

Reaktionskinetik: Ruthenium-katalysierte BZ-Reaktion und chemische Oszillation

Christopher Stillings (WS 2003/04)

Der Versuch dient zur kinetischen Untersuchung von chemischen Oszillationen am Beispiel der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion (BZ-Reaktion). Er beinhaltet die Messung von Konzentrationsänderungen beteiligter Stoffe mit der Zeit, sowie die Darstellung der räumlichen Komponente von oszillierenden Reaktionen. In einer Computersimulation sollen zudem die im Experiment erhaltenen Kurven simuliert und mit der Simulation verglichen werden.

1. Theorie

Zwar sind periodische und oszillierende Vorgänge in Bereichen wie Physik, Astronomie und Biologie seit jeher akzeptierte, alltägliche Erscheinungen (Pendelbewegung, Planetenbahnen, biologische („Innere“ Uhr), doch stellt nicht nur die Existenz, sondern vor allem die Akzeptanz von oszillierenden chemischen Reaktionen ein Novum im Bereich Chemie dar. Diese mangelnde Akzeptanz geht auf den 2. Hauptsatz der Thermodynamik zurück, der nach Clausius besagt, dass die Entropie des Weltalls niemals abnimmt, sondern entweder gleich bleibt oder zunimmt. Bei in abgeschlossenen Systemen ablaufenden, chemischen Reaktionen hieße das, dass die Reaktionen stets kontinuierlich und stetig auf einen Gleichgewichtszustand zulaufen würden. Dem würde eine chemische Oszillation, bei der periodische Kehrtwendungen im Reaktionsablauf auftreten (kein stetiger Reaktionsverlauf!) widersprechen. Man vermutete daher hinter den bereits um 1900 eher zufällig aufgetretenen und nur sporadisch erwähnten chemischen Oszillationen entweder bewusste Täuschung oder schlecht gewählte Reaktionsbedingungen, da solche Reaktionen scheinbar einem chemischen *perpetuum mobile* gleichgekommen wären.

In der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde die Thermodynamik grundlegend erweitert, da durch ILYA PRIGOGINE erkannt wurde, dass die klassische Thermodynamik, insbesondere der 2. Hauptsatz von CLAUSIUS tatsächlich nur für Systeme gilt, die isoliert von ihrer Umgebung sind und sich zudem nahe an ihrem Gleichgewichtszustand befinden. PRIGOGINE entwickelte das Konzept der irreversiblen Thermodynamik (Nobelpreis 1977) weiter. In Systemen die sich nicht nahe am Gleichgewichtszustand befinden und Materie und/oder Energie mit der Umgebung austauschen, kann es zu sog. dissipativen Erscheinungen kommen, zu denen gehören auch periodische Konzentrationsschwankungen bei chemischen Reaktionen. Die Edukte und Produkte der oszillierenden Reaktion sind von solchen Erscheinungen jedoch nicht betroffen, sondern ausschließlich die auftretenden Zwischenprodukte. Mit diesen Erweiterungen der thermodynamischen Gesetze war das Phänomen os-

zillierender Reaktionen erklärbar und damit „erlaubt“. So wurden die oszillierenden Reaktionen in den letzten 30 Jahren nicht nur rehabilitiert, sondern man verspricht sich aus der genauen Analysen ihrer Mechanismen Aufklärung von Vorgängen an Katalysatoren und periodischen Vorgängen in Biologie (Biorhythmik, z.B. diurnaler Rhythmus Tag/Nacht oder Modellökosysteme zur Bestimmung der Abundanz einzelner Organismen–Arten in Räuber/Beute-Systemen) und Geologie (lunare, tidale Perioden).

Generell kann chemische Oszillation beispielsweise durch Autokatalyse, Autoinhibition oder periodischer Passivierung von Elektroden oder Katalysatoroberflächen verursacht werden. Das Auffinden der richtigen Versuchsbedingungen zum Erzeugen von oszillierenden Reaktionen, wie die Wahl von Reagenzien und insbesondere deren Konzentrationen, war zunächst reine Glückssache bzw. gestaltete sich äußerst aufwendig. Erst Epstein führte zu Beginn der Achtziger Jahre die erfolgreiche, systematische Suche nach oszillierenden Reaktionssystemen mit folgenden

Bedingungen für den Ablauf oszillierender Reaktionen (notwendig und hinreichend):

1. System muss sich weit weg vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden *(im Gleichgewicht ist in einem abgeschlossenem System keine Nettoreaktion möglich)*
2. Reaktion muss mindestens einen Rückkopplungsschritt enthalten *(etwa wenn ein Produkt seine eigene Bildungsgeschwindigkeit beeinflusst bzw. diese sinkt/steigt mit der Konzentration eines Reaktanden)*
3. Bistabilität des Systems (siehe Abbildung 1) *(System muss zwei verschiedene, stationäre, stabile Zustände aufweisen, zwischen denen es in hysteresartigem Umkippen wechseln kann)*

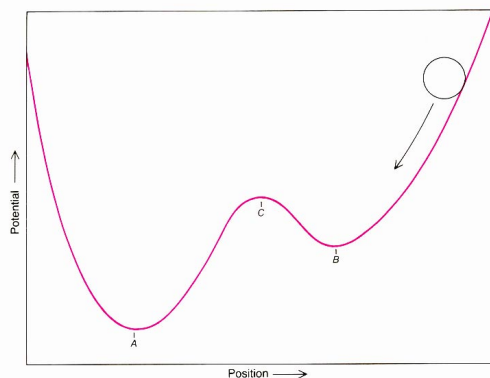


Abb.1: Ein bistabiles chemisches System ist einer Kugel in einer Potentialmulde mit zwei Talsohlen. Die Variable ist dabei die Position der Kugel, die Form der Potentialmulde gibt die äußeren Bedingungen an.

