

**OSTWALDS KLASSIKER
DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN
Band 281**

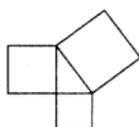
Die »unmeßbar« schnellen Reaktionen

**Frühe Arbeiten
(1954-1967)**

**von
Manfred Eigen**

**mit einem Vorwort und
einer Einführung
von**

R. Winkler-Oswatitsch



Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main

Inhaltsverzeichnis

1	Vorwort	5
2	Naturforscher und Musiker	11
3	Kinetik schneller Ionenreaktionen	20
3.1	Reaktionskinetik und Relaxationserscheinungen . . .	21
3.1.1	Reaktionsmechanismus	21
3.1.2	Geschwindigkeitskonstanten	24
3.1.3	Relaxation chemischer Gleichgewichtseinstellungen	29
3.2	Verhalten spezieller Ionenreaktionen	34
3.2.1	Reaktionen unter Beteiligung von Protonen	35
3.2.2	Reaktionen unter Beteiligung von Hydroxylionen	38
3.2.3	Neutralisationsreaktion	44
4	Dissoziationsfeldeffekt	48
5	Stoßspannungsverfahren	54
5.1	Theoretische Grundlagen	55
5.2	Meßverfahren	62
5.3	Versuchsanordnung	72
5.4	Messungen und Ergebnisse	77
5.5	Diskussion	81
6	Die Geschwindigkeit der Neutralisation	85
7	Die Kinetik der Neutralisation	88
7.1	Einleitung	88
7.2	Versuchsanordnung	90
7.2.1	Impulserzeugung	92
7.2.2	Meßbrücke	95
7.2.3	Destillationskreislauf	99
7.3	Messungen und Ergebnisse	101
7.4	Diskussion	104
8	Eine Temperatursprungmethode	109
8.1	Einleitung	109
8.2	Meßanordnung	111

8.2.1	Prinzip und Grundlage des Meßverfahrens	111
8.2.2	Beschreibung der Apparatur	119
8.3	Experimente	124
8.3.1	Die chemischen Systeme	125
8.3.2	Meßergebnisse	128
8.4	Diskussion	129
8.4.1	Phenolphthalein	129
8.4.2	Ca/Phthaleinpurpur	131
9	Chemische Relaxationsspektren	135
9.1	Theoretische Vorbemerkungen	135
9.2	Der Mechanismus von Ionenreaktionen in Lösungen	143
9.3	Metallkomplexe	145
9.4	Protolytische Reaktionen	151
9.5	Schlußbemerkung	156
10	Ladungsübertragungsreaktionen	158
10.1	Einleitung	159
10.2	Zur Untersuchung schneller Reaktionen in Lösungen	159
10.3	Reaktionsmechanismen	163
10.4	Schlußbemerkung	182
11	Die „unmeßbar“ schnellen Reaktionen	183
11.1	„Prejudice and Pride“	183
11.2	Ein Ausflug an die See	188
11.3	Zurück zur Physik	189
11.4	Historische Rückblende	196
11.5	Neue Wege	197
11.6	Es geht noch „einfacher“	200
11.7	Auf dem Wege zur „technischen Perfektion“	205
11.8	Anwendungen	213
11.9	Wo geht die Reise hin?	223
11.10	Epilog	224
12	Protonenübertragung	228
12.1	Voraussetzungen für den Protonentransport	228
12.1.1	H_3O^+ (Hydronium-Ion)	231
12.1.2	H_9O_4^+ (Sekundäre Hydratation)	231
12.1.3	Tertiäre Hydratation	232
12.1.4	Mechanismus des Protonentransports	234
12.2	Zur Kinetik der Rekombination	237

12.3	Protolyse und Hydrolyse	242
12.3.1	Reaktionsschema	242
12.3.2	Relaxationsspektrum	243
12.3.3	Geschwindigkeitskonstanten	248
12.4	Protonenübertragung in verschiedenen Systemen .	262
12.4.1	Reaktionsschema	262
12.4.2	Relaxationszeiten	263
12.4.3	Geschwindigkeitskonstanten	266
12.4.4	Relationen	275
12.4.5	Zur Charakterisierung der „Pseudosäuren“	279
12.5	Bemerkungen zur Säure-Base-Katalyse	280
13	Ausklang	285