

Oszillierende Reaktionen

Abstract

Certain chemical reactions can oscillate in time or space. For the Belousov-Zhabotinsky-reaction, the reaction mixture exhibits temporal oscillations of the color and of the potential. The oscillations are studied as a function of the concentration of the reactants. A simplified reaction mechanism is discussed.

1 Theoretische Grundlagen

Chemische Reaktionen in einem homogenen, abgeschlossenen System ($p, T = \text{const}$) sind mit einer Abnahme der freien Enthalpie ($\Delta_R G < 0$) verbunden und verlaufen in der Regel stetig bis zu einem stabilen Gleichgewichtszustand, der durch ein Minimum der freien Enthalpie gekennzeichnet ist. In einem offenen System stellt sich ein stationärer Zustand ein.

Doch wenn bestimmte Bedingungen erfüllt sind, können die Konzentrationen von Reaktanden, Zwischenprodukten und Produkten zeitlich und räumlich periodisch schwanken. Die bekannteste oszillierende chemische Reaktion ist die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, deren Triebfeder die Oxidation von Malonsäure durch das Bromat-Ion, BrO_3^- , in schwefelsaurer Lösung darstellt. Die Oxidation wird durch ein Metall-ion katalysiert, das in zwei Oxidationsstufen vorliegen kann (z.B. Ce(IV)/Ce(III) ; Mn(III)/Mn(II) oder Ferriin/Ferriin).

Bestimmte Voraussetzungen müssen erfüllt sein, damit Oszillationen in einem chemischen System auftreten können:

- (1) Die Reaktion muss weit entfernt vom Gleichgewichtszustand sein. Bei der kinetischen Analyse können daher Geschwindigkeitskonstanten für die Rückreaktion gleich null gesetzt werden
- (2) Der Reaktionsmechanismus muss Schritte von positiver und/oder negativer Rückkopplung enthalten. Man spricht von Autokatalyse oder Autoinhibition. Bei der Autokatalyse wird die Reaktion durch ihre Produkte beschleunigt (positive Rückkopplung).
- (3) Das System muss in zwei stationären Zuständen existieren können, was als Bistabilität bezeichnet wird.

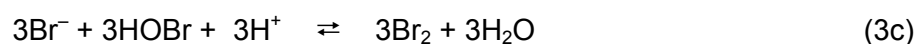
(4) Die Voraussetzung für Reaktionen mit ungedämpften Oszillationen ist ein offenes System, das Materie und Energie mit seiner Umgebung austauschen kann.

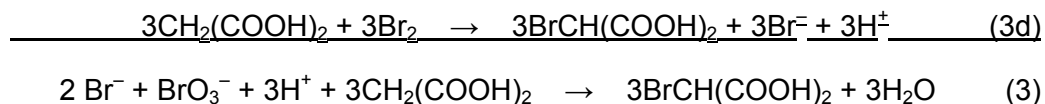
Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion)

Das Interesse für chemische Oszillationen wurde vor allem durch die Entdeckung einer außerordentlich eindrucksvoll verlaufenden und gut reproduzierbaren periodischen Reaktion durch B. Belousov (1958) geweckt. Beim Versuch, Zitronensäure mit Bromat in Gegenwart von Ce(IV) zu oxidieren, beobachtete er, daß die gelbe Farbe des Ce(IV)-Ions in dem homogenen Reaktionsgemisch periodisch verschwand und wieder auftrat. Besonders A.M. Zhabotinsky erkannte die Bedeutung dieser Reaktion für das Verständnis chemischer und biologischer periodischer Vorgänge. Er zeigte u.a., dass die Reaktanden modifiziert und dadurch die Oszillationsfähigkeit der Reaktion wesentlich verbessert werden konnte. So kann die Zitronensäure vorteilhaft durch andere bromierbare organische Verbindungen, insbesondere Malonsäure, ersetzt werden. Zhabotinsky erkannte auch, dass die Reaktion durch Ce(IV)-Ion als Elektronenüberträger katalysiert wird und durch andere Redoxkatalysatoren mit entsprechend hohem positiven Redoxpotential (z.B. Ferriin) ersetzbar ist. Die Farbumschläge beruhen auf Oszillationen des Ce(IV):Ce(III)- bzw. des Ferriin:Ferriin-Verhältnisses, und sind gelb \leftrightarrow farblos in ersten Fall und blau \leftrightarrow rot im zweiten Fall.

