

Teil II: Zurückliegende Entwicklungen: Makroskopische Musterbildung in der Chemie noch vor der Synergetik

Peter Plath

1 Einführende Bemerkungen

Was ist Synergetik? Darauf gibt Hermann Haken im Vorwort zu seiner Einführung in die Synergetik [1] eine sehr schöne, sehr allgemeine und sehr präzise Antwort:

„Was wir untersuchen, ist das **gemeinsame Wirken vieler Untersysteme** (meistens derselben Sorte oder von nur wenigen verschiedenen Sorten), das derart verläuft, daß es Strukturen und Funktionen auf einer makroskopischen Skala erzeugt.“

Es geht ihm um das Verständnis der selbstorganisierten Strukturbildung auf makroskopischer Ebene, ohne daß er dabei auf die Methoden eingeht mit denen man diese Strukturbildung im Einzelfall beschreiben und simulieren kann.

Diese beiden Aspekte, die makroskopische Strukturbildung und die Indifferenz gegenüber den möglichen Beschreibungen sind von zentraler Bedeutung für die auf viele Felder der Wissenschaft sich erstreckende neue Denkweise der Synergetik.

So erfaßt sie zu Beispiel selbstorganisierte physikalische, chemische und biologische Musterbildungen, aber auch entsprechende Vorgänge im Bereich der Kognitionswissenschaft, Psychologie, Sprachwissenschaft oder Ökonomie. Und ob diese Vorgänge mittels Differentialgleichungen oder iterativer Gleichungen oder zellulärer Automaten beschrieben werden, hängt von der Praktikabilität ab, ist aber nicht von prinzipieller Bedeutung.

Es mag sein, daß aus welchen Gründen auch immer, sich nichtlineare Differentialgleichungen sich als besonders geeignet erweisen, um physikalische Systeme zu beschreiben, aber das begründet nur eine der vielen möglichen Methoden und berührt nicht den Grundgedanken der Synergetik.

Einen ähnlich weitreichenden Ansatz haben etwa zur gleichen Zeit Ilya Prigogine und Paul Glansdorff, Yuri Klimontovitch und Werner Ebeling mit dem Begriff der Strukturbildung in irreversiblen Systemen – der dissipativen Strukturbildung – geschaffen, indem sie auf die Allgemeingültigkeit der Thermodynamik Bezug nahmen. Dieser Begriff eröffnet ein tiefes Verständnis der makroskopischen Strukturbildungsphänomene, erschwert aber für einige Bereiche der Wissenschaft den unbefangenen Zugang.

Beide, aus unserer Sicht weitgehend gleichwertige Ansätze beruhen auf einer langen Geschichte der Entwicklung insbesondere in der Physik und Chemie,

worauf wir in diesem Buch eingehen werden, um zu verstehen, worin das Neue dieses Ansatzes der Synergetik besteht.

Im 19. Jahrhundert „explodierte“ gewissermaßen die experimentelle, beobachtende und beschreibende Naturwissenschaft. W. Humboldt, C.F. Gauß, A. Volta, Ch. Darwin sind einige der bekannten Naturwissenschaftler, die am Beginn dieser Entwicklung standen. Es war die große Zeit der Akademien, die Zentren der neuen Entwicklung der modernen Wissenschaft wurden.

Die Vorführung von Experimenten in öffentlichen Experimentalvorlesungen waren gesellschaftliche Ereignisse; selbst Kaiser und Könige lauschten diesen naturwissenschaftlichen Vorträgen.

In dieser Zeit des Aufbruchs in den Wissenschaften entwickelte sich auch eine enge Verknüpfung von Industrie und Wissenschaft. Die Industrialisierung auf der Basis der Dampfmaschine ist ohne die bahnbrechenden thermodynamischen Arbeiten von N.L.S. Carnot etc. nicht denkbar. Ebenso beruht die Elektrifizierung auf den fundamentalen Arbeiten von Hermann. L.F. von Helmholtz einerseits und E. Werner von Siemens andererseits.

In der Chemie spielt die Problematik des Düngers eine ähnlich entscheidende Rolle für deren Entwicklung. Sie ist sowohl mit dem Namen Justus von Liebig (ca. 1840) verbunden, der die Düngewirkung von *Stickstoff*, *Phosphaten* und *Kalium* nachwies was zu dem starken Abbau des natürlichen Guanos führte, als auch mit denen von Fritz Haber und Carl Bosch die durch die heterogene Ammoniak-Katalyse aus Luftstickstoff (Haber-Bosch-Verfahren; 1905–1908) die Herstellung von Kunstdünger ermöglichten.

2 Fechner/Wetzlar – die „Wechselspannungsbatterie“

In diese Zeit fällt auch die Entwicklung der Batterie und des Akkumulators. Bereits 1828 beobachtete der Leipziger Physiker und Physiologe M.G.Th. Fechner [2] bei seinen Versuchen, weitere, für Batterien interessante Kombinationen von Metallen zu finden, in systematischer Wiederholung der Versuche Wetzlars [3], elektrochemische Oszillationen. Besonders interessant für ihn waren seine Untersuchungen an dem System Eisen / Silber in Salpetersäure:

„Da ich fand, daß diese Silberauflösung etwas sauer reagierte, setzte ich auch jener neutralen Silberauflösung etwas reine concentrirte Salpetersäure zu und erhielt nun daſelbe Resultat, d.h. auch hier ging die anfangs positive Ablenkung des Eisens nicht mehr bloß auf Null zurück, sondern ins Negative über. Nachdem dieser Übergang ins Negative erfolgt war, goß ich, den Versuch nach Wetzlar'scher Art weiter fortsetzend, noch eine sehr bedeutende Menge hinzu, so daß wenn ich frisches Eisen und Silber hineintauchte, das Eisen sich sofort aufzulösen begann und positiv verhielt; es blieb nicht nur das Eisen blank, sondern auch seine negative Ablenkung dauerte eine geraume Weile fort, bis plötzlich ein heftiges Auflösen des Eisens, Fällung von Silber und damit zugleich Überspringen der negativen Ablenkung des Eisens in die positive erfolgte, ganz in Übereinstimmung mit Wetzlars Versuch und Ansicht. Bald verschwand das gefällte Silber wieder, das Eisen wurde wieder blank und wirkungslos, und in demselben Augenblick, wo dies geschah, war auch die negative Ablenkung des Eisens wieder da. Ich habe jedoch bei wiederholten Versuchen bemerkt, daß die Erscheinung hierbei gewöhnlich noch nicht stehen blieb, vielmehr das Auflösen des Eisens und sein Wiederblankwerden nebst Auflösung des gefällten Silbers wohl 4 bis 6 mal, oft sehr schnell hintereinander abwechselnd, wobei jedes Mal die Ablenkung der Magnetnadel auf das Entgegengesetzte übersprang, bis das Eisenstäbchen zuletzt jedesmal unwirksam liegenblieb.“

Der Bleiakкумуляtor geht zurück auf die Arbeiten von J Sinsteden (1854) und G. Planté (1859), der aber erst durch die Entwicklung des Dynamos (1866) durch W. von Siemens (1816–1892) technische Bedeutung erlangte, da dieser die wiederholbare Wiederaufladung des Akkumulators ermöglichte. Aus heutiger Sicht war dieser Bleiakкумуляtor das erste aperiodisch getriebene, elektrochemische System. Dieser noch heute kaum beachtete Aspekt des Akkumulators ist insbesondere für seine Alterung und damit letztlich für seinen technischen Einsatz von großer Bedeutung.

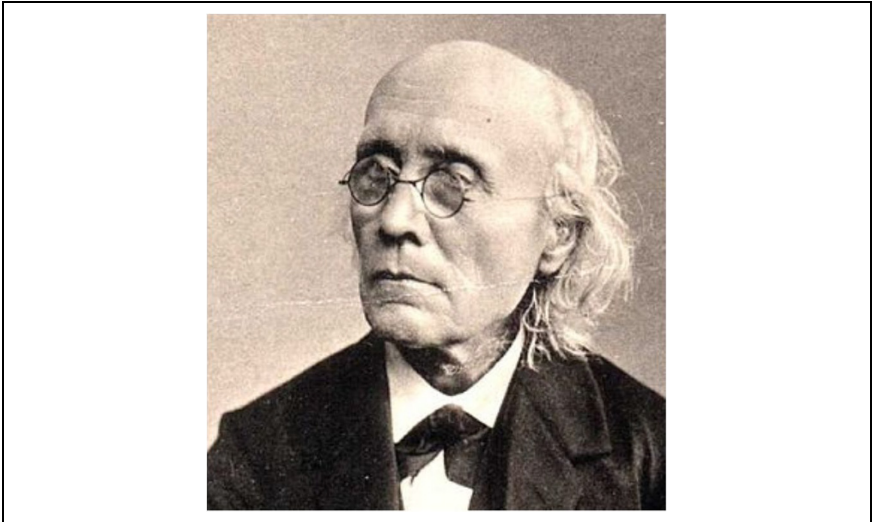


Abbildung 1: G.Th. Fechner (1801–1887) (Photo: Wikimedia commons)

3 Rungebilder

Es ist für die Entwicklung der Chemie im 19. Jahrhundert von großer Bedeutung, daß sie sich in der Regel in enger Verbindung mit der chemischen Industrie vollzog. Der für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Teerfarben bekannte ehemalige Breslauer Professor (1828–1831) und Industriechemiker F.F. Runge, übernahm 1850 die „Chemische Produktenfabrik“ in Oranienburg bei Berlin als ihr technischer Direktor, der er bereits seit 1831 angehörte.