A, B = stabile, stationäre Zustände
C = instabiler, stationärer Zustand

Am Beispiel der 1951 in der damaligen UdSSR von B.P. BELOUSOV gefunden und später von A. M. ZHABOTINSKY untersuchten sog. BZ-Reaktion soll im Versuch ein chemisches Reaktionssystem nachvollzogen werden, welches obige Bedingungen erfüllt und somit chemische Oszillation aufweist. Die chemische Oszillation als solche lässt sich für BZ-Reaktionen in zeitliche (einfache Konzentrationsänderungen, zeitabhängig) und räumliche Oszillation (verursacht durch sog. Schrittmacher, z.B. Staubkörnchen, die die Oxidation auslösen - Oxidation pflanzt sich von dort aus in chemischen, nicht hydrodynamischen Wellen fort) unterteilen.

Für den Versuch wurde eine leicht abgewandelte Reaktandenzusammenstellung gewählt (BELOUSOV arbeitete ursprünglich mit der durch Cer III und Cer IV katalysierten Oxidation von Zitronensäure in Anwesenheit von Bromat), das Prinzip ist jedoch das Gleiche. Das folgende Schema (Abbildung 2) soll einen Überblick über das zu betrachtende System geben:

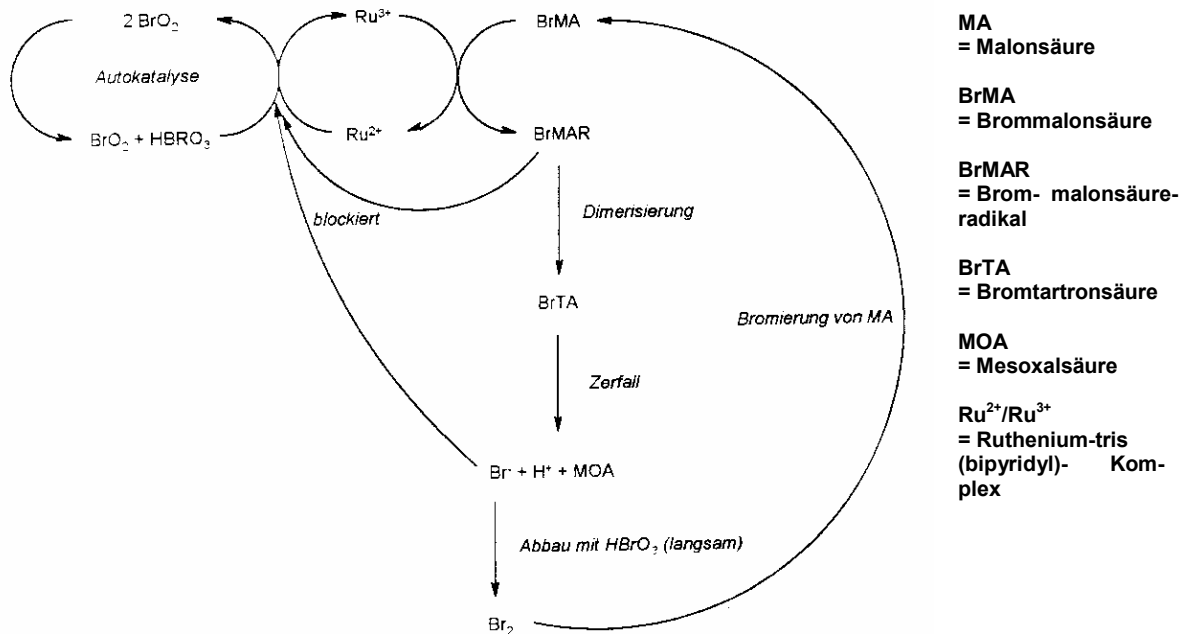


Abb.2: Reaktionsschema der BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion, mit Wirkungsweise der beteiligten Reaktanden in 1 molarer Schwefelsäure

Die Reaktionen:

Im Folgenden soll die Reaktion untergliedert werden in die Reaktion der Autokatalyse und die Reaktionen der Brommalonsäure. Erst dann werden beide Teilschritte zusammengefaßt zur Beschreibung der oszillierenden Reaktion.

1) Autokatalytische Reaktion

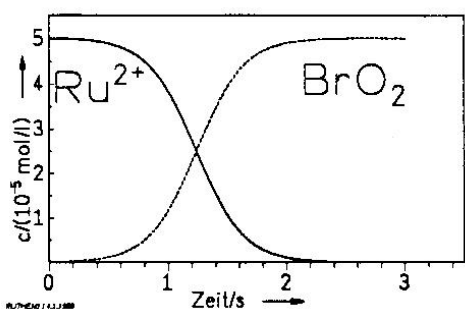
Den Hauptschritt bildet die Oxidation des Ru²⁺ durch die Bromatlösung. Als katalysierendes Reagenz muss hier BrO₂ zugegen sein. Es liegt aber in der Lösung, auf Grund der Disproportionierung des Bromats bei Protonenegenwart, in sehr geringer Konzentration vor:



Die Oxidationsreaktion wird durch folgende Gleichung beschrieben:



Das zur Reaktion benötigte Proton liefert die 1 molare Schwefelsäurelösung. Das HBrO₂ wird nur intermediär gebildet; es zerfällt oder reagiert sofort mit überschüssigem Bromat weiter:



und $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Br}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$

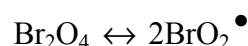
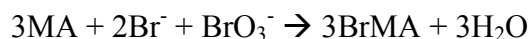


Abb.3: Zeitabhängigkeit der Ru^{2+} - bzw. der BrO_2 -Konzentration

Wie man sieht, entstehen bei der Oxidation eines Ruthenium(II)kations zwei Bromdioxidradikale, die wieder als Ausgangsprodukte dienen. So erhält man den autokatalytischen Vorgang. Man erwartet einen S-förmigen Verlauf der Konzentrationsänderungen des Ru^{2+} und des BrO_2 während des Reaktionsverlaufes (Abb.3 zeigt diesen für eine Autokatalyse typischen Verlauf). Die Autokatalyse kommt zum Erliegen, wenn alles Ru^{2+} oxidiert wurde.

II) Reduktionsreaktion

Die Brommalonsäure wird hergestellt, indem man Bromid- und Bromatlösung zu einer Malonsäurelösung gibt:



Die eingesetzte Brommalonsäure wird von dem während der Autokatalyse gebildeten Ru^{3+} oxidiert. Hierfür wurde ein radikalischer Mechanismus nachgewiesen:

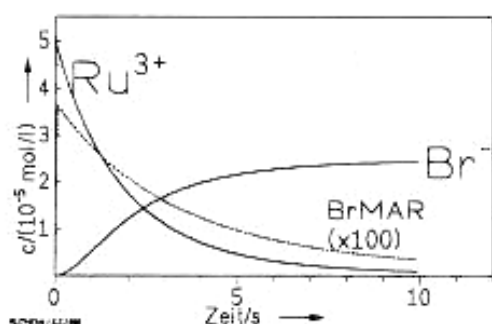
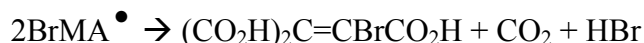


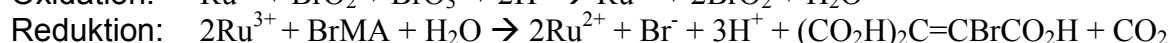
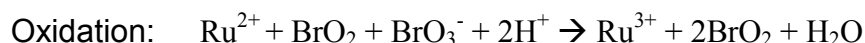
Abb.4: Reduktion von Ru^{3+} bzw. Oxidation von BrMA – Brommalonsäureradikale (BrMAR) und Br^- entstehen in dem Maße wie Ru^{3+} reduziert wird, die Endkonzentration an Bromid ist gerade halb so groß wie die Anfangskonzentration an Ru^{3+} .

Das gebildete Brommalonsäureradikal dimerisiert unter CO_2 -Entwicklung zu dem stabilen Produkt Ethen-brom-tricarbonsäure:



Die Gleichungen der Oszillationsreaktionen sind also:

[1]

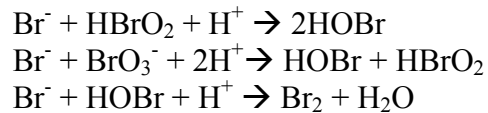


Um die Reaktion aber ausreichend zu beschreiben, sind zusätzliche Reaktionen nötig. So würde man anhand des gezeigten Gleichungssystems die Bildung eines stationären Zustandes erwarten, in dem die Oxidationsgeschwindigkeit der Geschwindigkeit der Reduktion entspräche. Die gesuchten Reaktionen müssen die Bildung der

Oszillation ermöglichen, das System also vom Gleichgewicht auslenken. Man erkennt Inhibitionen, die die Geschwindigkeit der Autokatalyse beeinträchtigen.

Die wichtigsten Reaktionen hierzu sind folgende:

- a) Das in der Reduktionsreaktion entstehende Bromid reagiert mit den anderen Bromverbindungen:



Wie man aus den Gleichungen sieht, mindert die Anwesenheit von Bromid die Autokatalyse. So reagiert es mit dem Intermediat HBrO_2 zu HOBr ; die Zwischenverbindung steht also nicht länger zur Verfügung zur Rückbildung des für die Autokatalyse notwendigen BrO_2 . Zusätzlich nimmt das Bromid BrO_3^- -Ionen aus dem Reaktionsgemisch. In der letzten angegebenen Reaktion erscheint elementares Brom als Produkt. Dies wird ebenso wie HOBr in weiteren Schritten wieder verbraucht:

- b)
$$\begin{aligned} \text{BrMA} + \text{Br}_2 &\rightarrow \text{Br}_2\text{MA} + \text{H}^+ + \text{Br}^- \\ \text{BrMA} + \text{HOBr} &\rightarrow \text{Br}_2\text{MA} + \text{H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Diese beiden Reaktionen halten die Konzentrationen von Br_2 und HOBr im Reaktionsgemisch relativ gering, so daß sie sich hier nicht anhäufen. Dagegen wirkt sich eine Reaktion der Brommalonsäureradikale mit dem ebenfalls radikalischen Bromat direkt auf die Gesamtreaktionen aus, da sie die Inhibierung der Autokatalyse in den Oszillationsphasen bewirkt:

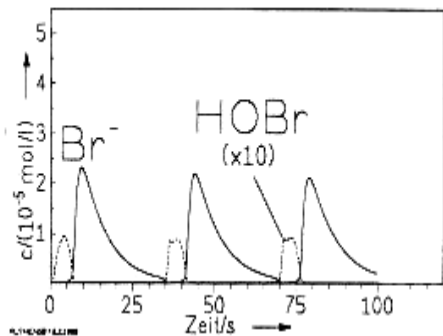
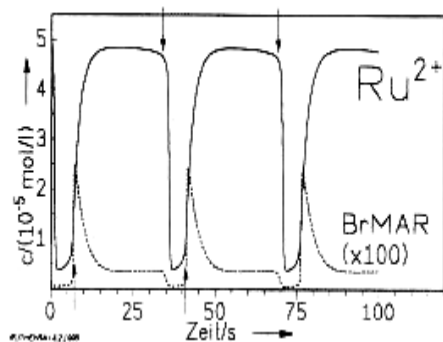
- c)
$$\begin{aligned} \text{BrMA}^\bullet + \text{BrO}_2 &\rightarrow \text{Br}^- + \text{P} \\ \text{BrMA}^\bullet - \text{BrO}_2 &\rightarrow \text{BrTA} + \text{HBrO}_2 \\ \text{BrTA} &\rightarrow \text{MOA} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \end{aligned}$$

Die gebildete Bromtartronsäure BrTA ist instabil und zerfällt in Mesoxalsäure MOA als stabiles Endprodukt. (P konnte bisher nicht identifiziert werden.) Wichtig ist hier, dass wieder Bromid erzeugt wird und BrO_2 wegreagiert, beides inhibiert die Autokatalyse.

Die Oszillationsreaktion lässt sich nun wie folgt beschreiben: Zuerst beginnt die autokatalytische Reaktion. In dem Maße, in dem hierbei Ru^{3+} gebildet wird, kann die Reduktion durch die Brommalonsäure stattfinden. Da hierbei Bromid und Brommalonsäureradikale gebildet werden, startet die Inhibierung der Autokatalyse, also die Reaktion mit HOBr und BrO_2 , die Autokatalyse kommt zum Erliegen. Nun wird quasi alles Ru^{2+} in Ru^{3+} überführt. Um die Bedingungen der Autokatalyse wieder zu erreichen, muss das entstandene Ru^{3+} durch die Brommalonsäure reduziert (eine sehr schnelle Reaktion) und das Bromid entfernt werden. Letzteres geschieht durch die Reaktion mit Bromat, das im Überschuss vorliegen muss. Wird ein bestimmter kritischer Wert der Bromidkonzentration unterschritten, kann die Oxidation des Ru^{2+} erneut starten.

Die Oszillation ist im vorliegenden System also abhängig von der sich periodisch ändernden Br^- -Konzentration. Erkennbar sind zwei kritische Werte, den Beginn der Inhibierung und die Ermöglichung des Starts der Autokatalyse. Man kann also die Oszillation prinzipiell in zwei verschiedene Gesamtreaktion unterteilen, dabei ist die Bromidkonzentration entscheidend dafür, welcher Prozess abläuft. Damit wäre also Voraussetzung 3., Bistabilität des Systems erfüllt. Rückkopplungen im System liegen nicht nur eine vor: Autokatalyse als positive Rückkopplung und Inhibierung durch Bromid (Reaktion mit BrMA) und radikalische Reaktionen beteiligter organischer Reagenzien mit BrO_2 -Radikalen als negative Rückkopplungen, Voraussetzung 2. wäre somit mehr als erfüllt. Die jeweiligen Rückreaktionen sind sehr langsame Reaktionen, somit lässt sich vereinfacht sagen, dass System befindet sich weitab vom Gleichgewicht, was Voraussetzung 1. erfüllt. Im Wesentlichen hängt der Mechanismus der Oszillation von zwei kritischen Faktoren ab. Der erste ist die Konkurrenz des Bromid- und des Bromations um die bromige Säure. Der zweite ist der autokatalytische Reaktionsschritt, welcher durch sein nichtlineares Verhalten die Rückkopplung liefert, die zur Ausbildung der Oszillation notwendig ist.

Der Oszillationsvorgang läuft jedoch nur eine bestimmte Zeit ab (Literatur [5] spricht von ca. 2000s bei guten Bedingungen). Ist die Brommalonsäure vollständig verbraucht, so hört die Oszillation auf und das $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ System bleibt in seiner oxidierten Form. Gleiches gilt, wenn das Bromat verbraucht ist.