R. J. Field, E. Körös und R. M. Noyes haben 1972 einen detaillierten chemischen Mechanismus vorgeschlagen, mit dem sich sowohl die zeitlichen als auch die räumlichen Oszillationen bei der BR-Reaktion erklären lassen. Der Mechanismus beruht auf der Existenz zweier, zunächst unabhängiger Reaktionsfolgen. Prozess A besteht aus einer Folge von nicht-radikalischen Reaktionen, während beim Prozess B radikalische Reaktionen eine wesentliche Rolle spielen. Die beiden Prozesse sind durch Prozess C gekoppelt. Das entscheidende Zwischenprodukt ist das Bromid-Ion, dessen Konzentration bestimmt, ob gerade Prozeß A (c_{Br^-} hoch) oder Prozeß B (c_{Br^-} niedrig) abläuft. Für die Reaktionen der Prozesse A und B lassen sich folgende Gleichungen schreiben:

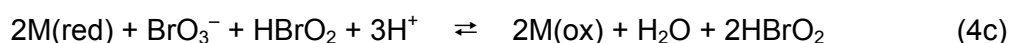
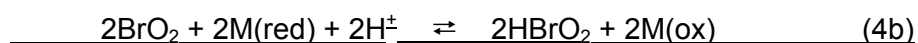
Prozess A:



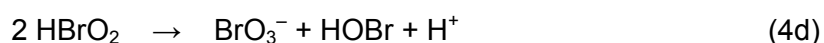


Im Prozess A wird aus Br^- (Bromid-Ion) und BrO_3^- (Bromat-Ion) über HBrO_2 (Bromige Säure) und HOBr (Hypobromige Säure) Brom, Br_2 , gebildet. Br_2 bromiert die Malonsäure in der Enolform zu Brommalonsäure. HBrO_2 wird durch Reaktion 3a gebildet und durch Reaktion 3b verbraucht. Es stellt sich eine sehr niedrige pseudo-stationäre Konzentration von HBrO_2 ein. Insgesamt wird bei diesem Prozess Bromid verbraucht. Ist durch Prozess A die Bromidkonzentration unter einen kritischen Wert gesunken, setzt die Reaktion der Bromat-Ionen mit HBrO_2 ein (4a) und Prozess B wird bestimmend.

Prozeß B:

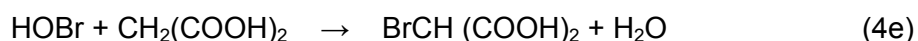


Im Prozess B, der ohne Bromid-ionen abläuft, wird in 1-Elektronenschritten das Radikal BrO_2 (Bromdioxid) gebildet. In einem schnelleren nachfolgenden Schritt oxidiert BrO_2 Ferriin(II) zu Ferriin(III) (allgemeiner: $\text{M}(\text{red})$ zu $\text{M}(\text{ox})$). Die Summe beider Reaktionen (4c) ist die autokatalytische Bildung von Bromiger Säure (HBrO_2). Der exponentielle Anstieg der Konzentration von HBrO_2 wird durch eine Disproportionierungsreaktion begrenzt:

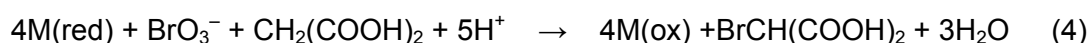


Die pseudo-stationäre Konzentration von HBrO_2 ist aber um viele Größenordnungen höher als im Prozess A. Prozess A und Prozess B repräsentieren zwei stationäre Zustände, in denen das Reaktionssystem existieren kann. Diese Bistabilität ist eine der Voraussetzungen für oszillierende Reaktionen.