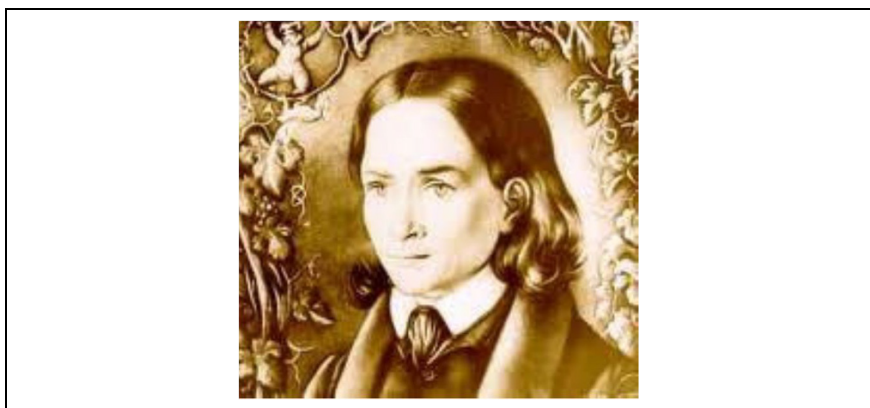


Abbildung 2: F.F. Runge

Er isolierte, charakterisierte und benannte Substanzen aus dem Steinkohlenteer (1833/1834) [4] die wichtigste darunter das Kyanol, das heutige Anilin oder auch die Carbonsäure, die uns heute unter dem Namen Phenol bekannt ist. Das sind Grundbausteine für viele chemische Stoffe der chemischen Industrie (vgl. Badische Anilin- und Soda -Fabrik, BASF).

Noch als Professor in Breslau beschäftigte sich F.F. Runge mit der bereits im Jahre 1800 von Alessandro Volta und 1802 von Johann Wilhelm Ritter und vielen anderen untersuchten Erscheinung des „pulsierende Quecksilberherzens“. 1829 beschreibt Runge seinen elektrochemischen Versuch in der bekannten Form, folgendermaßen:

„Übergießt man ein Quantum Quecksilber von etwa 4 Linien Durchmesser mit Salpetersäure (...) und berührt nun das Quecksilber durch die Säure hindurch mit einem Eisendraht, so bemerkt man am Quecksilber eine sehr stark zitternde Bewegung, die sich auch als Oscillation dem berührenden Eisendrahte mitteilt. ...“ [5]

Eine erste physikalisch fundierte Theorie dieser Beobachtungen stammt von Gabriel Lippmann (1845–1921), der auf Grund dieses Versuches die Untersuchung des Zusammenhanges der Oberflächenspannung und des Potentials des Quecksilbers anregte (1873) und in der Erkenntnis der „Elektrokapillarität“ gipfelte [6].

1850 [7] trat Friedlieb Ferdinand Runge (* 8. Februar 1794 in Hamburg-Billwerder; † 25. März 1867 in Oranienburg) zum ersten Mal und dann wieder 1855 [8] mit chemisch erzeugten Mustern hervor. Er untersuchte chemische Reaktionen in Flüssigkeitsfronten, die sich in Filterpapier ausbreiten, um auf diese Weise durch das Filterpapier die Reaktionen zu verlangsamen. Anders als bei Wasser- oder Fettflecken, die sich im Idealfall kreisförmig mit glatten Fronten in annähernd homogenen Filterpapieren oder Stoffen ausbreiten, beobachtete er stark gezackte Ausbreitungsfronten, wenn er auf ein Filterpapier, das zuvor mit einer Lösung „getränkt“ und anschließend getrocknet wurde, nun eine zweite Lösung tropfte, so daß es an der sich neu ausbreitenden Front zu Fällungs- bzw. Farbreaktionen kam.



Abbildung 3: Von Lothar Kuhnert (1989) experimentell erstelltes Rungebild

Diese Arbeiten von F.F. Runge führten nach heutiger Einschätzung u.a. zur Entwicklung der Papierchromatographie und zur Weiterentwicklung der Zeugfärberei, aber die von ihm beobachtete Musterbildung in den Fronten wurde damals nur unter dem Aspekt der Ästhetik wahrgenommen. So widmete er sein Buch „Zur Farben-Chemie“ den Freunden des Schönen und dem kunstsinnigen preußischen König Friedrich Wilhelm IV (König von Preußen von 1840–1858).

Daß es sich bei den Rungebildern um chemisch erzeugte fraktale Fronten handelt, konnte er natürlich nicht ahnen, wurde der Begriff des Fraktals doch erst durch B. Mandelbrot ca. 120 Jahre später entwickelt. Auch der Begriff der Frontinstabilität war ihm nicht geläufig – so blieb ihm nur das Staunen über die wundersamen chemisch erzeugten Strukturen.

Ähnlich fasziniert von fraktaler Strukturbildung war einst Johannes Kepler (1571–1630) bei seinen Untersuchungen der hexagonalen Struktur der Schneekristalle [9]:

„In solch banger Betrachtung wie dieser überschreite ich die Brücke (Karlsbrücke zu Prag, d. Autor), besorgt über meine Unhöflichkeit, ohne Neujahrsgeschenk vor Dir erschienen zu sein. ... Es wurde durch einen glücklichen Umstand Wasserdampf durch Kälte zu Schnee niedergeschlagen, und Stückchen des Niederschlags fielen da und dort auf meinen Mantel, alle sechseckig und von gefiedertem Aussehen. Bei meinem Wort, hier war etwas kleiner als jeder Tropfen, stets von ähnlicher Struktur; hier war das ideale Neujahrsgeschenk für den Verehrer des Nichts. Das war die richtige Sache für einen Mathematiker, der Nichts hat und Nichts erhält, etwas zu überreichen, das vom Himmel fällt und wie ein Stern aussieht. ... Nun hat Sokrates gemutmaßt, wie weit ein Floh springen kann; unser Problem ist es, warum Schneeflocken im ersten Fallen, ehe sie zu größeren Flocken zusammenballen, immer mit sechs Ecken und sechs Stäben ausgestattet sind, Federbüscheln gleich.“

Doch anders als der Chemiker Runge entwickelte Kepler auf Grund dieser Beobachtungen sein Modell vom Aufbau dieser Strukturen aus kugelförmigen „Elementarteilchen“.

4 Liesegang Systeme

Fast ein halbes Jahrhundert später (1896) arbeitete Raphael Eduard Liesegang (* 1. Nov. 1869 in Düsseldorf; † 13. Nov. 1947 in Bad Homburg) in der Firma seines Vaters, die er im selben Jahr nach dessen Tode zusammen mit seinen beiden Brüdern übernahm, an der Herstellung lichtempfindlicher gelartigen Silberchromatschichten auf Glasplatten. Er brachte einen Tropfen Silbernitratlösung auf eine, auf einer Glasplatte befindliche, bereits erstarrte, mit Kaliumdichromat getränkte, dünne Gelatineschicht auf. Nach einem Tag beobachtete er eine ringförmige periodische Fällung von schwerlöslichem Silberdichromat mit einem Durchmesser von 5 cm [10].



Abbildung 4: Raphael Liesegang; (Photo: en.wikipedia.org).

In Anlehnung an die in der Physik gerade entdeckten neuen Strukturbildungen bei Gasentladungen in „evakuierte“ Gasentladungsröhren bei „denen häufig Schichtungen des Lichtes“ vorkommen, nannte er seine Entdeckung „A-Linien“ und publizierte sie mit Erfolg.

Er führte noch viele Versuche zu diesen heute als Liesegangstrukturen bekannten räumlichen Musterbildungen auch im Reagenzglas durch und beobachtete dabei phantastische Musterbildungen wie periodische Scheiben, Schraubenflächen und Spiralen. Aber seine wunderschönen Strukturen hatten keine weitere Bedeutung für die Entwicklung der Photochemie. Diese Mus-



Abbildung 5: Liesegangsche Ringbildung (60 bis 80 cm Größe des hier gezeigten Ringes) im Bentheimer Sandstein des Steinbruchs bei Gildehaus. (Photo: P. Plath) Der Sandstein vom Typ „Gildehaus“ ist durch seine markanten Liesegangstrukturen bekannt.

ter schienen einen Ausnahmefall bei den Fällungsreaktionen zu sein, eben schöne Kuriositäten, die nur in Gelen auftraten, und so hatten sie auch keinen weiteren Einfluß auf die Entwicklung der physikalischen Chemie.

In seiner späteren Arbeit wandte sich Raphael Liesegang den Strukturen der wunderschönen Achate zu, wo er zeigen konnte, daß seine „Liesegangstrukturen“ zumindest aus der Sicht der Mineralogen und Geologen bei der Gesteinsbildung von maßgeblicher Bedeutung sind [11]. Daß sie auch bei der Gebirgsbildung auftreten, in einem weit größeren Skalenbereich, wurde erst in den 90-iger Jahren des 20. Jahrhunderts vom Lagerstättenkundler Karl-Heinz Jacob (TU-Berlin) gezeigt [12]. Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß seine Ideen zur Rolle Liesegangscher Strukturen in elektrischen Feldern zu heftigen Kontroversen bei der heutigen Diskussion zur Erdkrustenbildung und Kontinentalverschiebung beigetragen haben [13].

