBEITSAUFTRAG

Führen Sie die Ihnen zugeteilten Versuche durch, und beobachten Sie Ihre Ansätze sehr genau. Notieren Sie die Beobachtungen und betrachten Sie auch die Ansätze der anderen Gruppen.

GRUPPE A

Versuch A-1: Das „Kakothelin-System“

Chemikalien und Geräte:

Indikator Kakothelin, Ethanol, $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96\%$, Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, Hydroxyaceton, Petrischale, Becherglas (50 mL), eine 1 mL Pipette, eine 2mL Pipette, Glasstab, beleuchtbarer Rührer

Durchführung:

Zunächst werden 25 mL der Kakothelin-Indikatorstammlösung (sie enthält 30 mg Kakothelin in 50 mL Ethanol) in ein Becherglas gegeben. Anschließend werden 1 mL der Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, und 1,5 mL Hydroxyaceton zugefügt. Nach guter Durchmischung wird die Lösung in eine auf einem beleuchtbaren Rührer stehende Petrischale umgefüllt.

Versuch A-2: Das „Indigocarmin-System“

Chemikalien und Geräte:

Indikator Indigocarmin, destilliertes Wasser, Hydroxyaceton, Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, 2 Petrischalen, Becherglas 100 mL, zwei 1 mL Pipetten, Glasstab, beleuchtbarer Rührer

Durchführung:

Zunächst werden 50 mg Indigocarmin in 50 mL destilliertem Wasser gelöst. Anschließend werden 1 mL der Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, sowie 1 mL Hydroxyaceton hinzu gegeben. Sobald sich die Farbe der Lösung beim Umrühren nicht mehr verändert, wird die Lösung auf zwei Petrischalen verteilt, wobei eine auf einem beleuchtbaren Rührer stehen sollte.

GRUPPE B

Versuch B: Das „Malonsäure-System“ (BZ)*Chemikalien und Geräte:*

Stammlösung Bromat (B1), Stammlösung Bromid (B2), Stammlösung Malonsäure (B3), Stammlösung Indikator (B4), Becherglas 100 mL, eine 10 ml Pipette, zwei 1mL Pipetten, eine 2 mL Pipette, Petrischale, beleuchtbarer Rührer

Durchführung: (Unter dem Abzug arbeiten!)

Es werden 7,2 mL Lösung (B1), 0,5 mL Lösung (B2) und 1 mL Lösung (B3) im Becherglas zusammengeben. Dabei färbt sich die Lösung braun und es entwickeln sich Bromdämpfe! Es dauert nun einige Minuten bis die Dämpfe verschwunden sind und die Lösung klar wird.

(Der Abzug kann verlassen werden.)

Danach fügen Sie 1,4 mL Lösung (B4) hinzu und rühren um. Es entsteht zunächst eine rote Lösung, die beim Umschwenken schnell blau wird. Anschließend solange vorsichtig schwenken, bis die Lösung wieder dunkelrot ist. Dann sofort in eine auf einem beleuchtbaren Rührer stehende Petrischale gießen und durch leichtes Schwenken für gleichmäßige Bedeckung in der Petrischale sorgen.

GRUPPE C

Versuch C-1: Das „Hydrochinon-System“*Geräte und Chemikalien:*

Hydrochinon, destilliertes Wasser, Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, Petrischale, 1 mL Pipette, Becherglas (100 mL), Glasstab, beleuchtbarer Rührer

Durchführung:

Füllen Sie 40 mL der Hydrochinon-Stammlösung (sie enthält 1g Hydrochinon in 200 mL destilliertem Wasser) in ein Becherglas und versetzen Sie die Lösung mit etwa 1 mL Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$. Rühren Sie die Lösung solange mit einem Glasstab um bis die Lösung farblich homogen ist. Anschließend geben Sie die Lösung in eine auf einem beleuchtbaren Rührer stehende Petrischale.

Versuch C-2: Das „Safranin-System“*Geräte und Chemikalien:*

Indikator Safranin T, Ethanol, $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96 \%$, Hydroxyaceton, Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, Petrischale, Becherglas (50 mL), zwei 2 mL Pipetten, Glasstab, beleuchtbarer Rührer

Durchführung:

Zunächst werden 25 mL der Safranin-Indikatorstammlösung (sie enthält 126 mg Safranin auf 200 mL Ethanol) in ein Becherglas gegeben und mit 2 mL Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, sowie 2 mL Hydroxyaceton versetzt. Nach guter Durchmischung wird die Lösung in eine auf einem beleuchtbaren Rührer stehende Petrischale gefüllt.

GRUPPE D

Versuch D-1: Das „Methylenblau-System“ in Ethanol

Geräte und Chemikalien:

Indikator Methylenblau, Ethanol, $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 96 \%$, Hydroxyaceton, Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, Petrischale, Becherglas (50 mL), zwei 2 mL Pipetten, Glasstab, beleuchtbarer Rührer

Durchführung:

Zunächst werden 25 mL der ethanolischen Methylenblau-Indikatorstammlösung (sie enthält 120 mg Methylenblau in 200 mL Ethanol) in ein Becherglas gegeben. Anschließend werden 2 mL Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$, sowie 2 mL Hydroxyaceton zugefügt. Nach guter Durchmischung wird die Lösung in eine auf einem beleuchtbaren Rührer stehende Petrischale gefüllt.

