

**UNIVERSITÄT
BAYREUTH**

FAKULTÄT FÜR MATHEMATIK, PHYSIK UND INFORMATIK
MATHEMATISCHES INSTITUT

Oszillierende chemische Reaktionen - Experimente und Simulation der Belousov-Zhabotinskii Reaktion

Bachelorarbeit



Verfasser: Annabelle Weinmüller

Betreuer: Prof. Dr. Lars Grüne

Abgabedatum: 25. September 2013

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle von ganzem Herzen bei meinem Betreuer Herrn Prof. Dr. Grüne bedanken. Er hat mir mit dieser interessanten Themenstellung die Möglichkeit gegeben sowohl mathematisch als auch chemisch zu forschen. Während der Anfertigung meiner Bachelorarbeit hat er mich sehr unterstützt und sich sehr bemüht immer einen Termin für eine Besprechung zu finden. Vielen Dank, Herr Prof. Dr. Grüne, für Ihre Geduld und Ihre Zeit!

Ein großer Dank geht an Dr. Christine Denner für die Betreuung der Experimente. Es ist mir ohne Probleme ein Arbeitsplatz zugewiesen worden. Weiterhin standen mir die benötigten Chemikalien und Geräte zur Verfügung. Die Zeit im Labor hat mir große Freude bereitet und ist ein wichtiger Teil meiner Arbeit. Dankeschön!

Außerdem danke ich Philipp Braun für die hilfreichen Ratschläge zur Einführung und Bedienung von Matlab.

Ein besonderer Dank geht dazu an meine Familie und meine Freunde, die mir Verbesserungsvorschläge und Anregungen gegeben haben. Danke, dass ihr immer ein offenes Ohr für mich habt und mich so herzlich unterstützt!

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Chemische Oszillationen	7
2.1	Grundlagen	7
2.2	Voraussetzungen für chemische Oszillation	8
3	Die Belousov-Zhabotinskii Reaktion	11
3.1	Die Vorgeschichte	11
3.2	Experimente zur Belousov-Zhabotinskii Reaktion	12
3.2.1	Demonstration der zeitlichen Oszillation der Belousov-Zhabotinskii Reaktion	12
3.2.2	Demonstration der Belousov-Zhabotinskii Reaktion mit Ferroin	13
3.2.3	Demonstration zeitlicher Oszillationen und wanderner Wellen nach Busse	14
3.2.4	Demonstration von Trigger-Wellen mit dem Belousov-Zhabotinskii Reagenz nach Winfree	16
3.3	Der Reaktionsmechanismus	18
4	Mathematische Modellierung	20
4.1	Reaktionskinetik	20
4.2	Das mathematische Modell: Oregonator	22
5	Matlab-Simulation der Belousov-Zhabotinskii Reaktion	25
5.1	Ergebnisse	25
5.2	Diskussion der Parameter aus 4.2	27
5.2.1	Auswirkungen von f auf den oszillierenden Graphen .	27
5.2.2	Auswirkungen von q auf den oszillierenden Graphen .	29
5.2.3	Auswirkungen von ϵ auf den oszillierenden Graphen .	31
5.2.4	Auswirkungen von δ auf den oszillierenden Graphen .	33
6	Zusammenfassung und Ausblicke	35
A	Matlab-Code	37
B	Übersicht über die chemischen Stoffe	38
C	Inhaltsverzeichnis der DVD	39
	Literatur	41

1 Einleitung

Es gibt chemische Reaktionen, welche jeden Betrachter faszinieren und überraschen. Dazu gehört eindeutig die Belousov-Zhabotinskii Reaktion. Denn bei dieser Reaktion entsteht ein periodischer Farbwechsel zwischen gelb und farblos, den das chemische System wie von selbst steuert.

