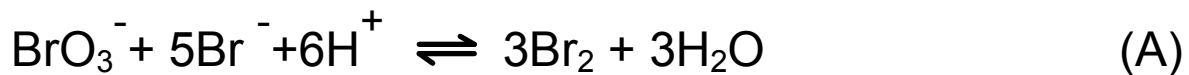


Die Belousov-Zhabotinsky Reaktion

1. Bromchemie

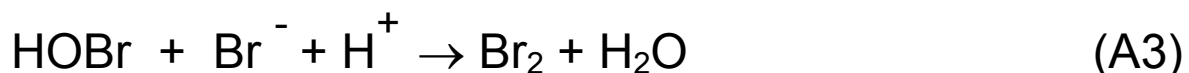
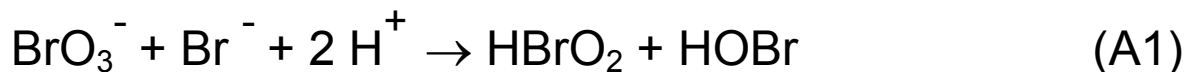
1) In saurer Lösung läuft folgende Bruttoreaktion ab:



mit der Geschwindigkeit der Hinreaktion (Bray und Liebafsky 1935):

$$r = k [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2, \quad k = 2 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}, \quad 1\text{M} = 1 \text{ mol/l}$$

Aus der Stöchiometrie, wie aus der Reaktionsrate r ist ersichtlich, daß es sich hier um keine Elementarreaktion handeln kann. Ein möglicher Mechanismus (drei Sauerstofftransferreaktionen):



mit den Reaktionsgeschwindigkeiten:

$$r_1 = k_1 [\text{BrO}_3^-] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2, \quad k_1 = 2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$$

$$r_2 = k_2 [\text{HBrO}_2] [\text{Br}^-] [\text{H}^+], \quad k_2 = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

$$r_3 = k_3 [\text{HOBr}] [\text{Br}^-] [\text{H}^+]^2, \quad k_3 = 8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$$

Nach dem Bodenstein-Prinzip existieren zwei quasistationäre Konzentrationen: bromige Säure $[\text{HBrO}_2]$ und hypobromige Säure $[\text{HOBr}]$. Geschwindigkeitsbestimmend ist dabei der erste Reaktionsschritt \Rightarrow das Ergebnis ist die gemessene Reaktionsrate! Der Mechanismus *könnte* also zutreffend sein. (J. Tyson, 1976: „reaction mechanisms are educated guesses“)

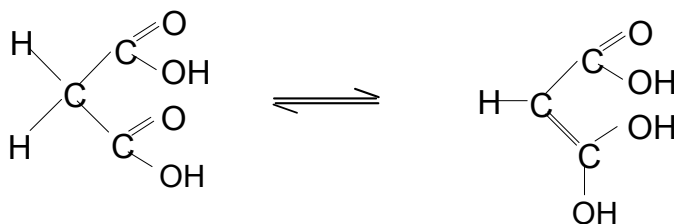
2) Bromierung der Malonsäure:



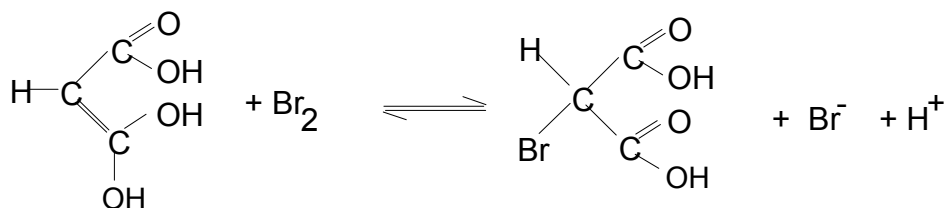
diese Reaktion verläuft in zwei Schritten:

1. Enolisierung der Malonsäure

2. Bromierung



geschwindigkeitsbestimmend ist der erste Schritt mit



$$k_e = 2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

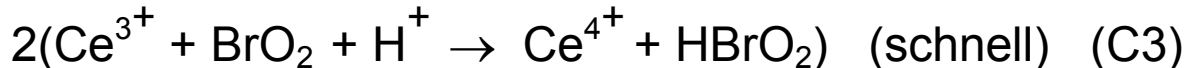
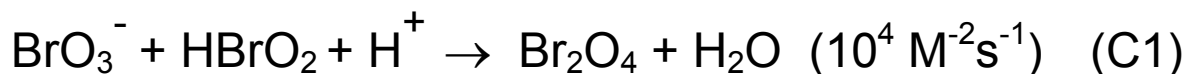
Die Bromierung geht noch weiter: Dibrommalonsäure, Dibromessigsäure, Tribromessigsäure ...