Versuch D-2: Das „Methylenblau-System“ in Wasser

Geräte und Chemikalien:

Indikator Methylenblau, destilliertes Wasser, Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$, Hydroxyaceton, Petrischale, Becherglas (50 mL), zwei 2 mL Pipetten, Glasstab, beleuchtbarer Rührer

Durchführung:

Zunächst werden 25 mL der wässrigen Methylenblau-Indikatorstammlösung (sie enthält 125 mg Methylenblau in 200 mL destilliertem Wasser) in ein Becherglas gegeben. Anschließend werden 2 mL Natronlauge, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol/L}$, sowie 2 mL Hydroxyaceton zugefügt. Nach guter Durchmischung wird die Lösung in eine auf einem beleuchtbaren Rührer stehende Petrischale gefüllt.

A8

„Zu BELOUSOVs Unglück war seine Reaktion so seltsam, daß die wissenschaftliche Welt sie mit großer Skepsis betrachtete.

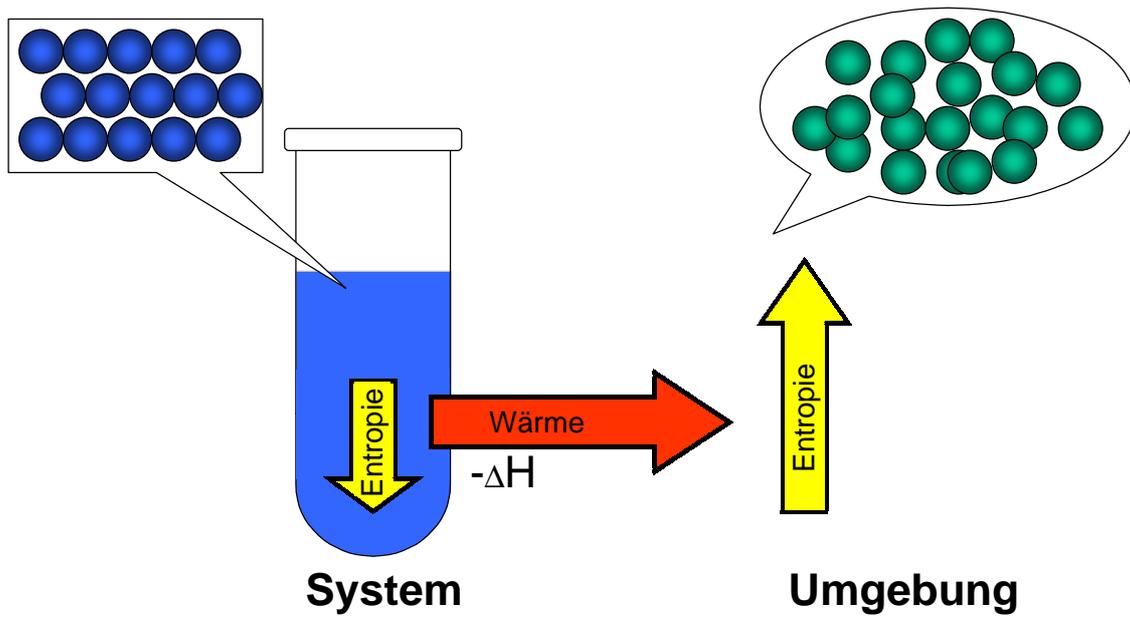
Ein Manuskript, in dem er seine Arbeit darstellte, wurde 1951 zurückgewiesen.

Der Herausgeber teilte ihm mit, seine

`vermeintlich entdeckte Entdeckung' sei ziemlich unmöglich, da in dem von ihm beschriebenen System die Ordnung zunimmt.“

A9

Spontan *strukturbildende* Reaktion



A10

Typ	ΔS_{Sys}	$\Delta H_{\text{Sys}} = -T \Delta S_{\text{Umg}}$	$\Delta G = -T \Delta S_{\text{Ges}}$	spontane Reaktion
1	exotherm & $\Delta S_{\text{Sys}} > 0$	$\Delta H_{\text{Sys}} < 0$ $\Delta S_{\text{Umg}} > 0$	$\Delta G < 0$ $\Delta S_{\text{Ges}} > 0$	ja
2	endotherm & $\Delta S_{\text{Sys}} > 0$	$\Delta H_{\text{Sys}} > 0$ $\Delta S_{\text{Umg}} < 0$	$ \Delta S_{\text{Umg}} < \Delta S_{\text{Sys}} \Rightarrow$ $\Delta G < 0 \quad \Delta S_{\text{Ges}} > 0$	ja
			$ \Delta S_{\text{Umg}} > \Delta S_{\text{Sys}} \Rightarrow$ $\Delta G > 0 \quad \Delta S_{\text{Ges}} < 0$	nein
3	exotherm & $\Delta S_{\text{Sys}} < 0$	$\Delta H_{\text{Sys}} < 0$ $\Delta S_{\text{Umg}} > 0$	$ \Delta S_{\text{Umg}} > \Delta S_{\text{Sys}} \Rightarrow$ $\Delta G < 0 \quad \Delta S_{\text{Ges}} > 0$	ja
			$ \Delta S_{\text{Umg}} < \Delta S_{\text{Sys}} \Rightarrow$ $\Delta G > 0 \quad \Delta S_{\text{Ges}} < 0$	nein
4	endotherm & $\Delta S_{\text{Sys}} < 0$	$\Delta H_{\text{Sys}} > 0$ $\Delta S_{\text{Umg}} < 0$	$\Delta G > 0$ $\Delta S_{\text{Ges}} < 0$	nein