Folgt die Reaktion 4e (Summe der Schritte 3c und 3d)



so ergibt sich als Bilanz des Prozesses B (Addition von Gl. (4d), (4e) und zweimal (4c)):

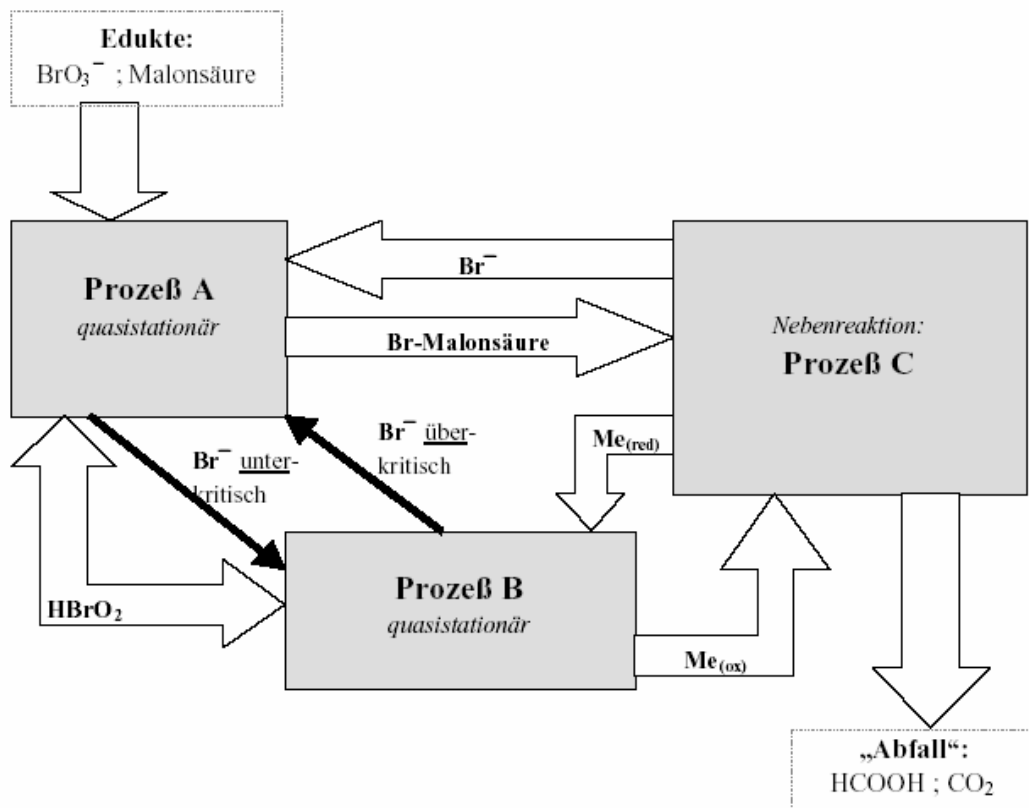


Das in Prozess B gebildete $M(\text{ox})$ oxidiert in Prozess C Brommalonsäure zu Wasser und Kohlendioxid.

Prozess C:



Wichtigstes Ergebnis von Prozess C ist die Bildung von Br^- unter Verbrauch von $\text{M}(\text{ox})$. Die Br^- Konzentration nimmt zu, bis Prozess A wieder zum Tragen kommt. Messungen zeigen deutlich, dass die Konzentrationen von Br^- und $\text{M}(\text{ox})$ gegenläufig sind. Das folgende Blockdiagramm zeigt vereinfacht das Reaktionsschema.



Zwei Punkte in dem vorgeschlagenen Mechanismus sind für das Auftreten der Oszillationen entscheidend. Der erste ist die Konkurrenz des Bromid- und des Bromat-Ions um die Bromige Säure. Der zweite ist der autokatalytische Reaktionsschritt (4c) in Prozess B. Das nichtlineare Verhalten der Reaktion (4c) liefert die Rückkopplung, die zur Ausbildung der Oszillation notwendig ist.

Zeitliche Oszillationen

Wir betrachten zunächst eine Lösung, die kontinuierlich durchmischt wird, so dass sie als räumlich homogen betrachtet werden kann. Die Lösung enthält Brommalonsäure

und Bromsäure in verdünnter Schwefelsäure. Die Anfangskonzentrationen von Br^- und $\text{M}(\text{red})$ seien null. Geben wir zu dieser Lösung $\text{Ce}(\text{IV}) (= \text{M}(\text{ox}))$, läuft Reaktion (5) ab.