2. Chemie der BZR

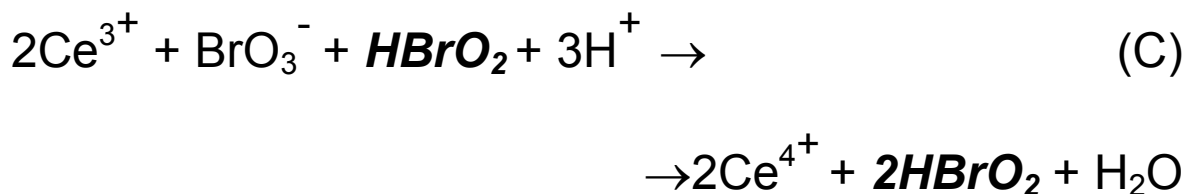
Bruttoreaktion: Oxidation der Malonsäure in saurer Bromatlösung, durch Cer katalysiert.

1) Durch immer vorhandene Spuren von Bromid laufen die Reaktionen der Gruppe (A) ab, wobei das gebildete elementare Brom sofort nach der Reaktion (B) wieder verbraucht wird. So entstehen viele bromierte Spezies in der Lösung.

2) Bromat oxidiert Ce^{III} zu Ce^{IV} über einige radikalische Zwischenprodukte:



Brutto:

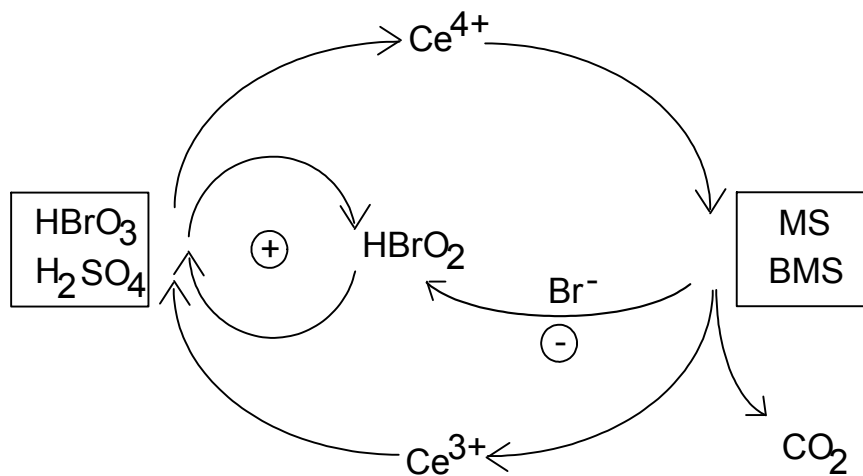


d.h. die Oxidation von Ce erfolgt **autokatalytisch!**

3) Ce^{IV} nun oxidiert Malonsäure und Brommalonsäure zu CO_2 , Ameisensäure (u.a.) unter Freisetzung von **Bromid**.

4) Bromid **verhindert** die Autokatalyse infolge der schnellen Reaktion (A2) \Rightarrow ist ein „Ein- und Ausschalter“ für die AK!

Prinzipielles Reaktionsschema der BZR



Etappen der Reaktion:

1. **Autokatalytische** Oxidation von Ce^{3+} durch saure Bromatlösung (Reaktion (C))
2. Oxidation der Brommalonsäure durch das entstandene Ce^{4+} , dabei Erzeugung des **Inhibitors** Bromid und Regenerierung von Ce^{3+}
3. Wenn genügend Bromid erzeugt ist: vollständige Inhibition der Autokatalyse durch Reaktion (A2)
4. Verbrauch des oxidierten Ce^{4+} und damit Versiegen der Bromidquelle
5. Abbau von Bromid beginnt zu überwiegen, Bromidkonzentration sinkt ab (unter einen kritischen Wert)
6. Erneutes Anspringen der Autokatalyse \rightarrow 1.