A11

 Name:	<i>Chemie LK 12</i> <i>Schuljahr 1999/2000</i>	Datum:
--	---	---------------

Arbeitsblatt: Entropiebilanz und spontane Reaktion

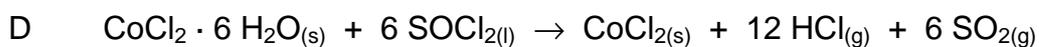
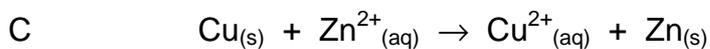
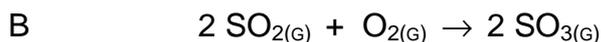
A

Aufgabenstellung:

Schätzen Sie die Reaktionsentropien („Systementropien“) der folgenden Reaktionen ab.

$\Delta S > 0$; $\Delta S \approx 0$; $\Delta S < 0$

Erläutern Sie, unter welchen Bedingungen die Reaktion freiwillig, im Sinne des 2. Hauptsatzes, abläuft, bzw. unter welchen Bedingungen die Reaktion nicht freiwillig abläuft. (Gehen Sie dabei ruhig hypothetisch vor. Was muss für die Wärmebilanz gefordert werden?)



A13

Fragebogen zur Thematik „*Strukturbildende Prozesse*“

Ziel dieser Befragung ist es, Ihre Meinung zur Thematik „Strukturbildende Prozesse“ zu erfahren. Der Fragebogen ist Teil einer Untersuchung, mit dem Ziel einer schüleradäquaten Einbindung des oben genannten Themenfeldes in den Chemieunterricht.

Die Befragung dient rein wissenschaftlichen Zwecken. Wir versichern Ihnen, dass alle Angaben anonym bleiben, so dass kein Rückschluss auf Ihre Person möglich ist.

Es gibt drei Kategorien in der Befragung. Im ersten Teil sind Sie als Privatperson mit Ihrer persönlichen Meinung angesprochen. Im zweiten Teil werden Sie in Ihrer Funktion als Lehrkraft befragt. Im dritten Teil werden noch einige statistische Angaben erhoben.

I FRAGEN AN SIE ALS PRIVATPERSON:

Ist Ihnen die Thematik „*Strukturbildende Prozesse*“ bekannt?

Ja

Wenn **Ja**, woher:

Halten Sie die Thematik „*Strukturbildende Prozesse*“ persönlich für interessant?

Ja Nein

Wenn **Ja**, warum:

II FRAGEN AN SIE ALS LEHRKRAFT:

*Haben Sie diese Thematik im **Fach Chemie** bereits unterrichtet? **Ja** **Nein***

Wenn **Ja**, welche Inhalte:

Und woher stammen Ihre Informationen / Materialien:

*Haben Sie diese Thematik in einem **anderen Fach** bereits unterrichtet? **Ja** **Nein***

Wenn **Ja**, in welchem Fach und welche Inhalte?

Und woher stammen Ihre Informationen / Materialien:

Die folgende Frage bezieht sich auf den ersten Teil des Vortrags *Das Mephistophelische Entropiekonzept*.

Halten Sie das Konzept zur Einführung des Themas über die Thermodynamik inhaltlich für vermittlungswürdig?

komplett **in Teilen / in Ansätzen** **gar nicht**

Bitte begründen Sie Ihre Antwort kurz:

Halten Sie den vorgestellten Unterrichtsgang für schüleradäquat?

ja **teilweise** **nein**

Bitte begründen Sie Ihre Antwort kurz:

Die folgende Frage bezieht sich auf den zweiten Teil des Vortrags *Das Mephistophelische Entropiekonzept*.

Halten Sie die exemplarische Bearbeitung der Mechanismen im Bereich der Elektrochemie inhaltlich für vermittlungswürdig?

komplett **in Teilen / in Ansätzen** **gar nicht**

Bitte begründen Sie Ihre Antwort kurz:

Halten Sie die vorgestellten Erklärungen für schüleradäquat?

ja **teilweise** **nein**

Bitte begründen Sie Ihre Antwort kurz:

Die folgende Frage bezieht sich auf den Vortrag zum *Chaos in elektrochemischen Systemen*.

Halten Sie die Bearbeitung chaostheoretischer Inhalte im Bereich der Elektrochemie inhaltlich für vermittlungswürdig?

komplett **in Teilen / in Ansätzen** **gar nicht**

Bitte begründen Sie Ihre Antwort kurz:

Halten Sie die vorgestellten Erklärungen für schüleradäquat?

ja **teilweise** **nein**

Bitte begründen Sie Ihre Antwort kurz:

III STATISTISCHE ANGABEN

Zum Schluß bitten wir Sie um einige statistische Angaben.

An welcher Schulform unterrichten Sie?

Unterrichten Sie vorwiegend in der Sek I, Sek II oder eher gleichverteilt?

Welche Fächer unterrichten Sie?

Geschlecht: *männlich* *weiblich* Alter: _____

VIELEN HERZLICHEN DANK FÜR IHRE MITHILFE.