In Abb 2 ist der zeitliche Verlauf der Br^- und $\text{Ce}(\text{IV})$ -Konzentrationen schematisch gezeigt. Bereich (1): Zunächst steigt c_{Br^-} an, bis c_k überschritten wird. Da über (4) kein HBrO_2 gebildet wird, kann das nach (5)) weiterhin entstehende Br^- nicht mit HBrO_2 reagieren, c_{Br^-} steigt also noch steiler an. Gemäß (5) sinkt aber die $\text{Ce}(\text{IV})$ Konzentration, so dass die Bildungsgeschwindigkeit von Br^- immer kleiner wird. Da Br^- langsam mit HBrO_2 , das in großem Überschuß vorliegt, reagiert (Reaktion (3a)), nimmt c_{Br^-} nach Überschreiten eines Maximums schließlich wieder ab bis die kritische Konzentration c_k erreicht ist (Übergang von Bereich (1) nach Bereich (2)). Wir erwarten, dass nun die Reaktionen (4) und (5) so lange ablaufen, bis die Bildungsgeschwindigkeit von $\text{M}(\text{red})$ gemäß (5) genau so groß geworden ist, wie die Geschwindigkeit, mit der $\text{M}(\text{red})$ gemäß (4) verschwindet (Einstellung eines stationären Zustandes: Plateau im Bereich (2)). Die Reaktion (4) wird jedoch blockiert, sobald die in (5) entstehenden Br^- -Ionen die kritische Konzentration c_k überschreiten (Beginn von Bereich (3)). Dann läuft nur noch Reaktion (5) ab, die $\text{M}(\text{ox})$ Konzentration sinkt also ab. Das Blockieren von (4) hängt damit zusammen, daß bei der Reaktion (4b) als Zwischenprodukt HBrO_2 auftritt: dieses Zwischenprodukt wird durch Br^- -Ionen weg gefangen (Reaktion (3b)), die eine schnelle Reaktion ist. Es können im wesentlichen zwei Reaktionsphasen unterschieden werden:

$c_{\text{Br}^-} < c_k$: Die Reaktionen (4) und (5) laufen ab.

$c_{\text{Br}^-} > c_k$: Nur Reaktion (5) läuft ab.