3. Der Oregonator

Field, Körös und Noyes (1972): FKN-Mechanismus der BZR:
10 Reaktionen und 11 Zwischenprodukte

Edelson, Field und Noyes (1975): Mechanismus aus
20 Reaktionen

Field und Noyes (1974): einfachstes Modell, welches die
BZR-Oszillationen qualitativ zu beschreiben vermag; enthält
5 Reaktionen mit 3 relevanten Zwischenprodukten
→ der "Oregonator"



mit: $A = [\text{BrO}_3^-]$, $P = [\text{HOBr}]$, $X = \text{HBrO}_2$,
 $Y = [\text{Br}^-]$, $Z = [\text{Ce}^{4+}]$

Kinetische Gleichungen des Oregonators

$$\dot{X} = k_1AY - k_2XY + k_3AX - 2k_4X^2$$

$$\dot{Y} = -k_1AY - k_2XY + hk_5Z$$

$$\dot{Z} = 2k_3AX - k_5Z$$

7 Parameter \Rightarrow zur Analyse ist der Übergang zu dimensionslosen Variablen günstiger:

$$X' = \frac{k_2}{k_1A} X, \quad Y' = \frac{k_2}{k_3A} Y, \quad Z' = \frac{k_2k_5}{2k_1k_2A^2} Z, \quad t' = k_1At$$

führt zu (die Striche wurden nach der Transformation weglassen):

$$\varepsilon \dot{X} = Y - XY + AX - qX^2$$

$$\dot{Y} = -Y - XY + 2hZ$$

$$p\dot{Z} = X - Z$$

mit den neuen Parametern:

$$\varepsilon = \frac{k_1}{k_3} \approx 2 \cdot 10^{-4}, \quad p = \frac{k_1A}{k_5} \approx 3 \cdot 10^2, \quad q = \frac{2k_1k_4}{k_2k_3} \approx 8 \cdot 10^{-6}$$

\Rightarrow Das Gleichungssystem enthält 3 verschiedene Zeitkonstanten.

Stationäre Lösungen

1) triviale Lösung: $X_s = Y_s = Z_s = 0$

2) nichttriviale Lösungen: $X_s = Z_s \neq 0$

$$2. \text{ Gl.} \rightarrow 2hX_s - Y_s - X_s Y_s = 0 \rightarrow Y_s = 2hX_s / (1 + X_s)$$

in erste Gl. einsetzen:

$$q(X_s)^2 + (2h + q - 1)X_s - 1 - 2h = 0$$

enthält nur eine positive Lösung:

$$X_{s2} = \frac{1}{2q} \left((1 - 2h - q) + \sqrt{(1 - 2h - q)^2 + 4(1 + 2h)q} \right)$$

$$Y_{s2} = Z_{s2} = \frac{1}{2} (1 + 2h - qX_{s2})$$

Matrix des linearisierten Systems:

$$L = \begin{pmatrix} \frac{1}{\varepsilon} (1 - Y_s - 2qX_s) & \frac{1}{\varepsilon} (1 - X_s) & 0 \\ -Y_s & -(1 + X_s) & 2h \\ \frac{1}{p} & 0 & -\frac{1}{p} \end{pmatrix}$$

Anwendung auf den trivialen Zustand ergibt:

$$L = \begin{pmatrix} \frac{1}{\varepsilon} & \frac{1}{\varepsilon} & 0 \\ 0 & -1 & 2h \\ \frac{1}{p} & 0 & -\frac{1}{p} \end{pmatrix} \rightarrow \text{immer instabil, da } L_{11} > 0 !$$

Anwendung auf den anderen Zustand:

$$L = \begin{pmatrix} -\frac{a}{\varepsilon} & -\frac{b}{\varepsilon} & 0 \\ -c & -d & 2h \\ \frac{1}{p} & 0 & -\frac{1}{p} \end{pmatrix} \text{ mit } a > 0, b > 0, c > 0, d > 0,$$

so daß die Vorzeichen innerhalb der Matrix so aussehen:

$$L = \begin{pmatrix} - & - & 0 \\ - & - & + \\ + & 0 & - \end{pmatrix} \rightarrow \text{alle } L_{ij} < 0 !$$

\Rightarrow die **direkte** Autokatalyse führt nicht zur Instabilität des anderen stationären Zustandes!

Aber: $L_{12}L_{21} > 0$: Instabilität durch Konkurrenz von HBrO_2 und Bromid ist möglich

Genaue Bestimmung des Instabilitätsgebietes durch das Hurwitz-Kriterium, welches für eine Gl. 3. Grades folgendermaßen lautet:

$$x^3 + Ax^2 + Bx + C = 0$$

hat nur negative Realteile, wenn folgende Bedingungen für die Koeffizienten erfüllt sind:

$$A > 0, B > 0, AB - C > 0 .$$

Im Falle des Oregonators sind A und B immer > 0 , während die dritte Ungleichung den Parameterbereich der Instabilität (und damit der Oszillationen) bestimmt.