Sonstige Bemerkungen:

A14

Gesetz und Zufall: Ein DLA-Brettspiel

Spielmaterial

Spielplan (Gitternetz von 30 x 30 Kästchen mit einer Seitenlänge von je etwa 1 cm, sowie farbig markierten Startplätzen und einem schwarzen „Keim“ im Zentrum, siehe Anhang), Spielkompass (siehe Anhang), 100 Spielfiguren (vorzugsweise in Würfelform mit einer Seitenlänge von etwa 1 cm) in 4 Farben (25 pro Farbe, vorzugsweise rot, grün, blau, gelb), 8-seitiger Würfel.

Spielvorbereitung

Die 100 Spielfiguren werden auf die Startplätze mit jeweils entsprechender Farbe verteilt. Der Spielkompass wird in eine festliegende Position neben dem Spielplan gelegt.

Spieldauer

Die Spieldauer beträgt, sofern die Spielregeln bekannt sind, etwa 30 bis 40 Minuten. Als Kurzform kann alternativ eine feste Spieldauer vereinbart werden. Dabei ist zu beachten, dass eine Spieldauer von weniger als 20 Minuten nicht geeignet ist.

Spielziel

Jeder Spieler/jedes Team hat 25 Spielfiguren einer Farbe. Ziel des Spiels ist es, diese Spielfiguren im Rahmen der im folgenden beschriebenen Regeln möglichst schnell an den bestehenden Keim anzulagern.

Spielregeln

Jeder Spieler/jedes Team würfelt vor dem eigentlichen Spielbeginn einmal, der Spieler/das Team mit der höchsten Augenzahl beginnt das Spiel. Danach folgen die Spieler/die Teams reihum im Uhrzeigersinn.

Jeder Spieler/jedes Team beginnt seinen Zug mit dem Werfen des 8-seitigen Würfels. Jeder Augenzahl des Würfels entspricht genauer eine Richtung auf dem Kompass. Der Spieler/das Team muss nun mindestens eine Spielfigur seiner Wahl in die gewürfelte Richtung bewegen. Die Laufweite beträgt dabei pro Zug genau 5 Felder, die jedoch beliebig auf mehrere Spielfiguren aufgeteilt werden kann. Es kann also z.B. eine Spielfigur 5 Felder oder 5 Spielfiguren jeweils 1 Feld in die gewürfelte Richtung gezogen werden. Einer Spielfigur ist es nicht erlaubt, eine andere zu überspringen. Ein Zug kann nur dann mit weniger als 5 gelaufenen Feldern beendet werden, wenn alle Spielfiguren in der gewürfelten Richtung durch die Lage am Spielfeldrand oder durch andere Spielfiguren blockiert sind.

Gelingt es einem Spieler/einem Team auf diese Weise eine Spielfigur in ein Nachbarfeld des schwarzen Keims in der Mitte des Spielplans zu setzen, so gilt die entsprechende Spielfigur als abgelegt. Als Nachbarfeld gelten alle Felder, die über eine Seitenkante oder über Eck angrenzen. Eine abgelegte Spielfigur kann nun im weiteren Spielverlauf nicht mehr bewegt werden. Sie stellt eine Erweiterung des Keims dar, an die folgerichtig nun weitere Spielfiguren *aller Farben* angelagert werden können.

Der Spieler/das Team kann nach der Anlagerung weitere Spielfiguren setzen und gegebenenfalls anlagern, bis die maximale Anzahl von 5 Feldern erreicht wird. Sofern (mindestens) eine Spielfigur angelagert werden konnte, darf der Spieler/ das Team einen weiteren Zug machen, beginnend mit dem Würfeln einer Laufrichtung. Der nächste Spieler/ das nächste Team folgt dann, wenn innerhalb eines Zuges keine Spielfigur anlagert werden konnte.

Alle an eine gerade angelagerte Spielfigur über Kante oder Eck benachbarten Spielfiguren werden automatisch ebenfalls angelagert. Dabei spielt es keine Rolle,