Sowohl die Arbeiten Runge als auch die Liesengangs, Beloussovs und Zhabotinskys sind recht sorgfältig in ihrem wissenschaftsgeschichtlichen Zusammenhang dargestellt und beschrieben von Lothar Kuhnert und Uwe Niersen in ihrem Buch Selbstorganisation chemischer Strukturen in der Reihe Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften [14].

5 Wilhelm Ostwalds oszillierende Auflösung des Chroms

Erst um die Wende zum 20. Jahrhundert stieß Wilhelm Ostwald, der Begründer der „physikalischen Chemie“ bei seinen Versuchen zum chemischen Verhalten des gerade neu entdeckten und hergestellten metallischen Chroms erneut auf elektrochemische Oszillationen. Er löste metallisches Chrom in 2n Salzsäure auf und beobachtete dabei eine oszillierende Wasserstoffproduktion [15]. Diese Oszillationen konnten erstmals messend zeitlich verfolgt werden, denn er entwickelte dafür einen x/t-Schreiber und einen Thermostaten. So konnte er die Oszillationen qualitativ reproduzieren. Es handelt sich hierbei um die ersten, sehr sorgfältig durchgeführten, umfangreichen und gut dokumentierten elektrochemischen Reaktionen.

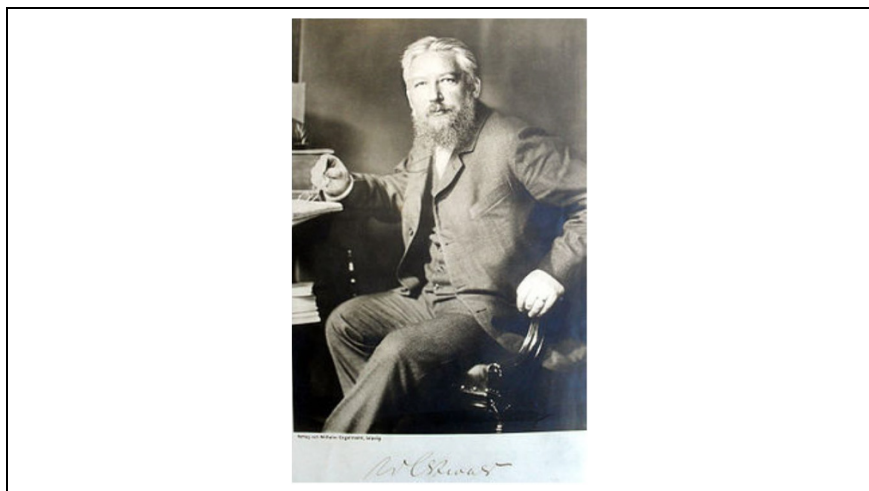


Abbildung 6: Wilhelm Ostwald 1903

Als er neue metallische Chromproben erhielt, die chemisch reiner waren als das Metall der ersten Lieferung, waren die Oszillationen nicht mehr beobachtbar. Das war das „Aus“ für diese Versuche und es lag nahe, die zuvor beobachteten Oszillationen als Dreckeffekte zu disqualifizieren, was auch geschah. Es sei aber an dieser Stelle bemerkt, daß Thomas Rabbow aus meiner Arbeitsgruppe die Versuche mit Metallstücken aus der Originalprobe auf

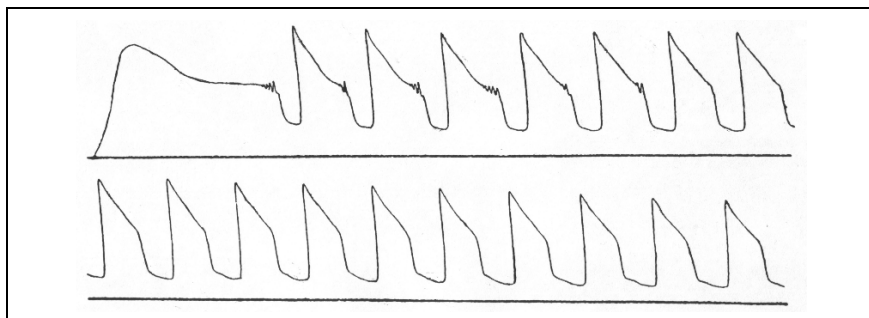


Abbildung 7: Die vom „Druckschreiber“ des bei der Auflösung des Chrms entstehenden Gases aufgezeichnete Zeitreihe. Jede Zeile umfaßt den Zeitraum von einer Stunde (Original Aufzeichnungen von W. Ostwald aus seiner ersten Mitteilung aus dem Jahr 1900).

der Basis der heutigen Experimentalmethode wiederholte und Ostwald völlig rehabilitieren konnte. Aber darauf soll an späterer Stelle näher eingegangen werden.

Ostwald erhielt 1909 den Nobelpreis für Chemie seine Arbeiten zur Katalyse sowie den Gleichgewichtsverhältnissen und Reaktionsgeschwindigkeiten.

1916 veröffentlichte Wilhelm Ostwald die erste Auflage seiner wissenschaftlichen Farbenlehre in der „Farbenfibel“ [16] in einer Auflage von 1200 Exemplaren, die sofort vergriffen waren, so daß 1917 schon die dritte Auflage erschien. Alle dort gegebenen Farbbeispiele stellte er bzw. wurde unter seiner unmittelbaren Aufsicht in Handarbeit in seinem Labor (in Großbothen) hergestellt. Mit diesem Werk nimmt er großen Einfluß auf die niederländische „de Stijl“-Bewegung, deren bekannteste Vertreter Piet Mondrian (1872–1944) und Theo van Doesburg (1883–1931) waren. Ostwalds Vorstellungen wurden in den späten zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts auch zur Grundlage des Lehrplanes zum Farbunterricht am Bauhaus [17].

Es ist schon interessant, daß die drei großen Entdecker der Strukturbildung in chemischen Systemen F.F. Runge, R. Liesegang und W. Ostwald von der Schönheit und Harmonie dieser Strukturen begeistert waren. Es verdeutlicht, welche entscheidende Rolle die Ästhetik in der Wissenschaft, ihrem schöpferischen Akt entsprechend, spielt und zwar nicht nur in der Theorie, sondern auch im Experiment. Dieser Gedanke ist nicht neu, daß er aber auch für die Experimentatoren gilt, ist bemerkenswert!

6 Das Lotka-Modell

Das alles war bereits bekannt, als Alfred Lotka (* 2. März 1880 in Lemberg, Österreich-Ungarn; heute: Lwiw, Ukraine; † 5. Dezember 1949 in New York) in Ostwalds „Zeitschrift für physikalische Chemie“ seine Theorie der periodischen chemischen Reaktionen publizierte [18] – heute bekannt als Lotka-Volterra-System. Das war das erste Beispiel für ein hypothetisches, chemisch homogenes System, das Oszillationen zeigte. Es war aber in dieser abstrakten, dem Chemiker im Allgemeinen unzugänglichen Sprache der Mathematik geschrieben – gekoppelte nichtlineare Differentialgleichungen (1) – und hatte demzufolge kaum einen Einfluß auf die Entwicklung der chemischen Kinetik.

$$\begin{aligned}\frac{dc_1}{dt} &= k_1 c_a c_1 - k_2 c_1 c_2 \\ \frac{dc_2}{dt} &= k_2 c_1 c_2 - k_3 c_2\end{aligned}\tag{1}$$

Hierbei sind c_1 und c_2 die Konzentrationen von Substanzen X_1 und X_2 . Dieses Gleichungssystem enthält, wie auch Lotka bemerkte, einen autokatalytischen Schritt bezüglich der Substanz X_2 . Es war damals nicht nur mathematisch schwer zu lösen, sondern es war auch schwer, es molekular- chemisch zu interpretieren.

Die von Max Trautz (1880–1960) praktisch zur selben Zeit entwickelte chemische Kinetik gestattete es zwar, chemische Gleichungen in gewöhnliche Differentialgleichungen zu übersetzen, nicht aber jedem System gewöhnlicher Differentialgleichungen ein chemisch interpretierbares Reaktionsschema zuzuordnen. Dessen jedoch hätte es im Fall des Lotka-Modells bedurft, um es als chemisch relevant zu erachten.