Die links gezeigten Kurven (Abb.5) zeigen den berechneten Verlauf der Konzentrationsänderungen von Ru^{2+} , BrMA^\bullet , Bromid und HOBr während der Oszillation. Die erste Graphik beschreibt die periodische Änderung des Ru^{2+} . Die Oxidation ist offensichtlich eine sehr schnelle Reaktion, während die Reduktionsreaktion langsamer verläuft. Die Kurven des An- und Abstiegs der Ru^{2+} -Konzentration unterscheiden sich im Verlauf: Während die Bildung des Ru^{3+} eine s-förmige Kurve beschreibt, erkennt man einen logarithmischen Anstieg der Ru^{2+} Konzentration im zweiten Schritt der Oszillation. Deutlich zu sehen sind

auch die entgegengesetzten Konzentrationen von Ru^{2+} und Brommalonsäure. Letztere entsteht erst, wenn die Oxidationsreaktion schon abgeschlossen ist und zwar aus der Reaktion mit Bromid und Bromat. Parallel dazu steigt die Bromidkonzentration sehr steil an. Diese Kurve ähnelt der der Brommalonsäure, aus der es ja entsteht. Nun starten die Reaktionen des Bromids, die dessen Konzentration langsam verringern (ebenso wird Brommalonsäure verbraucht). Sobald die kritische Grenze des Br^- unterschritten wird, startet die Autokatalyse, was mit den Pfeilen der oberen Graphik angedeutet ist. Als letzte Größe erscheint die HOBr Konzentration. Gemäß der Reaktionen der Autokatalyse steigt sie während der Oxidation, sinkt aber durch die Reaktion mit Br^- und BrMA.

Geschwindigkeitsgesetze:

Die Oszillation lässt sich in ihrer einfachen Form, der Folge von Oxidation und Reduktion des Rutheniums über die oben genannten Gleichungen beschreiben. Daraus werden die Abhängigkeiten, die zum Geschwindigkeitsgesetz führen, abgeleitet:

Als erste Vereinfachung wird die Konzentration der 1 molaren Schwefelsäure konstant gesetzt. Ebenso kann die Konzentrationsänderung des Bromats, das im Überschuss eingesetzt wird, vernachlässigt werden. So erhält man folgende Abhängigkeiten:

$$\frac{dc_{BrO_2}}{dt} = k' * c_{Ru^{2+}} * c_{BrO_2}$$

$$\frac{dc_{Ru^{2+}}}{dt} = -k' * c_{Ru^{2+}} * c_{BrO_2}$$

In der Konstanten k' sind somit die Konzentrationen der Protonen und des Bromats enthalten. Diese beiden Gleichungen vereinfachen sich, wenn man die aktuellen Konzentrationen über die Ausgangskonzentrationen ausdrückt:

$$c_{Ru^{2+}} = c_{Ru^{2+},0} - c_{Ru^{3+}}$$

$$c_{BrO_2} = c_{BrO_2,0} + c_{Ru^{3+}}$$

zusammengenommen ergibt sich:

$$c_{BrO_2} = c_{BrO_2,0} + c_{Ru^{2+},0} - c_{Ru^{2+}}$$

Die Konzentrationsänderung des Ru^{2+} lässt sich also so umschreiben, dass die einzigen Variablen die Zeit t und die Ru^{2+} -Konzentration sind:

$$\frac{dc_{Ru^{2+}}}{dt} = -k' * c_{Ru^{2+}} * (c_{BrO_2,0} + c_{Ru^{2+},0} - c_{Ru^{2+}})$$

Wird diese Differentialgleichung z.B. über die Partialbruchmethode gelöst, erhält man folgende Abhängigkeit für die Rutheniumkonzentration:

$$c_{Ru^{2+}} = \frac{c_{Ru^{2+},0} + c_{BrO_2,0}}{1 + \frac{c_{BrO_2,0}}{c_{Ru^{2+},0}} * e^{((c_{BrO_2,0} + c_{Ru^{2+},0}) * k' * t)}}$$

$$c_{BrO_2} = (c_{BrO_2,0} + c_{Ru^{2+},0}) - c_{Ru^{2+}}$$

Simulation

Im zweiten Versuchsteil sollen Autokatalyse und Oszillation der behandelten BELOUSOV-ZHABOTINSKY-Reaktion über den Rechner simuliert werden. Dies geschieht über die Eingabe der Ausgangskonzentrationen der Edukte als Anfangsparameter und der darauf folgenden numerischen Integration der für die einzelnen Reaktionen

relevanten Differentialgleichungen unter Berücksichtigung aller Reaktionsteilnehmer und der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für die beteiligten Reaktionen. Das Programm soll den zeitlichen Verlauf der Konzentration der jeweils betrachteten Stoffe simulieren und graphisch ausgeben. Die darüber erhaltenen Graphen sollen mit den im Experiment erhaltenen verglichen werden. Zum Vergleich eignen sich daher ausschließlich die Graphen aus der Simulation für die Ru^{2+} -Konzentration, da nur diese im Experiment quantitativ nachvollzogen werden können. In der Simulation wird das GEAR-Verfahren zur numerischen Integration verwendet. Das Programm unterscheidet zwischen Autokatalyse und Oszillation. Integriert sind jeweils schon die Reaktionsgleichungen und die Geschwindigkeitsgesetze. Ihre numerische Lösung liefert die Zeitabhängigkeiten der Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Enthalten sind als Parameter die Geschwindigkeitskonstanten. Die Ausgangskonzentrationen können nun variiert werden.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Messprinzip

Die Experimente werden in der in Abb. 6 dargestellten optischen Reaktionszelle (2 cm Schichtdicke, 20 ml Volumen) bei 20°C (Thermostat) durchgeführt. Die kinetischen Messungen erfolgen per photometrischer Konzentrationsverfolgung der Ru^{2+} -Ionen (Lichtabsorption bei 450 nm).