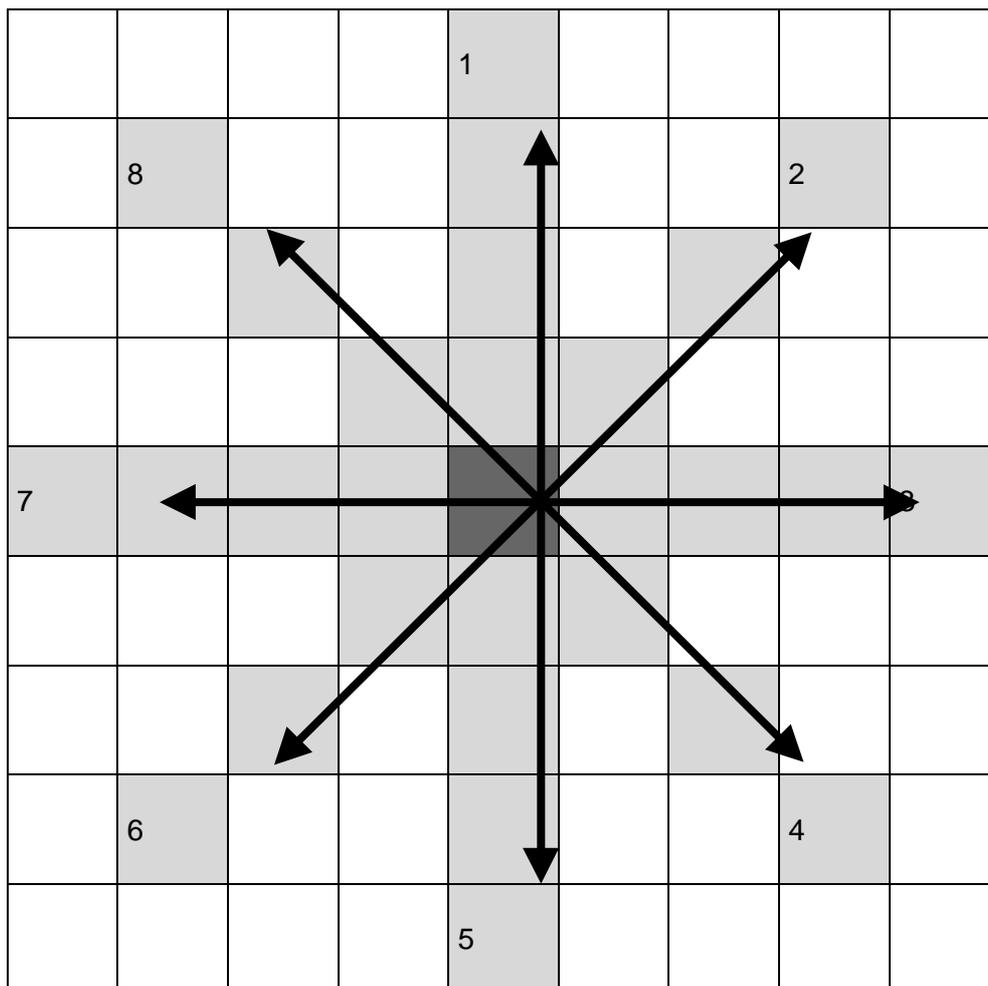
welche Farbe die entsprechenden Figuren haben. Ein Spieler/ ein Team kann also gegebenenfalls einem Gegner (ungewollt) einen Vorteil verschaffen. Gewonnen hat, wer als erstes nur noch drei Spielfiguren übrig hat, oder wer – bei der Kurzform des Spiels – nach der festgelegten Spieldauer am wenigsten Spielfiguren übrig hat.

Entwicklung der Spielregeln

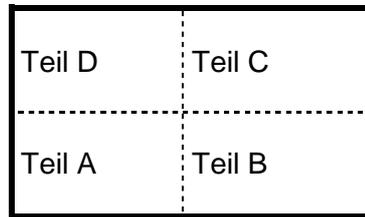
Bei der Entwicklung der Spielregeln zeigte sich, dass die Strukturbildung relativ unabhängig von den Einzelheiten (z.B. Laufweite, Zugwiederholung) der Spielregeln ist, solange als wesentliche Kriterien erhalten bleiben: Eine Spielfigur muss *irreversibel* abgelagert werden, sobald sie *erstmalig* in ein Nachbarfeld zum Keim gelangt. Die Bewegung der Spielfigur muss *zufällig* erfolgen. Dadurch ist es einem Spieler/ einem Team z.B. nicht möglich, die Spielfiguren gezielt zu einer flächigen Struktur zusammenzulagern. Die Einzelheiten der Spielregeln wurden in erster Linie in Bezug auf eine möglichst kurze Spieldauer entwickelt.