Die heutige Interpretation (2) des Lotka'schen Differentialgleichungssystems (1)



enthält denn auch heute noch die Problematik, daß sie molekular nicht vernünftig interpretierbar ist. Die molekulare Interpretation verlangt nämlich,

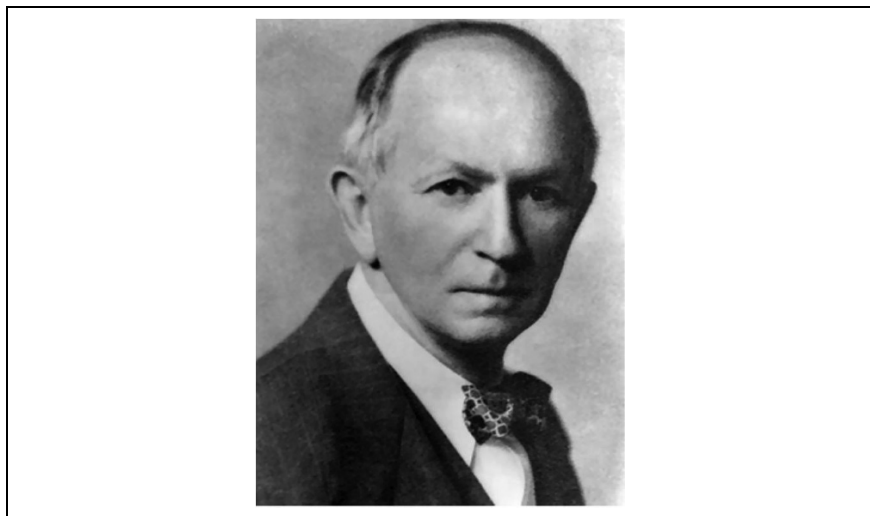


Abbildung 8: Alfred J. Lotka

daß sich ein Molekül X_1 in Gegenwart von X_2 in eben dieses Molekül X_2 umlagern müßte – ganz praktisch ginge das nur, wenn es sich dabei um Isomere handelte. Die Regeln zum Aufstellen chemischer Reaktionsgleichungen würde darüber hinaus eine solche Formulierung wie sie in der zweiten Zeile des Gleichungssystems (2) auftritt, ausschließen. Man würde den Regeln gemäß einfach formulieren: $X_1 \rightarrow X_2$ und die Nichtlinearität des Lotka'schen Differentialgleichungssystems würde verschwinden. Die Chemiker denken auch heute in diesen molekularen Kategorien und nicht in Differentialgleichungen und Konzentrationen. Hier liegt wahrscheinlich einer der Gründe, warum die oszillierenden, chemischen Systeme, obwohl lange bekannt, keine wesentliche Beachtung in der Chemie gefunden haben.

Anders war es mit seinen Ideen in der Biologie bestellt [19]. Dort kannte man das Räuber-Beute-System, das eine Interpretationsgrundlage für das Lotka-Modell zu bilden im Stande war. Diese Interpretation war auch Verdienst des Mathematikers und Physikers Vito Volterra (1860–1940). Sie gestattete die mathematische Beschreibung oszillierender Populationen (1926) [20]. Die entsprechenden grundlegenden Gleichungssysteme von Lotka und Volterra sind jedoch äquivalent (vgl. (1)).

Aber so wie es Lotka erging, erging es in ähnlicher Weise auch Emil Abel (* 2. Juni 1875 in Wien; † 3. April 1958 in London) mit seinen Vorstellun-

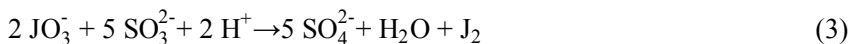
gen zum Wesen der Katalyse. Er war der erste, der klar formulierte, daß nicht Stoffe katalysieren, sondern Reaktionen [21]. Diese frühe Idee kommt der der Ordnungsparameter in der Synergetik sehr nahe. Aber das war eine so abstrakte Formulierung, als daß man damit in der chemischen Praxis – bei der Katalyse handelt es sich insbesondere um die heterogene Katalyse der industriellen Produktion – nichts anzufangen wusste. Dort setzte man ja gerade Katalysatoren, also Stoffe ein, um Prozesse zu ermöglichen bzw. zu beschleunigen. Da war es doch scheinbar viel einfacher, nach „dem besten Katalysator“ zu suchen, der die jeweilige Reaktion bewirken sollte. Relevant wird diese Problematik vor allem im Fall der Autokatalyse.

Abel, der Professor am Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien war, verlor nach dem „Anschluß“ Österreichs am 22. April 1938 mit sofortiger Wirkung seine Position. Als Mitglied der Deutschen Physikalischen Gesellschaft wurde er am 9. Dezember 1938, wie auch die anderen noch verbliebenen jüdischen Mitglieder der DPG, vom damaligen Vorsitzenden (1937-1939) und Nobelpreisträger (1936) Peter Debye aufgefordert, aus der Gesellschaft auszutreten, wozu dieser genötigt worden war. Abel emigrierte nach London. Der Niederländer Peter Debye verweigerte 1940 die angetragene Annahme der deutschen Staatsbürgerschaft und ging daraufhin mit Frau und Sohn 1940 in die USA (Cornell University). Seine Direktorenschaft am Kaiser-Wilhelm Institut in Berlin ließ er vorübergehend ruhen. 1941 wurde er dann US-Bürger.

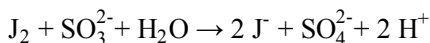
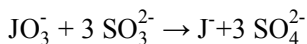
7 Autokatalyse

Relativ klar gefaßt wurde der Begriff der Autokatalyse im Fall der *fest* → *fest* Reaktionen bei der Umwandlung von Festkörpern, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Größe der dabei entstehenden Phasengrenze abhängig ist [22]. Das historisch bekannteste Beispiel hierfür ist die berühmte *Zinnpest*, die Umwandlung des silberweißen, metallischen β -Zinns in das bei Temperaturen tiefer als $+13,2^\circ\text{C}$ beständigere, grauschwarze α -Zinn. Aber auch das „Brennen“ des Kalks CaCO_3 , bei dem „gebrannter Kalk“ CaO entsteht, gehört zu dieser Klasse von autokatalytischen *fest* → *fest* Reaktionen.

Lotka, der ja mit seinem autokatalytischen Reaktionsmechanismus Reaktionen in homogenen Systemen beschrieb, war die bereits von H.H. Landolt 1886 gefundene Reaktion [23], die sogenannte „Zeituhr“ zwischen Jodsäure und Schwefliger Säure sicherlich bekannt,



doch war ihr autokatalytischer Charakter noch nicht erkannt. Landolt nahm an, daß bei Vermischung entsprechend verdünnter Lösungen die Jodbildung nicht sofort eintritt, sondern erst nach einer gewissen Zeit, in der Jodid in genügendem Maße gebildet wird. Er machte hierfür die in einem ersten Schritt erfolgende Bildung von Jodidionen verantwortlich.



Nach J. Eggert reagiert das Jodid im zweiten Schritt mit dem Jodat zu Jod (4). J. Eggert [24], der sich damals an der Diskussion der Landoltreaktion stark beteiligte, beschrieb in seinem Lehrbuch der Physikalischen Chemie 1960 diese Reaktion als Autokatalyse [25], hielt aber den Mechanismus der Reaktion noch nicht für völlig aufgeklärt.

Ausgehend von der Landoltreaktion wurde das zugrundeliegende Redoxsystem in vielfältiger Weise leicht variiert. So fand W.C. Bray (1921) [26] die erste in homogener Lösung stattfindende oszillierende Reaktion, bei der in

schwe-

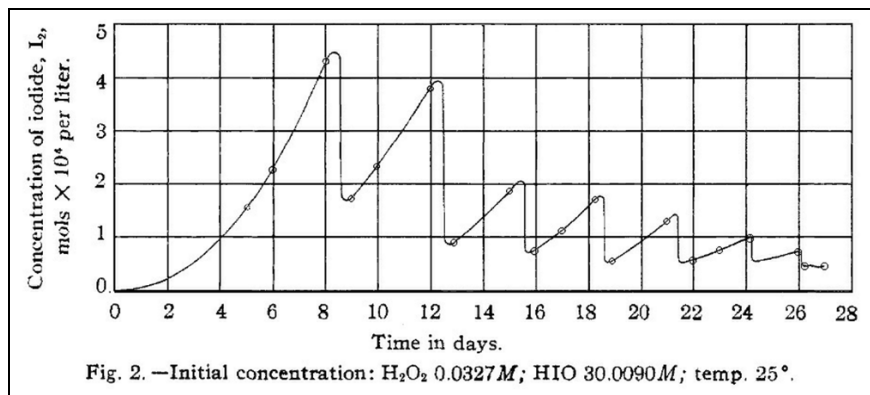


Abbildung 9: Zeitreihe der oszillierenden Jodkonzentration in der Bray-Liebhafsky Reaktion. (Kopie der Original Aufzeichnungen von W.C. Bray aus seiner ersten Mitteilung aus dem Jahr 1921.)

felsaurer Lösung neben dem bereits bekannten Jodanion JO_3^- das Wasserstoffperoxyd H_2O_2 der neue Reaktionspartner war. Bray bezieht sich in seiner Arbeit ausdrücklich auf Lotkas Arbeit von 1910. Elf Jahre später hatten Bray und sein Schüler Herman A. Liebhafsky [27] diese komplexe Reaktion noch einmal sehr intensiv experimentell untersucht.

Es entwickelte sich in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts in einem kleinen Kreis von Physikochemikern jedoch eine rege wissenschaftliche Diskussion, die aber vorwiegend der Aufklärung der molekularen Mechanismen dieser komplexen Reaktionssysteme galt. Vorwegnehmend ist zu betonen, daß es erst 1976 K.R. Sharma und R.M. Noyes gelang, den Mechanismus der oszillierenden Bray-Liebhafsky Reaktion aufzuklären [28].

8 K.F. Bonhoeffer – Elektrochemische Oszillationen

Karl-Friedrich Bonhoeffer [29] (* 13. Januar 1899 in Breslau; † 15. Mai 1957 in Göttingen), der 1922 bei Walter Nernst in Berlin promovierte, und anschließend bei Fritz Haber am Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem arbeitete (1923-1930), übernahm 1934 als Nachfolger von M. Le Blanc den ehemaligen Lehrstuhl Wilhelm Ostwalds in Leipzig. Dort wandte er sich der Elektrochemie zu, insbesondere dem Ostwald-Lillie Modell der Nervenleitung [30, 31]. Hierbei wird ein Eisendraht (Klavierseitendraht) in konzentrierte Salpetersäure getaucht und dadurch passiviert. Berührt man diesen Draht nun mit einem Stück Zink, wobei er lokal kathodisch polarisiert wird, so läuft eine Aktivitätswelle lokaler Auflösung des Eisens über den ansonsten passiven Eisendraht [32].