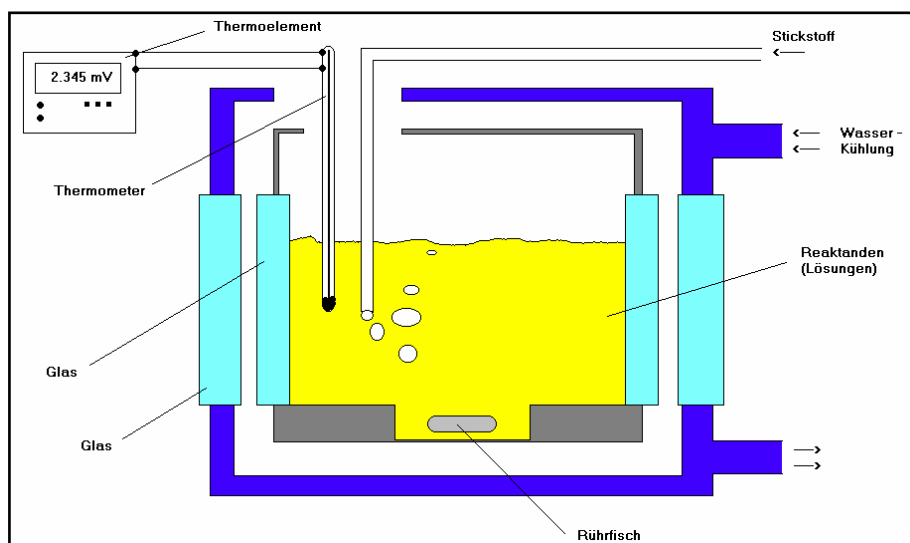


Abb. 6: Großdarstellung der Messzelle, schematisch

Wie im Aufbau (Abb. 7) zu sehen, erfolgt die optische Messung in einem Einstrahlphotometer, wobei das Photometersignal (Transmission) über einen A/D-Wandler in einem Rechner gespeichert wird.

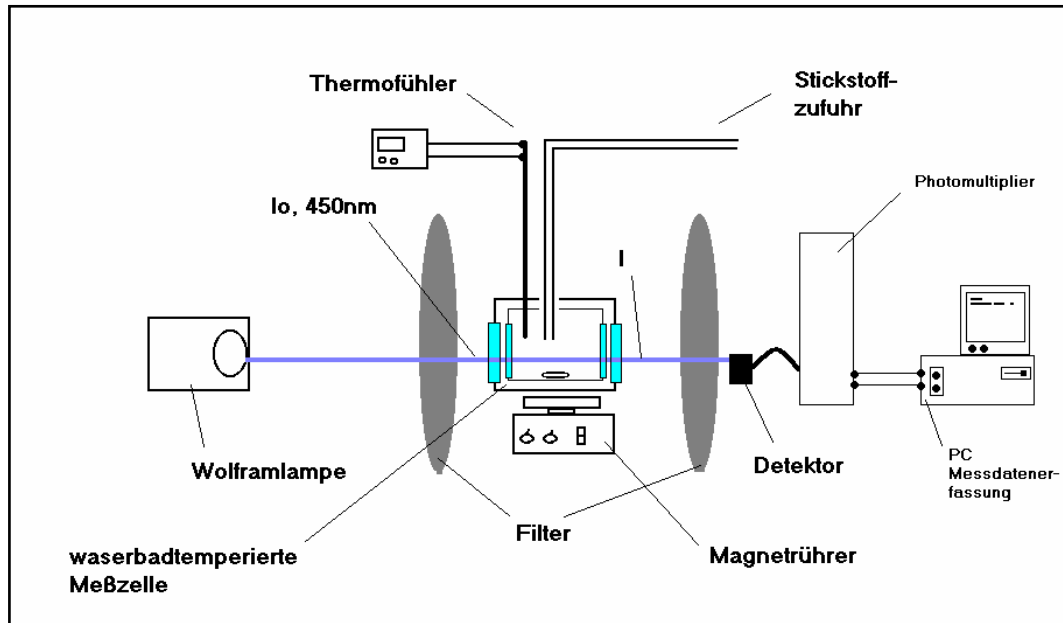


Abb.7: Der Versuchsaufbau zeigt als Kernstück die Messzelle (siehe Abb.7).

Vor dem Starten der Reaktion wird die Reaktionslösung ca. 15 Minuten mit Stickstoff gespült um Luftsauerstoff zu entfernen. Während der Reaktion durch Durchleiten von Stickstoff gerührt. Bei Berechnung der Konzentrationen aus den gemessenen Extinktionen ist zu beachten, dass sowohl Ru^{2+} als auch die oxidierte Form Ru^{3+} zur Extinktion beitragen.

2.2. Stammlösungen

Alle im folgenden aufgeführten Lösungen werden in 1 molarer Schwefelsäure hergestellt. Zur Verdünnung wird ausschließlich bidestilliertes Wasser verwendet. Die verwendeten Messkolben werden ohne die Verwendung von Schliff fett verschlossen, die zu verwendenden Pipetten und Spritzen werden durch Abspülen mit bidest. Wasser gereinigt und dürfen nicht mit Papier getrocknet werden (reduzierende Wirkung von Cellulose). Sämtliche Reagenzien müssen p.A.-Qualität aufweisen.

$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4$ 10 ml einer $5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung
Die Lösung wird durch Verdünnen einer $5 \cdot 10^{-3}$ M vorhandenen Stammlösung erhalten.