Spielplan für das DLA-Brettspiel

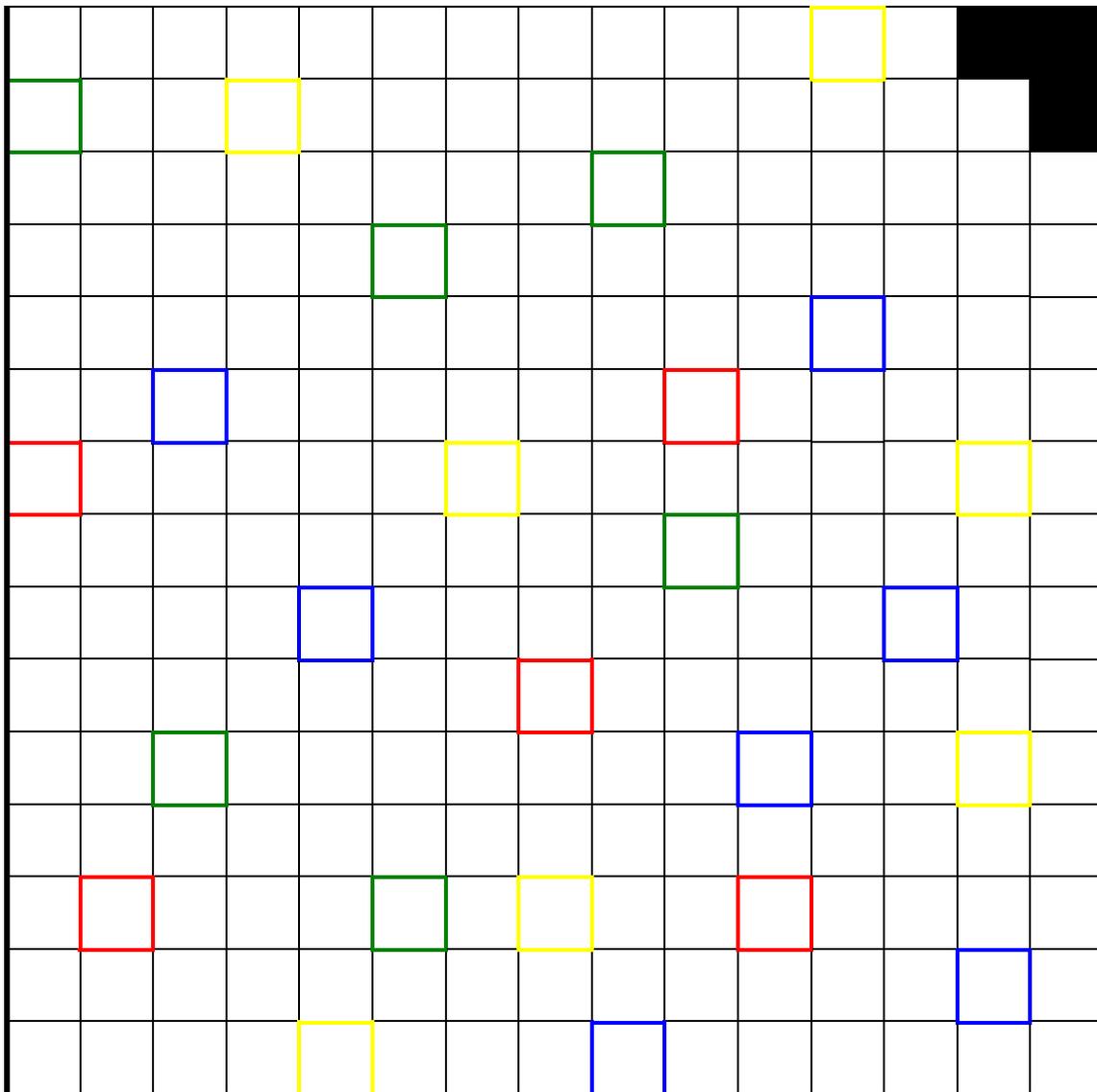
Spielkompass



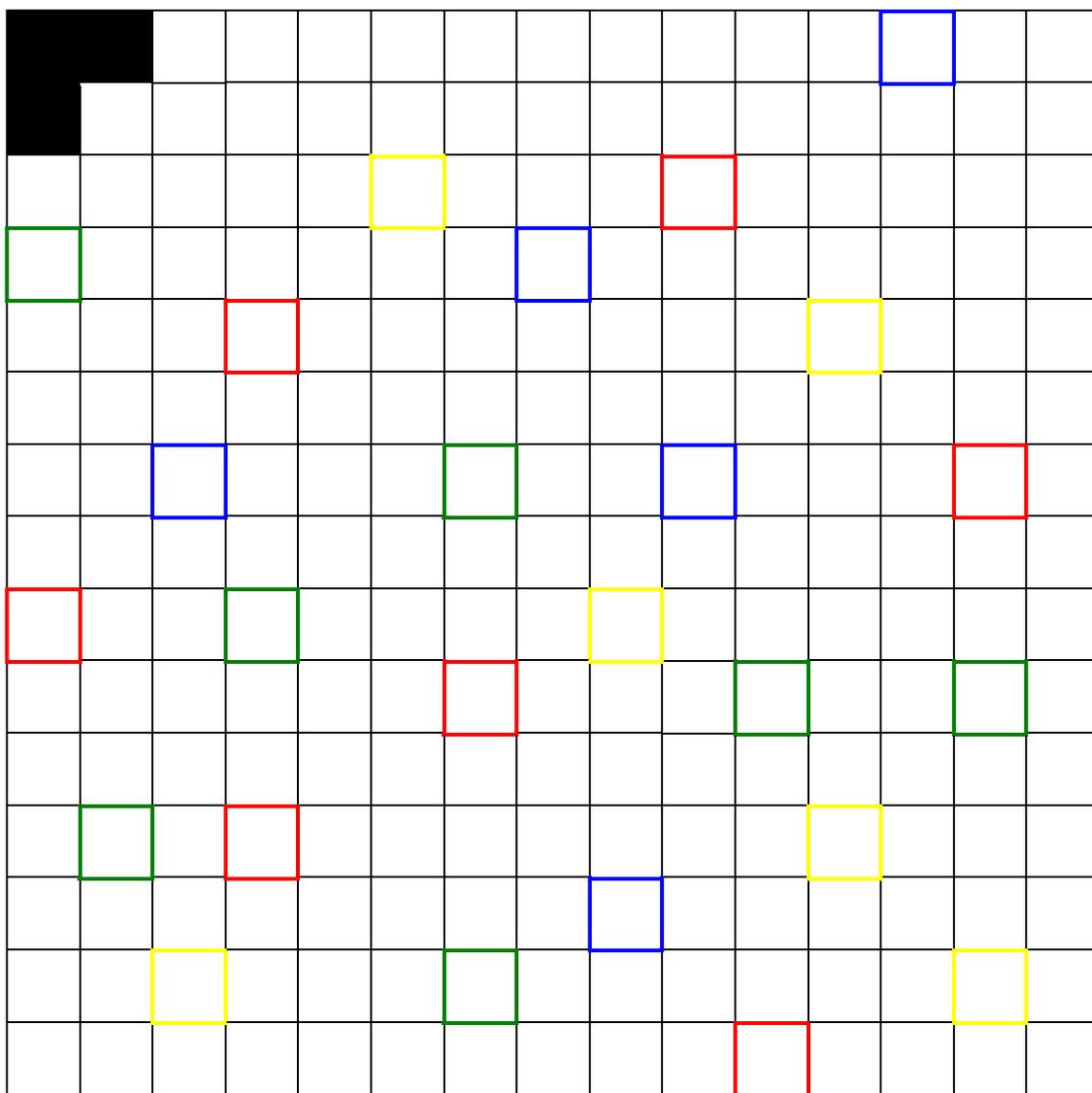
Skizze für die Erstellung des Spielplans