Diese Arbeiten führten Bonhoeffer schließlich zu einer ganzen Reihe von außerordentlich bedeutsamen Untersuchungen über die Passivität des Eisens. Im Hinblick auf die Wurzeln der Synergetik ist erwähnenswert, daß wie Wellen auf Eisendrähten bereits 1901 von Wilhelm Ostwald und dann erneut 1941 von Karl Friedrich Bonhoeffer experimentell untersucht wurden. 1953 griffen K.F. Bonhoeffer und G. Vollheim [33] diese Problematik noch einmal auf, in dem sie die Wechselwirkung von Aktivitätswellen an parallelen passivierten Eisendrähten untersuchten. Sie wurden dann von seinem Schüler U.F. Franck [34] seit den fünfziger Jahren fortgeführt.

Ausgehend von experimentellen Untersuchungen, die von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Deutschen Industriebank gefördert wurden, entwickelte Bonhoeffer 1943 ein einfaches System gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen (H. Haken in diesem Buch, vgl. Abschn. 5.2 über das Versklavungsprinzip), und beschrieb damit Grenzzyklen und Kipp-schwingungen wie er sie auch bei seinen elektrochemischen Arbeiten beobachtete [35].

Ins besonders in den Jahren nach dem zweiten Weltkrieg beschäftigte er sich zusammen mit Günter Langhammer, Elfriede Brauer und Vera Haase ausführlich in vier großen Arbeiten [36] aus den Jahren 1947/1948 mit periodischen Reaktionen von Eisen in Salpetersäure und wandte dabei das bereits 1943 entwickelte Modell an. Er beschrieb mit Hilfe von Richtungsfeldern auch die Trajektorien der Bahnkurven in der Umgebung des jeweiligen

68

Karl Friedrich Bonhoeffer:

im gleichen Richtungssinn einer geschlossenen Kurve an. In dem hervor-
gehobenen Grenzfall des langsam veränderlichen η — oder y , wenn wir jetzt

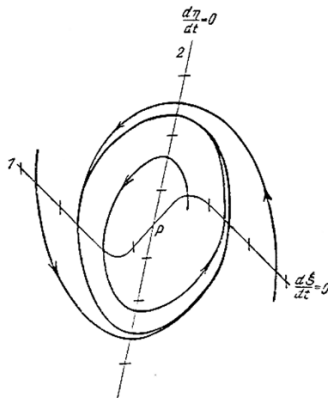


Fig. 9. Bahnkurven in größerer Entfernung von P. Anschließen der Spiralen von innen und außen an eine geschlossene Kurve

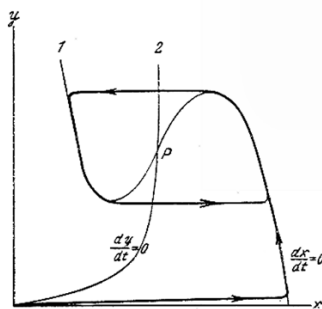


Fig. 10. Bahnkurven bei langsam veränderlichen y —Entstehen von Kippschwingungen

Abbildung 10: Nullisoklinen und Grenzzyklen; Kopie der Seite 68 aus der Arbeit von Karl Friedrich Bonhoeffer aus dem Jahr 1943

Grenzzyklus. Dies sind ganz fundamentale Arbeiten zum Verständnis periodischer chemischer Reaktionen.

U.F. Franck [37], der der wie K. Vetter [38] als Schüler von K.F. Bonhoeffer in Göttingen die Deckschichtkinetik passivierbarer Metalle wie Eisen untersucht hatte, setzte die Arbeiten Bonhoeffers zum „Nervenmodell“ [39] und den elektrochemischen Oszillationen fort. Mit Hilfe guter Potentiostaten



Abbildung 11: U.F. Franck



Abbildung 12: Boris Pawlowitsch Beloussow in den fünfziger Jahren. (Photo: Sonderdruck A.T. Winfree)

nahm er die Stromspannungskurven z.B. des Systems Eisen in Schwefelsäure auf und bestimmte seine stabilen und instabilen stationären Zustände [40, 41]. Er habilitierte 1955 in Göttingen.

Wenige Jahre später (1960) präsentierte er auf der 59. Hauptversammlung der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie zusammen mit R. FitzHugh aus den USA seine berühmte Arbeit „Periodische Elektrodenprozesse und ihre mathematische Beschreibung durch ein mathematisches Modell“ [42].

9 Die Beloussow-Zhabotinsky-Reaktion

Zu der Zeit, da K.F. Bonhoeffer und U.F. Franck ihre grundlegenden Arbeiten zu den elektrochemischen Oszillationen veröffentlichten, arbeitete Boris Pawlowitsch Beloussow (7.2. 1893 – 12.6.1970) als Leiter des Instituts für Biophysik des Gesundheitsministeriums der UdSSR an einem katalytischen Modell für den Krebszyklus, indem er Cer-Ionen anstelle proteingebundener Metall-Ionen, wie sie in den Enzymen lebender Zellen auftreten, verwendete.

Arthur T. Winfree [43] berichtet 1984, daß Beloussow selbst davon überrascht war, daß seine Reagenzglaskarikatur des biologischen Systems - eine wässrige Lösung von Zitronensäure mit einer angesäuerten Bromatlösung als Oxidationsmittel und den gelben Ce^{4+} -Ionen als Katalysator sich fast eine Stunde lang bei Raumtemperatur periodisch entfärbte (Bildung von Ce^{3+} , farblos), wobei perlend CO_2 entstand. Auf Vorschlag von A.P. Safronov ersetzte er das Cer(III) / Cer(IV) –System durch das eisenhaltige Ferriin – Ferriin-System (Ferriin – rot, Fe^{2+} ; Ferriin – blau, Fe^{3+}), um einen besser erkennbaren Farbindikator, der von Blau nach rot umschlägt, zu verwenden.

Arthur Winfree berichtet ausführlich über die Schwierigkeiten, die Beloussow hatte, seine Arbeit zu publizieren, was ihm in stark gekürzter Form erst 1959 gelang [44]. Die Bemerkung eines Gutachters seines Manuskriptes von 1951, daß die Publikation seiner „angeblich entdeckten Entdeckung“ ganz unmöglich sei, zeigt nur, daß er hinsichtlich dieser Arbeit leider nicht über ein kompetentes Netzwerk verfügte.

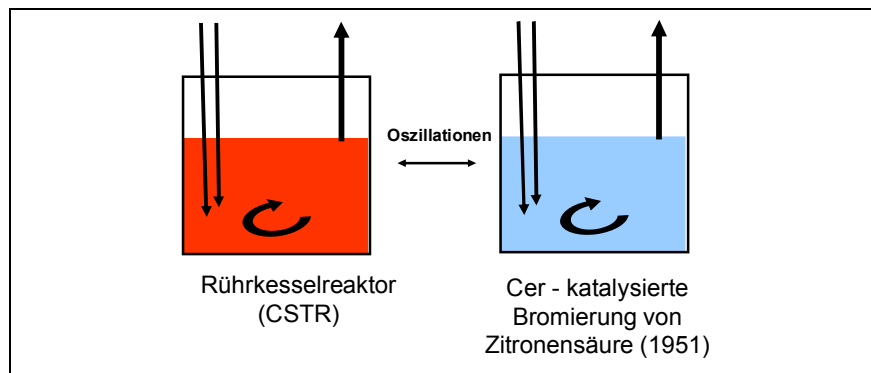
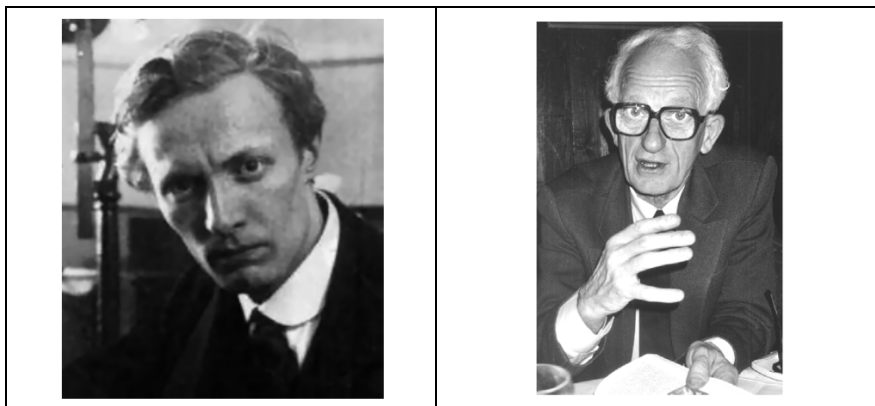


Abbildung 13: Prinzip der Beloussow-Reaktion im Durchflußrührkessel, was eine beliebig lange aufrecht zu erhaltene Oszillation erlaubt.