$[\text{Ru}(\text{bipy})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ 10 ml einer $5 \cdot 10^{-4}$ M Lösung
Die Lösung wird durch aus der entsprechenden Ru^{2+} -Lösung durch Oxidation mit Bromat hergestellt. Zu 1 ml einer $5 \cdot 10^{-3}$ M Ru^{2+} -Lösung wird 1 ml einer 0.1 M NaBrO_3 -Lösung gegeben und mit 1 M H_2SO_4 auf 10 ml aufgefüllt.

NaBrO_3 100 ml einer 1M Lösung (Einwaage der Festsubstanz)
Das kommerziell erhältliche NaBrO_3 kann noch Spuren von Bromid enthalten, welche mit dem Bromat zu Brom reagieren, die

Lösung kann daher leicht gelb gefärbt sein. Das Brom wird durch Durchleiten von Stickstoff durch die Lösung entfernt (Waschflasche mit Fritte, ca. 15 Minuten Stickstoff durchleiten). Durch Verdünnen erhält man 100 ml einer 0.1 molaren Bromatlösung.

NaBr	100 ml einer 1 M Lösung (Einwaage der Festsubstanz)
Malonsäure (MA)	100 ml einer 1 M Lösung (Einwaage der Festsubstanz)
Brommalonsäure (BrMA)	50 ml einer 0.02 M Lösung Da BrMA nicht kommerziell erhältlich ist und die Darstellung in Reinstform aufwendig ist, wird BrMA durch Teilbromierung von MA hergestellt. Hierzu werden zu einer Lösung von MA in 1 M Schwefelsäure zunächst Bromat und dann Bromid hinzu, was zur Reaktion



führt. Geht man von einer 0.2 M MA-Lösung aus und gibt genau 10% der stöchiometrischen Menge an Bromid und Bromat hinzu, so erhält man ein Gemisch mit der Zusammensetzung 0.18 M MA und 0.02 M BrMA. Die Experimente werden mit diesem Gemisch durchgeführt (an Stelle von reiner BrMA), was an der Gesamtreaktion jedoch nur wenig ändert. Die Reaktion von MA mit Ru^{3+} verläuft extrem langsam, lediglich die Reaktionen von Br_2 und von HOBr mit MA sind ähnlich schnell wie mit BrMA. Das führt während der Reaktion zu einer ständigen Neubildung von BrMA, was wiederum zu länger andauernden Oszillationen führt als das beim Einsatz reiner BrMA der Fall wäre.

Bemerkung zur Bromierung von MA:

Die Teilbromierung der MA erfolgt wie folgt: in einem 50 ml Schliffenkolben werden 10 ml einer 1 M MA-Lösung gegeben, dazu gibt man zunächst 0.666 ml einer 1 M NaBr-Lösung. Nach Durchmischen werden 0.333 ml einer 1M NaBrO_3 -Lösung dazugegeben, der Kolben schnell verschlossen und kräftig durchgeschüttelt. Die Lösung färbt sich zunächst braun, das Ende der Reaktion ist am Verschwinden der braunen Färbung zu erkennen. Schließlich wird die Lösung in einem Messkolben auf 50 ml verdünnt.

Die Lösung sollte jetzt 0.18 M an MA und 0.02 M an BrMA sein, allerdings wurde bisher nicht berücksichtigt, dass bei der Bromierung der MA auch die gebildete BrMA weiter zu Dibrommalonsäure (Br_2MA) bromiert wird. Es entsteht nicht wie erwartet 10% BrMA sondern lediglich 7%. Bei den durchzuführenden Computersimulationen ist daher zu berücksichtigen, dass die tatsächliche BrMA-Konzentration etwa 0.014 M und nicht 0.2 M beträgt. Da Br_2MA weder mit Br_2 noch mit HOBr reagiert und durch Ru^{3+} nur sehr langsam oxidiert wird, werden die Oszillationen durch Br_2MA praktisch nicht beeinflusst.

2.3. Experimente

Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von Ru^{2+}

9 ml einer 1 M Schwefelsäure werden in die Messzelle gefüllt. In Schritten von jeweils 0.2 ml werden insgesamt 1 ml der $5 \cdot 10^{-4}$ M Stammlösung an Ru^{2+} zugegeben. Während der Messung wird die Zelle mit Stickstoff gespült. Der Extinktionskoeffizient wird aus der Steigung der Geraden bei Auftragung der Extinktion gegen die Konzentration der Ru^{2+} -Lösung berechnet.

Autokatalyse

Die Verfolgung der Autokatalyse erfolgt mit den Anfangskonzentrationen $c[Ru^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M und $c[BrO_3^-] = 0.01$ M. 8 ml 1 M Schwefelsäure werden in die Reaktionszelle gefüllt und 1 ml der 0.1 M Bromatlösung hinzugefügt. Die Lösung wird 15 Minuten mit Stickstoff gespült und auf $20^\circ C$ temperiert. Die Reaktion wird durch schnelles zugeben von 1 ml der $5 \cdot 10^{-4}$ M Ru^{2+} -Lösung mit einer Mikroliterspritze gestartet. Die Anfangsextinktion des Ru^{2+} sollte unter diesen Bedingungen etwa bei 1 liegen, während der Reaktion wird weiter Stickstoff durch die Zelle geleitet.

Reduktion von Ru^{3+} mit BrMA

8 ml der 1 M Schwefelsäure werden in die Reaktionszelle gefüllt und 1 ml der BrMA-Stammlösung (ca. 0.014 M) zugegeben. Die Lösung wird 15 Minuten mit Stickstoff gespült und auf $20^\circ C$ temperiert. Die Reaktion wird durch schnelles Zugeben von 1 ml der Ru^{3+} -Stammlösung ($5 \cdot 10^{-4}$ M) gestartet.