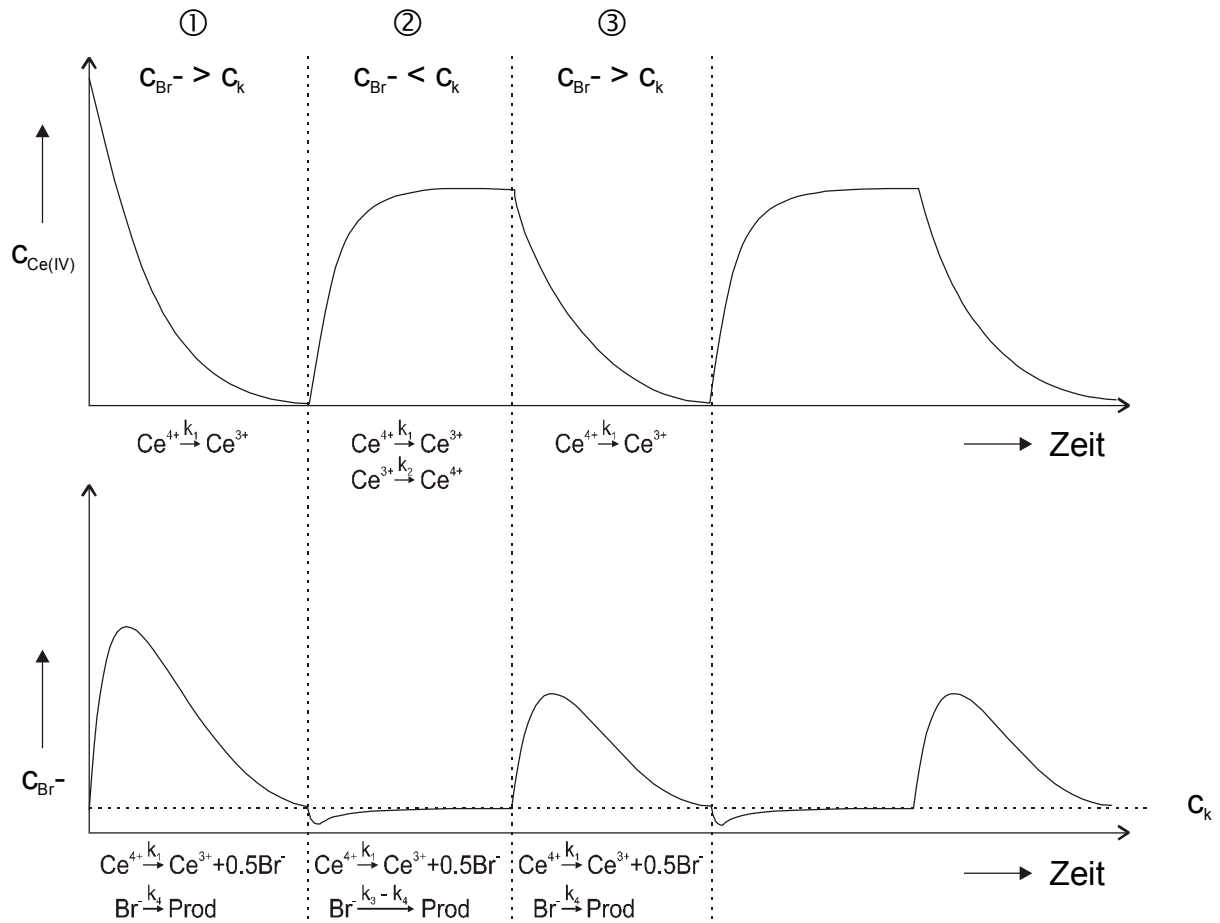


Abb.2: Schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Konzentrationen von Ce(IV) (=M(ox)) und Br^- bei der BR-Reaktion

Räumliche Oszillationen

Die räumlichen Oszillationen bei der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion lassen sich deutlich erkennen, wenn man eine dünne Schicht des Reaktionsgemisches auf dem Boden einer Kristallisationsschale beobachtet. Man bezeichnet das als zweidimensionale Reaktionsführung.

Die Konzentrationen der einzelnen Reaktanten in dem Reaktionsgemisch sind deutlich verschieden von denjenigen, die zur Untersuchung der zeitlichen Oszillation dienen. Wichtig ist dabei, dass Prozess A unter diesen Konzentrationsbedingungen ziemlich stabil gegen zeitliche Oszillationen ist, d.h., spontane Verschiebungen zu Prozess B sind sehr selten.

Das Vorhandensein von sogenannten Schrittmachern (Staubpartikel oder andere heterogene Stellen) ist sehr wichtig, da sie die Ursache dafür sein können, dass ein

kleiner Bereich des Reaktionsgemisches von Prozess B kontrolliert wird. Das beruht wahrscheinlich auf der Bildung von Bromiger Säure durch einen unbekanntem heterogenen Prozess (oder mehrerer Prozesse). Wenn jedoch ein kleiner Bereich einmal von Prozess B kontrolliert wird, wächst er wegen der autokatalytischen Eigenschaften von Reaktion (4c) rasch an. Diffundiert dann ein Molekül Bromige Säure aus einem Gebiet, in dem Prozess B abläuft, heraus, kann es entweder mit einem Bromid-Ion reagieren (3b) oder zwei Moleküle Bromiger Säure erzeugen (4c). Beide Vorgänge tragen dazu bei, dass sich in diesem Bereich die Kontrolle des Systems durch Prozess A auf diejenige durch Prozess B übergeht. Auf diese Weise wächst das Gebiet, das vom metalloxidierenden Prozess B beherrscht wird, vom Schrittmacher aus rasch an. Die Kettenverzweigung im Prozess (4c) erhöht die Geschwindigkeit, mit der Bromige Säure diffundieren und benachbarte Gebiete unter die Kontrolle durch Prozess B bringen kann, sehr stark. Wenn Prozess B über einen Bereich die Herrschaft gewinnt, wird $M(\text{red})$ sehr rasch zu $M(\text{ox})$ oxidiert (4).