**Abbildung 14:** B. Beloussow**Abbildung 15:** E.S. Schnoll

1958 wurde Lev A. Blumenfeld (*1921 – †2002) – einer der Pioniere der Elektronen-Spin-Resonanz (ESR, bzw. engl. EPR) Spektroskopie – mit dem Aufbau des Lehrstuhls für Biophysik an der Physikalischen Fakultät der „Moskauer Staatlichen Lomonossow Universität“ (MGU) betreut. Er setzt sich dafür ein, daß Simon E. Schnoll (geb. 1930), der sich seit 1950 für biochemische Probleme und radiochemische Anwendungen in der Medizin interessierte, 1960 als Biochemiker Oberassistent an seinem Institut wurde.

In diesem Zusammenhang muß ihm auch das Manuskript von Beloussow bzw. die Versuchsanleitung „unbekannten Ursprungs“ (Zitat: A.T. Winfree) zu den Versuchen mit der Zitronensäure bekannt geworden sein. Von ihm bekommt 1961 Anatoli M. Schabotinski (A.M. Zhabotinsky, engl. Schreibweise; *17. 1.1938 – †16.9. 2008, Moskau) als Doktorand eine Versuchsanleitung mit der Aufforderung, sich der Sache anzunehmen. Im Frühjahr 1962 diskutiert er seine Ergebnisse mit S.E. Schnoll und wendet sich damit auch an Beloussow.

Zhabotinsky macht sich diese Problematik zu eigen und wird damit zu einem der führenden Wissenschaftler auf dem sich bald darauf international stark entwickelndem Gebiet der chemischen Oszillationen und „Autowellen“.

Die Reaktion der Cer-katalysierten Bromierung von Malonsäure trägt heute den Namen „Beloussow-Schabotinski-Reaktion“ (engl. Belousov-Zhabotinsky reaction) und ist zu einem der bekanntesten chemischen Beispiele der Synergetik geworden.

10 Die heterogen-katalytische Wasserstoffoxidation an Metallen

Nach Auskunft von Marina Slin'ko stieß ihr Vater Mikhail Gavrilovich Slin'ko (*15. 9. 1914 – †18. 7. 2008) bereits 1949 auf merkwürdige Unregelmäßigkeiten bei seinen Untersuchungen zur Wasserstoffoxidation an Nickelkatalysatoren. Als Physiker war er vertraut mit der Theorie instabiler Systeme und vermutete instationäre Zustände dieses Systems. Damals war er jedoch am Atomprojekt der UdSSR beteiligt und konnte diese Forschungen nicht weiter verfolgen. Das war ihm erst im Jahre 1971 wieder möglich. Er übergab diese Thematik seinem Doktoranden V.D. Beljaev sowie seiner Tochter Marina M. Slin'ko zur Diplomarbeit. 1972 reichten sie ihre ersten Ergebnisse zur Publikation ein. Sie hatten bei sehr systematischen Scans Oszillationen gefunden! Doch da man zu dieser Zeit rein kinetischen, chemischen Oszillationen recht skeptisch gegenüberstand, dauerte es bis 1973, ehe sie publiziert wurden [44].

Zur gleichen Zeit arbeitete Ewald Wicke (*1914 – †2000) am Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster auch an der Wasserstoffoxidation sowie der katalytischen Kohlenmonoxidoxidation, aber an Platin auf γ -Aluminiumoxid: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ als Trägermaterial und fand ebenfalls Oszillationen, die er aber schon 1972 veröffentlichen konnte [45].

Beiden Forschern war die 1947 (in Russisch) erschienene, fundamentale Arbeit von David Albertovich Frank-Kamenetskii (*3.8.1910 – †2.6.1970) über Diffusion und Wärmetransport [46] bekannt. Ein wesentliches Ergebnis seiner Arbeit ist, daß in exothermen Reaktionen in Strömungsreaktoren bei bestimmten Betriebsbedingungen wie Temperatur, Zusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgemisches mehrere stationäre Zustände auftreten können. Dieses mit einem Hystereseverhalten verbundene Verhalten von chemischen Systemen wurden in im deutschen Sprachraum zu dieser Zeit unter dem Begriff des Zünd-Lösch-Verhaltens stark diskutiert [47].

M.G. Slin'ko kannte D.A. Frank-Kamenetskii und seine Arbeiten nach Aussage von Marina Slin'ko sehr gut. E. Wicke beginnt seine Arbeit damit, daß er sich ausdrücklich auf Frank-Kamenetskiis Arbeit und die von Carl Wagner [48] bezieht. Er zitiert die 1969 in Plenum Press erschienene englische Ausgabe des Buches von D.A. Frank-Kamentzkii.



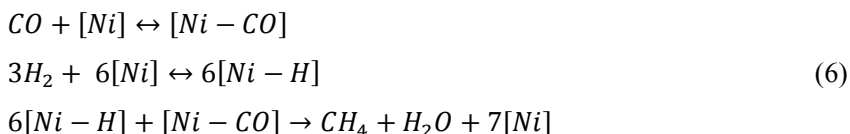
Abbildung 16: Links: M.G. Slinko 1973 in Novosibirsk während des sowjetisch-amerikanischen Seminars (mit freundlicher Genehmigung von Marina Slin'ko); Rechts: Aachener Konferenz „Kinetics of Physicochemical Oscillations“ Sept. 1979; O.E. Rössler, E. Wicke und F. Schlögl (Diagonale von links oben nach rechts unten).

Während Frank Kamenetzki als erster die Stabilität in kontinuierlich gerührten Rührkesselreaktors (engl.: continuously stirred tank reactor – CSTR) für homogene Reaktionen studierte, untersuchten M.G. Slin'ko wie auch E. Wicke praktisch zur gleichen Zeit die Stabilität heterogener Reaktionen gewissermaßen unter CSTR-Bedingungen, denn sie gingen davon aus, daß die Reaktion unabhängig vom Ort in allen Bereichen des Katalysators zur gleichen Zeit in der gleichen Weise stattfindet.

M.G. Slin'ko publiziert 1972 die Multiplizität stationärer Zustände in heterogenen katalytischen Systemen am Beispiel der Methanbildung aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Nickelkatalysatoren [49]:



Er schlug dafür ein mathematisches Modell vor, das auf einer Oberflächenreaktion am Nickelkatalysator beruht, wobei er die Aktivierungsenergie für den dritten Schritt als vom CO-Bedeckungsgrad abhängig betrachtete.



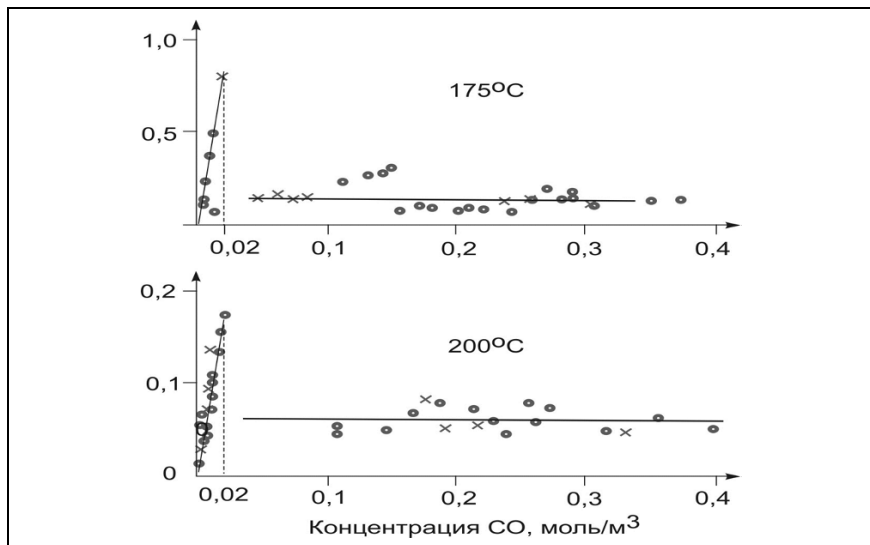


Abbildung 17: Abhängigkeit der Reaktionsrate ($\text{Mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$) von der Konzentration (Mol m^{-3}) des Kohlenmonoxids für zwei verschiedene Reaktortemperaturen. (Kopie der Originalarbeit von M.G. Slin'ko, V.S. Beskov, I.A. Dubjaga 1972).

Damit simulierte er nach Aussage von Marina Slin'ko [50] seine experimentellen Ergebnisse.

E. Wicke verwendete für seine Untersuchungen der Wasserstoffoxidation an einem Katalysatorkorn (0,4 % Pt auf $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) von 0,8 cm im Durchmesser einen Differentialreaktor. Er maß die Temperatur im Zentrum dieses Korns mit einem Thermoelement (Ni/NiCr; 0,2 mm Dmr.) und beobachtete dabei das Hystereseverhalten der Zünd-Lösch Erscheinung dieser katalytischen Reaktion aber auch ihr oszillatorisches Verhalten.