Oszillationen

8 ml der BrMA-Stammlösung (ca. 0.014 M) und 1 ml der 1 M Bromat-Stammlösung werden in die Messzelle gefüllt. Die Lösung wird 15 Minuten mit Stickstoff gespült und auf $20^\circ C$ temperiert. Die Reaktion wird durch schnelles Zugeben von 1 ml der Ru^{3+} -Stammlösung ($5 \cdot 10^{-4}$ M) eingeleitet.

3. Aufgaben

1. Messen Sie das Absorptionsspektrum des Ru^{2+} -Komplexes und kontrollieren Sie somit die Konzentration der Stammlösung
2. Bestimmen Sie den Extinktionskoeffizienten von Ru^{2+} für die im Photometer verwendeten Interferenzfilter (450 nm)
3. Verfolgen Sie die autokatalytische Reaktion von Ru^{2+} mit Bromat in 1 M H_2SO_4 bei $20^\circ C$. Anfangskonzentrationen: $c[Ru^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $C[BrO_3^-] = 0.003$ bis 0.01 M. Aus dem Wert der Extinktion nach Abschluss der Autokatalyse kann der Extinktionskoeffizient von Ru^{3+} bei 450 nm bestimmt werden.
4. Verfolgen Sie die Reaktion von Ru^{3+} mit Brommalonsäure in 1 M H_2SO_4 . Anfangskonzentrationen: $c[Ru^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M, $c[BrMA] = 3 \cdot 10^{-3}$ M. Ermitteln Sie aus dieser Messung die entsprechende Geschwindigkeitskonstante.

5. Verfolgen Sie die oszillierende Reaktion in 1 M H₂SO₄ bei 20°C. Anfangskonzentrationen: c[Ru²⁺] = 5·10⁻⁵ M, c[BrO₃⁻] = 0.05 M bis 0.15 M, c[BrMA] = 0.003 bis 0.01 M.
6. Berechnen Sie die Konzentrationsverläufe von Ru²⁺ und Br⁻ in einer Computersimulation auf der Grundlage der 20 Teilreaktionen des betrachteten BZ-Reaktionssystems. Hierbei sollen die in den Aufgaben 3-5 vorgegebenen Reaktionsbedingungen eingegeben werden und die Resultate mit dem Experiment verglichen werden. Die genauen Versuchsanweisungen hierzu werden am Versuchstag ausgehändigt.
7. Anhand eines qualitativen Experiments von BZ-Reaktionen in einer Petrischale soll die räumliche Komponente der chemischen Oszillation nachvollzogen werden. Die genauen Versuchsanweisungen hierzu werden am Versuchstag ausgehändigt.

4. Literatur

Y. Gao, H. D. Försterling, Oscillations in the Bromomalonic Acid/Bromate System Catalyzed by [Ru(bipy)₃]²⁺, J. Phys. Chem. 1995, 99, 8638

Y. Gao, H. D. Försterling, Z. Noszticzius, B. Meyer, HPLC Studies on the Organic Subset of the Oscillatory BZ Reaction. 1. Products of the Ce⁴⁺-Malonic Acid Reaction, J. Phys. Chem. 1994, 98, 8377

A. Sirimungkala, H. D. Försterling, Z. Noszticzius, HPLC Studies on the Organic Subset of the Oscillatory BZ Reaction. 2. Two Different Types of Malonyl Radicals in the Ce⁴⁺-Malonic Acid Reaction, J. Phys. Chem. 1996, 100, 3051

J. Osolonovitch, H. D. Försterling, M. Wittmann, Z. Noszticzius, HPLC Studies on the Organic Subset of the Oscillatory BZ Reaction. 3. Products of the Ce⁴⁺-Bromomalonic Acid Reaction, J. Phys. Chem. 1998, 102, 922

A. Sirimungkala, H. D. Försterling, V. Dlask, R. J. Field, Bromination Reactions Important in the Mechanism of the Belousov-Zhabotinsky System, J. Phys. Chem. 1999, 103, 1038

H. Kuhn, H. D. Försterling, Principles of Physical Chemistry, John Wiley, Chichester 1999, Kapitel 21

L. Hegedus, M. Wittmann, Z. Noszticzius, S. Yan, A. Sirimungkala, H. D. Försterling, R. J. Field, HPLC Analysis of Complete BZ systems. Evolution of the Chemical Composition in Cerium and Ferriin Catalysed Batch Oscillators: Experiments and Model Calculations, Faraday Discuss., 2002, 120, 21

Übersichtsartikel:

I. R. Epstein, M. Kustin, P. deKepper, M. Orban, Oscillating Chemical Reactions, Scient.Amer., März 1983, 248, 96 (bzw. Irving R. Epstein, Kenneth Kustin, Patrick De Kepper und Miklós Orbán „Oszillierende chemische Reaktionen“, Spektrum der Wissenschaft –verständliche Forschung, „Chaos und Fraktale“ Spektrum der Wissenschaft Heidelberg, 1989 S. 72 ff.)

R.J. Field, F. W. Schneider, Oszillierende chemische Reaktionen und nichtlineare Dynamik, Chemie in unserer Zeit 1988, 22, 17