Das Gebiet, das von Prozess B beherrscht wird, wächst, weil die hohe Konzentration an Bromiger Säure in einem von Prozess B beherrschten Bereich zum Verbrauch der Bromid-Ionen in den von Prozess A beherrschten Nachbarbereichen führt. Prozess B führt auch zur Bildung von $M(\text{ox})$. $M(\text{ox})$ reagiert nach (5) mit Brommalonsäure zu Bromid-Ionen, kurz nachdem ein bestimmter Punkt im Reaktionsgemisch unter die Herrschaft von Prozess B geraten ist. Auf diese Weise kehrt dieser Punkt wieder zu Prozess A zurück. Bei dem hier betrachteten zweidimensionalen Fall breitet sich das Gebiet, in dem Prozess B dominiert, vom Schrittmacher als Zentrum aus, so dass eine scheibenförmige Oxidationszone entsteht. Nach einem bestimmten Zeitraum führt jedoch das entstehende $CM(\text{ox})$ dazu, dass Prozess A am Schrittmacher wieder die Oberhand gewinnt. So entstehen Oxidationsringe um den Schrittmacher. Die Welle breitet sich aus und verbraucht Bromid-Ionen. Doch wegen Reaktion (5) ist die Bromidkonzentration auf Ihrer Rückseite viel höher als vor ihr.

Die hohe Bromidkonzentration, die nach dem Durchlaufen einer Welle zurückbleibt, setzt dem allzu dichten Aufeinanderfolgen einer zweiten Welle eine definierte Grenze. Wenn zwei Bromidwellen kollidieren, wird das von Prozess B beherrschte Gebiet zwischen zwei dieser nachlaufenden Bromidwellen eingeklemmt und zerstört. Auch wenn eine Welle die Wand des Behälters erreicht, wird sie durch die nachfolgende Bromidwelle ausgelöscht.

2 Aufgabenstellung

Es sollen die zeitlichen Oszillationen der BZ-Reaktion in dem auf Ferroin basierenden Reaktionssystem untersucht werden. Der Einfluss der jeweils gewählten Anfangskonzentrationen auf die Oszillationsfrequenz soll ermittelt und diskutiert werden. In der Untersuchung der zeitlichen Oszillationen wird die zeitliche Änderung der Ferroin Konzentration spektroskopisch über die Transmission der Reaktionslösung bei 505 nm verfolgt. Das Potential der Lösung wird mit Hilfe einer Platin/Silber-Silberchlorid-Elektrode gemessen. Ferner sollen räumliche Oszillationen beobachtet und beschrieben werden.

3 Versuchsdurchführung:

Herstellung der Meßlösungen:

Für den Versuch werden 3 Stammlösungen benötigt, die im folgenden mit A, B und C bezeichnet werden. Während die Lösungen B und C, sofern noch vorhanden, von den vorhergehenden Praktikumsgruppen weiterverwendet werden können, muß Lösung A zu jedem Versuch frisch angesetzt werden und sollte nach Beendigung des Versuches verworfen werden. Für einen weiteren Teil des Versuchs wird Lösung D verwendet.

A: In einem Erlenmeyerkolben werden in 80 ml entionisiertem Wasser 6 g Natriumbromat gelöst. Nach vollständiger Lösung des Bromats werden unter dem Abzug 2,4 ml konzentrierte Schwefelsäure (95 % - 100 %) hinzugegeben. Die Reihenfolge und die Mengen sind einzuhalten, da ansonsten Brom freigesetzt werden kann. Der Ansatz reicht für zwei Versuche.

B: Die für die Lösung vorgesehene 250 ml-Flasche wird gespült und 250 ml entionisiertes Wasser vorgelegt. In das Wasser werden 25 g Malonsäure gegeben. Die Malonsäure sollte den Reinheitsgrad p.a. besitzen, da Verunreinigungen mit Chloridionen die Reaktion stören.