M.G. Slin'ko, der, wie oben bereits berichtet, ebenfalls Oszillationen bei der heterogen katalytischen Wasserstoffoxidation, jedoch an Nickelkatalysatoren, fand, konnte seine Arbeit 1972 nicht mehr publizieren und wandte sich, nachdem er die Einwände widerlegt hatte, daß es sich hier um unkontrollierte Temperaturschwankungen oder Kondensationsphänomene etc. handelte, am 9. Januar an die vom Akademiemitglied G.K. Boreskov 1960 gegründete Zeitschrift *Kinetics and Catalysis* (*Kinetika i Kataliz*), wo die Arbeit unter dem Titel „Über das Auftreten sich selbst-erhaltender Oszillationen bei der

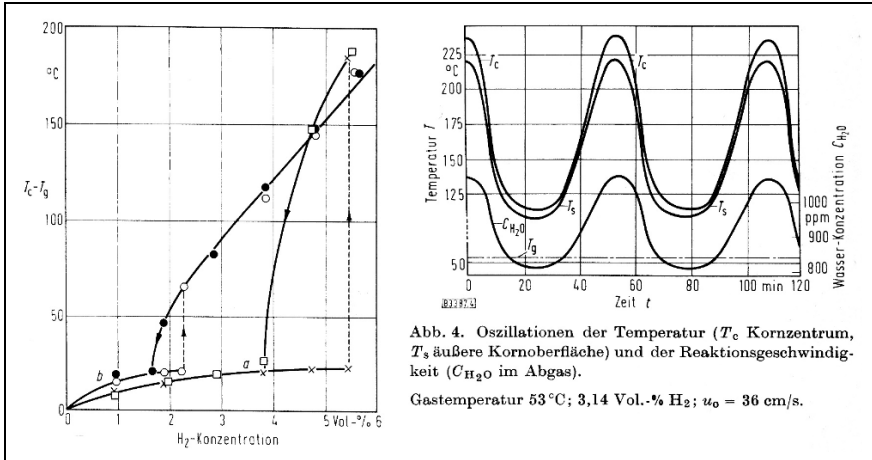


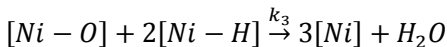
Abb. 4. Oszillationen der Temperatur (T_c Kornzentrum, T_s äußere Kornoberfläche) und der Reaktionsgeschwindigkeit (C_{H_2O} im Abgas).

Gasttemperatur 53°C; 3,14 Vol.-% H₂; $u_0 = 36$ cm/s.

Abbildung 18: Links: Hystereseverhalten in der Wärmeproduktion bei der katalytischen Wasserstoffoxidation (T_c - Temperatur im Kornzentrum; T_g - Gastemperatur); Rechts: Oszillationen der Temperatur und der Wasserproduktion. Kopie der Originaldaten der Arbeit von E. Wicke et al, Chem. Eng. Tech. 44,7 (1972) 445 – 451.

Wasserstoffoxidation an Nickel“ (aus dem Englischen übersetzt vom Autor) dann 1973 auch publiziert wurde.

Wie auch im Fall der Multistabilität schlug M.G. Slin'ko auf der Basis von Oberflächenreaktionen ein Reaktionsmodell vom Langmuir-Typ vor, um die Oszillationen damit zu simulieren [51].



[Ni-O], [Ni-H] und [Ni] bedeuten hier die bei der Adsorption auf dem Nickelkatalysator entstehenden „Oberflächenmoleküle“ bzw. freien Oberflächenplätze des Nickels.

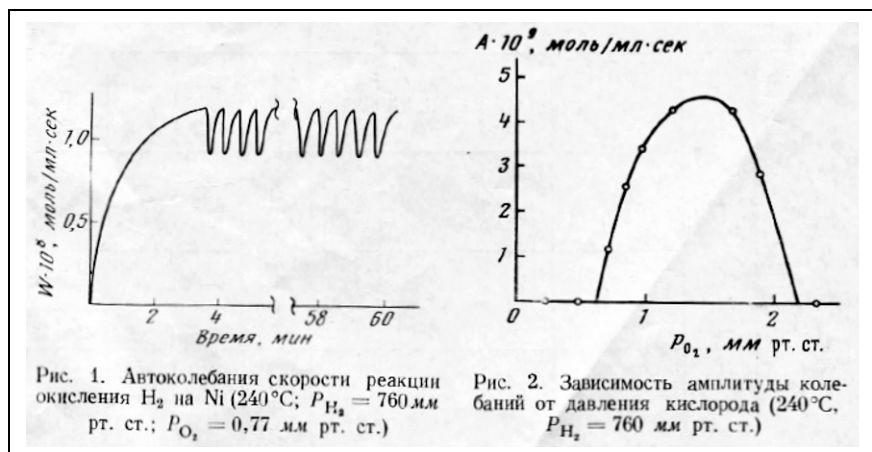


Abbildung 19: Kopie der am 9. Januar 1973 von M.G. Slin'ko an die Zeitschrift *Kinetics and Catalysis* abgeschickten Originalarbeit über die Oszillationen der Wasserstoffoxidation an Nickelkatalysatoren. Links: oszillierende Reaktionsrate ($\text{Mol ml}^{-1} \text{s}^{-1}$) gegen die Zeit (min^{-1}). Rechts: Abhängigkeit der Amplitude der oszillierenden Reaktionsrate ($\text{Mol ml}^{-1} \text{s}^{-1}$) vom Sauerstoffpartialdruck (mm Hg).

Die bloße Übersetzung dieses chemischen Gleichungssystems in kinetische Gleichungen (gewöhnliche Differentialgleichungen) führt jedoch nicht zu einer oszillatorischen Lösung (Grenzzyklus). Dazu bedurfte es der zusätzlichen Annahme M.G. Slin'kos, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_3 der Oberflächenreaktion vom jeweiligen Bedeckungsgrad θ_O der katalytischen Oberfläche mit Sauerstoffatomen abhängig ist.

$$k_3 = k_{30} e^{-\mu\theta}$$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 P_{O_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-1} \theta_O^2 - k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu\theta_O} \quad (8)$$

$$\frac{d\theta_H}{dt} = k_2 P_{H_2} (1 - \theta_O - \theta_H)^2 - k_{-2} \theta_H^2 - 2k_{30} \theta_O \theta_H^2 e^{-\mu\theta_O}$$

Durch diesen bereits 1974 postulierten Rückkopplungsmechanismus gelang es M. G. Slin'ko erstmals das oszillierende Verhalten eines heterogenen katalytischen Systems, ausgehend von einem akzeptierten chemischen Gleichungssystem, mathematisch zu beschreiben.

Dies war für die heterogene Katalyse eine Pionierleistung, die noch auf den Entwicklungen vor der Synergetik beruhte. Ausführlich diskutiert wird diese

Entwicklung von Marina Slin'ko und Nils I. Jaeger in ihrem 1994 erschienenen Buch „Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems“ [52].

Es sei betont, daß es sich hierbei nicht um ein autokatalytisches System wie den „*Brüsselator*“ handelt, der bereits 1971 von I. Prigogine und seinen Mitarbeitern [53] für chemische Reaktionen in homogenen Systemen vorgeschlagen wurde oder den 1973 von Richard J. Field und Richard M. Noyes 1973 diskutierten „*Oregonator*“ [54].

Die Arbeiten von Gerhardt Eigenberger (Eigenberger-Modell) 1978 zu kinetischen Instabilitäten in heterogen katalysierten Reaktionen [55] setzen die Kenntnis der Arbeiten von E. Wicke et al. und M.G. Slin'ko et al. voraus.

Aber hier bin ich bereits mitten in dem sich in den 70iger Jahren stürmisch entwickelnden Bereich der neuen Ideen der Synergetik und dissipativen Strukturbildung, was im Besonderen für den Bereich der Chemie einer gesonderten Darstellung bedürfte und nicht mehr Gegenstand dieses Buches sein kann.

11 Literatur

- [1] H. Haken (Übers. Von A. Wunderlin); „Synergetik – eine Einführung“, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, 3. erw. Aufl. (1990).
- [2] M.G.Th. Fechner: „Zur Elektrochemie - 1. Über Umkehrungen der Polarität in der einfachen Kette“, Schweigger's. Jahrbuch d. Chemie und Physik, Halle (1828) H6. (N.R.B. 23, H.2.) S. 61-77.
- [3] Wetzlar: Schweigger's. Jahrbuch d. Chemie und Physik, Halle (1827) I. 470 ff., II. S. 88 ff. und 129 ff.
- [4] F.F. Runge; Poggendorfs Annalen (1834).
- [5] F. Runge: Merkwürdiges Verhalten des Quecksilbers in Berührung mit Salpetersäure und Eisen.- Annalen der Physik und Chemie (Hrsg.: Poggendorff), 15. Band, der ganzen Folge 91. Band, Leipzig (1829) S. 96.
- [6] H. Möllencamp, B. Flintjer und W. Jansen; „200 Jahre „Pulsierendes Quecksilberherz – Zur Geschichte und Theorie eines faszinierenden elektrochemischen Versuchs“, Chemikon (Weinh.) VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, (1994) S. 117–125.
- [7] F.F. Runge; Zur Farben-Chemie: Berlin (1850) Verlag E.S. Mittler & Sohn.
- [8] F.F. Runge; Der Bildungstrieb der Stoffe , Oranienburg (1855), Selbstverlag.
- [9] J. Kepler; STRENA Seu De Niue Sexangula, Frankfurt 1611; zitiert nach L. Dunsch „Johannes Kepler, Vom Sechseckigen Schnee, Hellerau-Verlag Dresden GmbH (2005) S. 35.
- [10] R.E. Liesegang; „A-Linien“, Liesegangs photographisches –Archiv. Nr. 801, Düsseldorf, am 1. November 1896, XXI Heft.
- [11] Raphael E.D. Liesegang; Die Achate, Verlag von Theodor Steinkopf, Dresden und Leipzig (1915).
- [12] K.-H. Jacob, „Ein neues Bild der Erde – Landschaftssteine fordern die Wissenschaft heraus“, GEO Nr.4 (1993) S. 160-178, und: Edle Steine im neuen Licht, GEO Nr. 5, Mai (1994) S. 172-178 , „Liesegang-Ringe“ in: Lagerstättenkundliches Wörterbuch, Clausthal (1999) S. 307-310.
- [13] K.-H. Jacob, S. Dietrich, „Electric Field Forces and Selforganization – from common Concepts to New Insights, ; Proceedings of the 36th Interdisciplinary Workshop- The Earth expansion Evidence; St. Cwojdzinski, G. Scalera; 4/9. Oct. (2011) in Erice; Sicily, Italy, S. 407-419.
- [14] L. Kuhnert, U. Niedersen (Hrsg.): „F.F. Runge, R.E. Liesegang, B.P. Belousov, A.M. Zhabotinsky – Selbstorganisation chemischer Strukturen“. Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften Bd. 272 , Akademische Verlagsanstalt Geest & Portig K.G. Leipzig (1987).
- [15] W. Ostwald; „Periodische Erscheinung bei der Auflösung des Chroms in sauren I und II“ Z. für physikalische Chemie 35 (1900), S. 53-76 und 204-256.