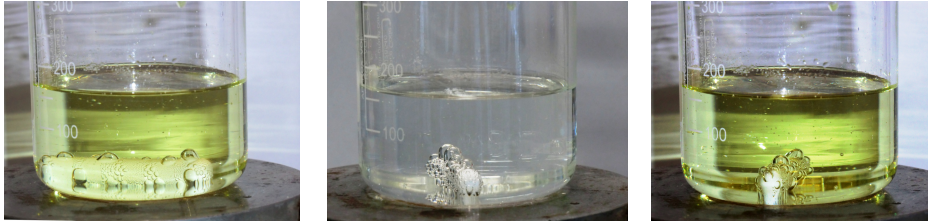


Abbildung 1: Farbwechsel der Belousov-Zhabotinskii Reaktion (eigenes Experiment)

Beim Betrachten dieser außergewöhnlichen Reaktion, wie in Abbildung 1 zu sehen, liegen automatisch folgende Fragen auf der Hand:

- Wieso findet ein periodischer Farbwechsel statt?
- Was ist das für eine besondere Reaktion?

Diese Fragen sollen im Verlauf meiner Arbeit beantwortet werden.

Die Belousov-Zhabotinskii Reaktion ist eine oszillierende chemische Reaktion. Im Großen und Ganzen treten in der Chemie vor allem Reaktionen auf, die von einem Ausgangszustand in einen Endzustand übergehen. Ein typisches Beispiel dafür sind Explosionen. Allerdings finden auch Reaktionen statt, welche während des Ablaufs einer chemischen Reaktion rhythmische Schwankungen aufzeigen. Diese werden in der Chemie als oszillierende Reaktionen bezeichnet.

Allgemein leitet sich der Ausdruck Oszillation vom lateinischen Wort “oscillare“ her, welches übersetzt “schaukeln, pendeln“ bedeutet. Im Alltag begegnen uns ständig alle möglichen Arten von Oszillationen. Beim Beobachten von Kindern, welche auf Schaukeln hin und her schwingen, oder auch am Uhrpendel lassen sich periodische Vorgänge erkennen. Ebenfalls ist der Ablauf von Ebbe und Flut oszillierend und sogar Atome in Molekülen pendeln um ihre Gleichgewichtsposition. Oszillationen, welche als wiederholte, zeitliche Schwankungen eines Systems definiert werden, kommen in der Mechanik, Elektrotechnik, Biologie und noch vielen weiteren Bereichen vor.

Chemischen Oszillationen wird nicht nur in der Theorie eine große Bedeutung zugemessen. Sie spielen gleichermaßen für alle Lebewesen eine überaus wichtige Rolle, denn sie steuern viele biochemische Prozesse. Deswegen sollen

einfachere, oszillierende chemische Reaktionen als Modellsystem fungieren, um hochkomplexe biologische Rhythmen zu verstehen. Hier dient beispielsweise die Belousov-Zhabotinskii Reaktion, als beste erforschte oszillierende Reaktion, als Modell für das chemische und mathematische System, welches gleichermaßen in vielen anderen Oszillationen steckt. So geben chemische oszillierende Reaktionen den Takt für den Herzschlag und die Atmung vor. Außerdem synchronisieren sie Nerventätigkeiten im Gehirn. Darüber hinaus verlaufen in der Zelle viele biochemische Prozesse rhythmisch ab. Als Beispiele können hier die Glykolyse, Fettstoffwechsel, Dunkelreaktion der Photosynthese sowie Zell- und Kernteilungsvorgänge genannt werden. Noch dazu besitzen alle höheren Lebewesen eine "biologische Uhr", mit welcher sie genetisch an die Erdrotation angepasst sind. Doch wo ist diese "biologische Uhr" im Körper platziert? Heute wird angenommen, dass jede einzelne Zelle eine eigene "biologische Uhr" in sich trägt und demzufolge, dass höhere Lebewesen Multioszillatorsysteme betreiben. Sicher ist nur, dass diese auf rhythmischen, oszillierenden, biochemischen Prozessen beruhen und diese dem System der Belousov-Zhabotinskii Reaktion sehr ähneln [1].

Zunächst will ich im ersten Abschnitt meiner Arbeit die chemische oszillierende Reaktion vorstellen. Dabei gehe ich besonders auf die Voraussetzungen für eine Oszillation ein. Anschließend werde ich die von mir eigenständig durchgeführten Versuche und deren Ergebnisse beschreiben und erklären. Im Anschluss führe ich die Belousov-Zhabotinskii Reaktion mit dem Reaktionsmechanismus ein. Danach stelle ich ein mathematisches Modell der Belousov-Zhabotinskii Reaktion vor.