C: 0.025 (1/40) M Ferroinlösung steht aus. Sollte man sie selbst herstellen wollen, so geht man wie folgt vor: Die für die Lösung vorgesehene 100 ml-Flasche wird gereinigt, bei einem bräunlichen Belag mit wenig konz. Schwefelsäure geschwenkt und anschließend gut ausgespült. In der gereinigten Flasche werden 100 ml entionisiertes Wasser vorgelegt. In das Wasser werden 0,5 g o-Phenanthrolin gegeben und die verschlossene Flasche bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Anschließend wird 1 g

Ammoniumeisensulfat·6H₂O hinzugegeben. Ferroin ist ein Eisen-II-sulfat-Komplex (s. Abb. 5). In dem Reaktionsschema der BZ-Reaktion bildet es das Redoxsystem M(red) / M(ox). Die reduzierte Form ist das Ferroin (Eisen-II-Zentralion). Es ist intensiv rot gefärbt und dient in schwefelsaurer Lösung auch als Redoxindikator. Es zeigt also neben seiner Funktion als Reduktions-/Oxidationsmittel in der BZ-Reaktion den Verlauf derselben an. Die oxidierte Form (Fe-III) ist blau. Die reduzierte Form (Fe-II) absorbiert im Gegensatz zur oxidierten Form sehr stark Licht der Wellenlänge 505 nm, so dass sich die Konzentration colorimetrisch erfassen lässt.

D: 100 ml 0.3 M NaBr oder KBr Lösung.

Aufbau der Meßapparatur:

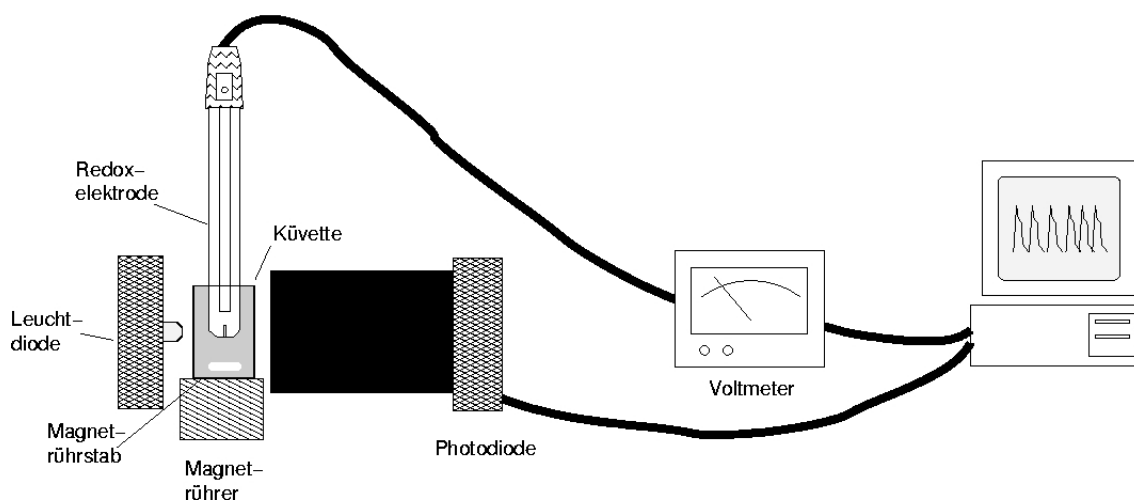


Abb.3: Schematischer Aufbau der Versuchsanordnung mit rechnergesteuerter Datenerfassung.

Um die Farboszillationen zeitlich zu verfolgen, wird die Küvette mit Licht ($\lambda = 505$ nm) von einer Leuchtdiode durchstrahlt. Die Intensität des Messlichtes hinter der Küvette wird mit einer Photodiode gemessen. Die Messlichtintensität wird in eine Spannung umgewandelt und als Funktion der Zeit im Computer abgespeichert. Bei 505 nm besitzt Ferroin (rot) ein Absorptionsmaximum, während Ferriin (blau) bei dieser Wellenlänge nahezu keine Absorption zeigt.

Das Potential der Lösung wird mit einer Redoxelektrode (Pt/Ag/AgCl) bestimmt. Nach der Nernstgleichung wird der dekadische Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses von M(ox) zu M(red) durch das Potential der Lösung bestimmt. Das zeitabhängige Potential an der Platinelektrode wird als Potentialdifferenz (Spannung) gegen eine Ag/AgCl - Referenzelektrode gemessen und ebenfalls nach Verstärkung im Computer gespeichert.