- [16] W. Ostwald „Die Farbenfibel“ 3.. Aufl. Verlag Unesma GmbH Leipzig (1917).
- [17] M. Reitz; Wilhelm Ostwald und die „de Stijl“-Bewegung; Mitt. Der Wi. Ostwald Gesell. Zu Großbothen e.V. Bd4 (/1999) S. 46-49.
- [18] A. Lotka; „Zur Theorie der periodischen Reaktionen“, Z. phys. Chemie, 72 (1910) S. 508-511.
- [19] A.J. Lotka, A natural population norm, J. Wash. Acad. Sci. 3 (1913) 289-293; A.J. Lotka, Analytical note on certain rhythmic relations in organic systems U.S.A., 6,7 (1920) S. 410-415; A.J. Lotka, Note on moving equilibria, Proc. Natn. Acad. Sci. U.S.A. 7,6 (1921) S. 168-172.
- [20] V. Volterra, Fluctuations in the abundance of a species considered mathematically, Nature 118 (1926) 558-560.
- [21] E. Abel, Über Katalyse, Z. Elektrochemie **19** (1913) 933 – 953, und K. Möller; „Darstellung der historischen Entwicklung des Begrifflichkeit der Katalyse als ein Beispiel für wissenschaftlichen Unterricht“, erstes Staatsexamen, Universität Bremen (1979).
- [22] J. Eggert, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 8. Aufl. S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1960) S. 780.
- [23] H.H. Landolt: Ueber die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefliger Säue, Ber. Dt. Chem. Ges. 19 (1886) S. 1317–1365; und 20 (1887) S. 745-760.
- [24] J. Eggert, Über die Landoltreaktion, Z. f. Elektrochemie 23 (1917) S. 8.
- [25] J. Eggert, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 8. Aufl. S. Hirzel Verlag, Stuttgart (1960) S. 745.
- [26] W. C. Bray: A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and Its Relation to Catalysis. J. Am. Chem. Soc. 43,6 (1921), S. 1262-1267.
- [27] W.C. Bray, H.A. Liebhafsky, Reactions Involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. I. Introduction, J. Am. Chem. Soc. 53 (1931) S. 38-48; H.A. Liebhafsky, Z. Phys. Chem. Abt. A. 155 (1931) S. 289.
- [28] K.R. Sharma, R.M. Noyes; J. Am. Chem. Soc. 98,15 (1976) S. 4345-4360.
- [29] U. Schindewolf; Zur Erinnerung an Karl Friedrich Bonhoeffer, Bunsen-Magazin 4, Heft 6 (2002) S. 139-146.
- [30] H.L. Heathcote; Zeitschrift für Physikalische Chemie 37 (1901) 373; Heathcote führte diese Untersuchung auf Anregung Ostwalds in dessen Leipziger Institut durch.
- [31] R.S. Lillie; Physiol. Rev. 2 (1922) S. 1.
- [32] K.F. Bonhoeffer und W. Renneberg; Über Aktivitätswellen auf passiven Eisendrähten, Zeitschrift für Physik 118, 1/1 (1941) S. 389-400.
- [33] K.F. Bonhoeffer und G. Vollheim; Über die Wechselwirkung von Aktivitätswellen auf passiven Eisendrähten, Z. Naturforschung 8b (1953) S. 406-410.
- [34] U.F. Franck; Z. Elektrochemie 55 (1951) S. 154.
- [35] K.F. Bonhoeffer, Zur Theorie der periodischen chemischen Reaktionen in erregbaren Systemen , Berichte über die Verhandlungen der Sächsischen Akademie der

- Wissenschaften zu Leipzig, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse, 25 (1943) S. 57-70; S. Hirzel – Leipzig (1944).
- [36] K.F. Bonhoeffer; Über periodische chemische Reaktionen I, Zeitschrift für Elektrochemie 51, 1 (1948) S. 24-29. Über periodische Reaktionen II, 51, 1 (1948) S. 29-37. Über periodische Reaktionen III, 51, 2 (1948) S. 60-67. Über periodische Reaktionen IV, 51, 2 (1948) S. 67-72.
- [37] K.F. Bonhoeffer und U.F. Franck; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55 (1951) S. 180.
- [38] K.F. Bonhoeffer und K. Vetter; Z. physik. Chem. 196 (1950) S. 127.
- [39] U.F. Franck und L. Meunier, Gekoppelte periodische Elektrodenvorgänge, Z. Naturforsch. 8b (1953) S. 396-406.
- [40] U.F. Franck Zur Stabilität von Elektrodenzuständen, Z. phys. Chem. N.F. 3 (1955) S. 183-221.
- [41] U.F. Franck, Instabilitäterscheinungen an passivierbaren Metallen, Z. Elektrochem. 62, 6/7 (1958) S. 649-655.
- [42] U.F. Franck und R. FitzHugh, Periodische Elektrodenprozesse und ihre mathematische Beschreibung durch ein mathematisches Modell, Z. Elektrochem. – Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 65, 2 (1961) S. 156-168.
- [43] A.T. Winfree; The Prehistory of the Beloussov-Zhabotinsky Oscillator; J. Chem. Education 61 (1984) S. 661-663.
- [44] B.P. Beloussow; Sb. Ref. Radiats Med. za 1958, Medgiz, Moscow 1 (1959) S. 145 (in Russisch).
- [44] V.D. Belyaev, M.M. Slinko, V.I. Timoshenko, M.G. Slinko; "Onset of Oscillations in Hydrogen Oxidation on Nickel", M.G., Kinetics and Catalysis, 17 (1973) S. 810.
- [45] H. Beusch; D. Fieguth; E. Wicke; Chem. Eng. Tech. 44,7 (1972) S. 445-451.
- [46] D.A. Frank-Kamenetskii, "Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics" (in Russian) (1947), Moscow-Leningrad: USSR Academy of Science Press (andere russische Ausgaben: 1967, 1987, NAUKA Press; 2008, Intellekt Press; in Deutsch: 1959, Springer-Verlag; in Englisch: 1955, Princeton University Press; 1969, Plenum Press).
- [47] P. Fieguth, E. Wicke; „Der Übergang vom Zünd/Lösch-Verhalten zu stabilen Reaktionszuständen bei einem adiabatischen Rohrreaktor“, Chemie Ingenieur Technik, 43,10, (1971) S. 604-608.
- [48] C. Wagner; Chem. Techn. 18 (1945) S. 28-34.
- [49] M.G. Slinko, V.S. Beskov, I.A. Dubjaga; "Possibility of existence of several regimes in kinetic region of heterogeneous catalytic reactions" Dokladi Akademii Nauk UdSSR, 204,5 (1972), S. 1174-1177.
- [50] M.M. Slinko; persönliche Mitteilung August 2014.
- [51] V.D. Belyaev, M.M. Slinko, M.G. Slinko, V.I. Timoshenko; "Self-oscillations in heterogeneous catalytic reaction of hydrogen with oxygen", Doklady Akademii Nauk SSSR 214 (5), (1974) S. 1098-1100.

- [52] M.M. Slinko, N.I. Jaeger; „Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems“, Studies in Surface Science and Catalysis”, Vol. 86, Elsevier Amsterdam – Lausanne – Tokyo, (1994) S. 326.
- [53] P. Glansdorff , I. Prigogine; „Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations“, Wiley, New York (1971); G. Nicolis, Advan. Chem. Phys. 19 (1971) S. 209-324.
- [54] R.J. Field, R.M. Noyes, “Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction”, J. Chem. Phys. 60,5 (1974) S. 1877-1884.
- [55] G. Eigenberger, „Kinetic Instabilities in Heterogeneously Catalyzed Reaktionen“ Chemical Engineering Science I: 33 (1978) S. 1255-1261; II: 33 (1978) S. 1263-1268.

Beiträge zur Geschichte der Synergetik

Allgemeine Prinzipien der Selbstorganisation in Natur
und Gesellschaft

Haken, H.; Plath, P.J.; Ebeling, W.; Romanovsky, Y.M.

2016, XX, 328 S. 146 Abb., 10 Abb. in Farbe., Softcover

ISBN: 978-3-658-12951-4