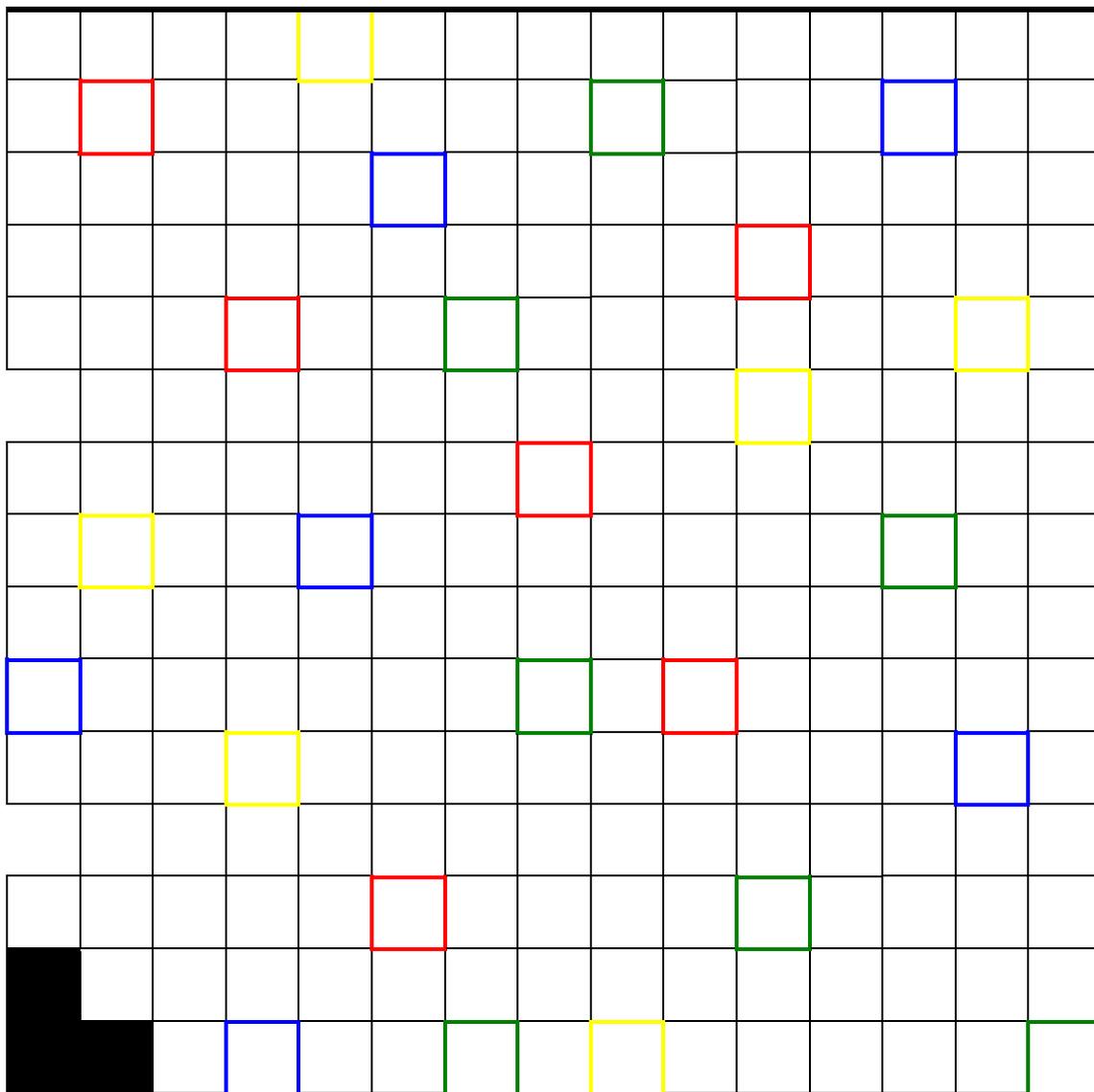
Spielplan Teil A



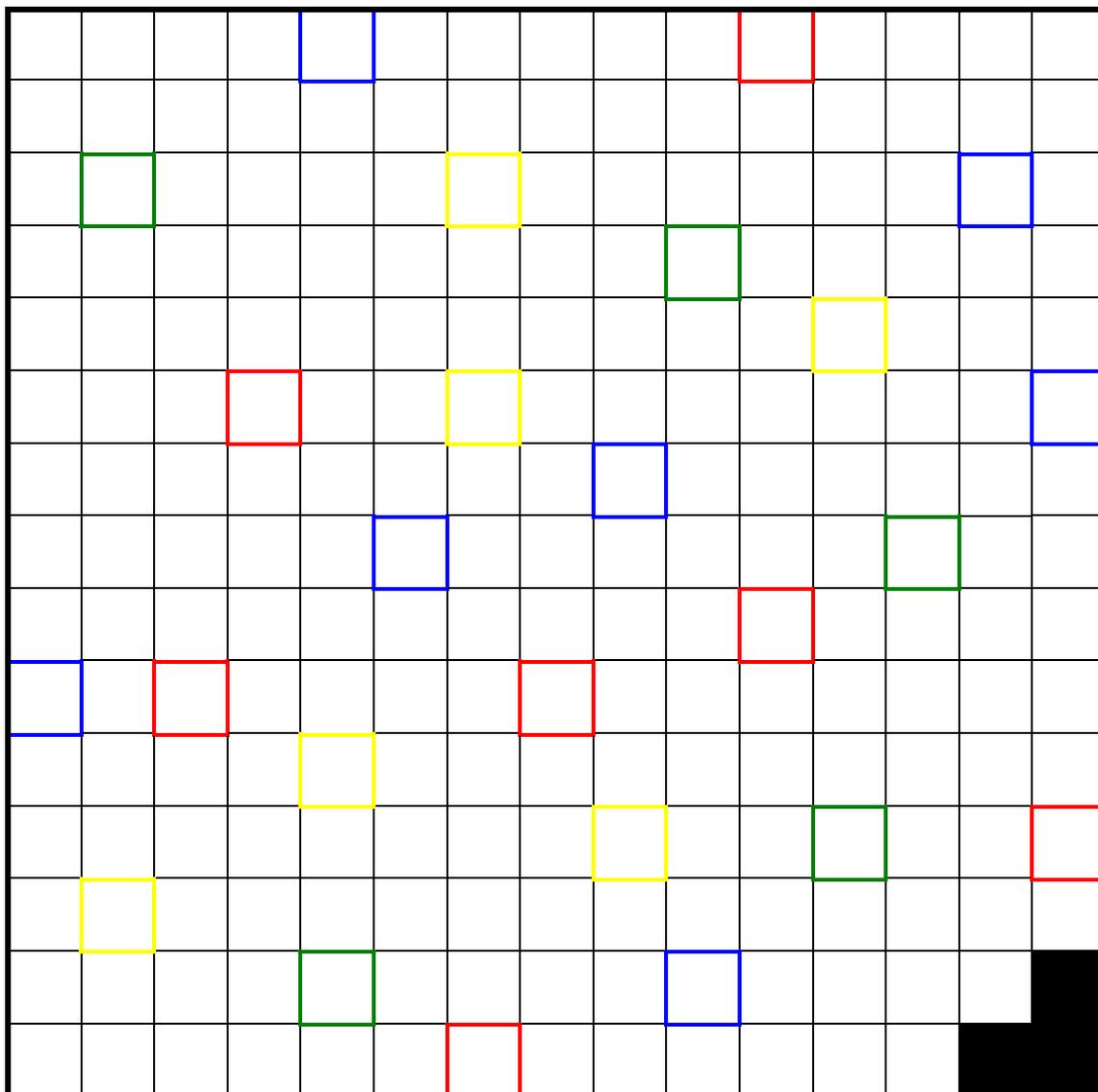
Spielplan Teil B



Spielplan Teil C



Spielplan Teil D



HOLGER KUNZ

Persönliche Angaben

Geburtstag: 24.9.1971
Geburtsort: 55469 Simmern
Familienstand: ledig
Konfession: evangelisch
Eltern: Kunz, Gerhard, verstorben am 21.8.1986
Kunz, Brita geb. Witte

Schulische Ausbildung

1978 - 1982 Grundschule Simmern
1982 - 1991 Staatl. Herzog-Johann-Gymnasium Simmern
(Abiturprüfung am 21.5.1991)

Studium

Oktober 1991 Beginn des Diplom-Studiengangs Chemie an der Carl von Ossietsky Universität Oldenburg
März 1994 Diplom-Vorprüfung
Oktober 1994 Doppelstudium: Diplom Chemie und Lehramt Chemie und Physik für Gymnasien
Dezember 1997 1. Staatsexamen in den Fächern Chemie und Physik
Februar 1998 Promotionsstudium im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietsky Universität Oldenburg, Arbeitsgruppe Didaktik der Chemie bei Herrn Prof. Dr. W. Jansen

Sonstiges

April bis Juli 1997 Wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Chemie der Carl von Ossietsky Universität Oldenburg
Seit März 1998 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Chemie an der Carl von Ossietsky Universität Oldenburg

Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass diese Arbeit mit dem Titel
*„Prinzipien der Selbstorganisation - Untersuchungen zu Strukturbildenden Prozessen und
Entwicklung einer experimentellen Konzeption zur Einbindung dieser Thematik in einen
zeitgemäßen Chemieunterricht“*

von mir selbständig angefertigt wurde und dass die Stellen der Arbeit, die ich im Wortlaut
oder in wesentlichen Teilen anderen Werken entnommen habe, mit genauer Angabe der
Quelle gekennzeichnet sind.

Oldenburg, 14. Juni 2001