Durchführung der Messung

Die offene Küvette wird in angegebener Reihenfolge gefüllt:

1. 13 ml entionisiertes Wasser
2. 18 ml Lösung A
3. 3 ml Lösung B
4. 1 ml Lösung C

Anschließend wird der Rührer auf Stufe 2 - 3 eingestellt. Sollte die Farbe von rot nach blau umschlagen und dort verharren (etwas Geduld!), kann bis zu vier mal ein halber Milliliter Lösung C hinzugegeben werden. Beginnt die Lösung dann nicht zu oszillieren, wurde ein Fehler bei der Herstellung und Mischung der Ausgangslösungen gemacht.

Nun wird die Küvette vorsichtig verschlossen und die Redoxelektrode so eingesetzt, daß das Diaphragma eintaucht, der Strahlengang aber nicht behindert wird.

Zuletzt wird das Meßlicht (505 nm) und die Photodiode eingeschaltet.

Führen Sie mit 3 verschiedenen Ansätzen den Versuch durch. Zusätzlich soll durch Bromidzugabe die Frequenz der Oszillationen verändert, bzw. völlig zum Erliegen gebracht werden.

Datenerfassung:

Die Daten werden durch Doppelklicken der "**Oszillierende Reaktionen**" Ikone auf dem Bildschirm dargestellt. Zur Speicherung der Daten wird im Kontrollfenster ein Häkchen bei "**Capture speichern in:**" gesetzt. Automatisch erfolgt eine Abfrage, wie die Datei heißen soll. Damit werden die angezeigten Daten auch aufgezeichnet. Sobald das Programm mit "**AUS**" beendet wird, wird die entsprechende Datei erzeugt. "**Reset**" löscht die Daten im aktuellen Speicher.

"**Smooth**" mittelt die entsprechend angegebene Anzahl an Datenpunkten. Damit wird das Rauschen minimiert. Andererseits kommt es zu einer Verfälschung der Daten, wenn man eine zu große Anzahl an Punkten wählt.

"**refresh**" bestimmt das Aufzeichnungsintervall.

4 Auswertung:

1. Bestimmen Sie für die verschiedenen Reaktionsansätze die Induktionszeiten und die Periode der Oszillationen. Erklären Sie die Ergebnisse anhand des in der Einführung erläuterten Mechanismus.

2. Ein bekanntes Beispiel für Autokatalyse ist der Jäger-Beute-Mechanismus, mit dem periodischen Schwankungen von Populationen erklärt werden. Kaninchen (Beute) werden von Füchsen (Jägern) gefressen. Bei einer hohen Population der Kaninchen haben die Füchse ein reichliches Nahrungsangebot und die Zahl der Füchse wird zunehmen. Dies hat zur Folge, dass die Population der Kaninchen abnimmt. Bei weniger Kaninchen fehlt den Füchsen die Nahrung und die Zahl der Füchse wird abnehmen, was wiederum zu einer Zunahme an Kaninchen führt. Dann beginnt der Zyklus erneut. Die Dynamik solcher Prozesse kann mit dem Lotka-Volterra Mechanismus beschrieben werden:



Dabei steht X für die Kaninchen (Beute) und Y für die Füchse (Jäger). A steht für Hasenfutter und soll konstant sein. Der letzte Schritt beschreibt den natürlichen Tod der Füchse (B = toter Fuchs). Die ersten beiden Schritte sind autokatalytisch. Stellen Sie das Differentialgleichungssystem auf und versuchen Sie, es numerisch zu lösen.

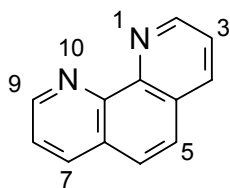
3. Der Oregonator 5 ist ein Gleichungssystem, welches den komplizierten Mechanismus der BZ-Reaktion mathematisch beschreibt. Verwenden Sie das vorhandene Programm Oregonator.xls, um durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen und der Parameter die zeitlichen Reaktionsverläufe der Reaktanden zu simulieren.

4. Beschreiben Sie die beobachteten räumlichen Oszillationen.

Anhang

Sicherheitshinweise:**H₂SO₄:**

C

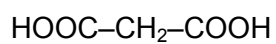
1,10-Phenanthrolin:

T

N

Malonsäure:

Xn

**Brom:**

T+

C

N

Molmassen:

$$\rho_{\text{Schwefelsäure}} = 1,8454 \text{ g/cm}^3$$