Im zweiten Teil meiner Arbeit habe ich die entstandenen Differentialgleichungen mit Matlab simuliert und den Einfluss der verschiedenen Parameter auf das Vorkommen von Oszillation diskutiert.

2 Chemische Oszillationen

2.1 Grundlagen

Chemische Oszillationen treten entweder in homogenen oder heterogenen Systemen auf, wie in Abbildung 2 zu sehen ist.

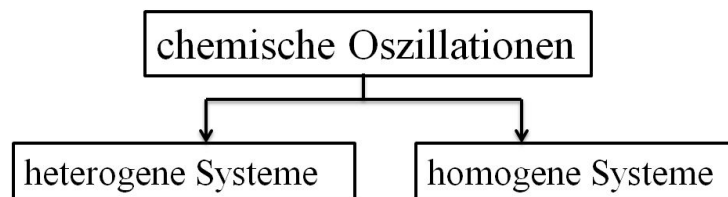


Abbildung 2: Klassifizierung von chemischen Oszillationen (eigene Abbildung)

In heterogenen Systemen ist das oszillierende Verhalten an Grenzflächenstrukturen gebunden. Das heißt, dass die Oszillationen an den Grenzen zweier Aggregatzustände erscheinen, wie beispielsweise fest und flüssig. Diese Oszillationen treten vor allem in elektrochemischen oder heterogen-katalytischen Systemen auf.

Die in homogenen Lösungen ablaufenden Oszillationen sind für die Wissenschaftler von besonderem Interesse. In homogenen Systemen befindet sich jeder beteiligte Stoff in demselben Aggregatzustand. Auch die Oszillationen der Belousov-Zhabotinskii Reaktion treten in einem homogenen System auf. Ursprünglich bestand die Auffassung, dass in homogenen Systemen keine Oszillationen möglich sind [3]. Jedoch ist die Befürchtung, dass chemische Oszillationen den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik verletzen, unbegründet. Dieser Satz der Physik besagt, dass jede Struktur und jeder Organismus nach einem Zustand mit größtmöglicher Unordnung, also maximaler Entropie, strebt. Allerdings gilt dieser Satz nur für homogene, geschlossene Systeme, welche sich nahe am Gleichgewicht befinden [1]. Dagegen gilt bei chemischen Oszillationen, dass lange bevor das endgültige Gleichgewicht erreicht ist, die Oszillationen aufhören und alle Konzentrationsänderungen monoton werden [6].

Oszillierende chemische Reaktionen sind sehr komplex. Allgemein kann man die große Anzahl von den beteiligten Reaktionspartnern in drei große Kategorien einteilen. Dies lässt sich durch folgendes Schema verdeutlichen:

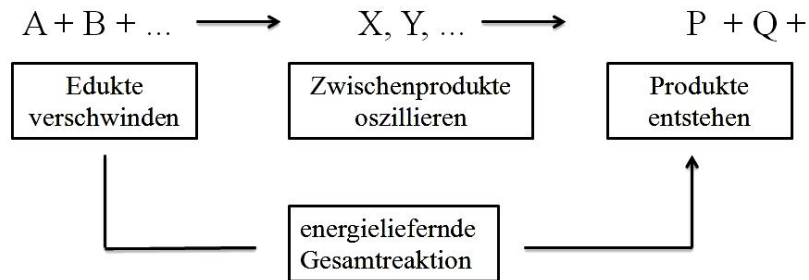


Abbildung 3: Grundlegendes Schema einer oszillierenden Reaktion [6]

Bei einer exothermen Reaktion nimmt die Konzentration der Edukte stetig ab, während die Konzentration der Produkte steigt. Die Zwischenprodukte können Minima, Maxima oder stationäre Zustände bilden. Bei einer homogenen chemischen Oszillation senkt sich die Konzentration der Edukte und gleichzeitig steigt die Konzentration der Produkte stufenweise. Edukte und Produkte oszillieren naturgemäß nicht [1]. Jedoch zeigen die Konzentrationen der Zwischenprodukte periodische Schwankungen auf.

2.2 Voraussetzungen für chemische Oszillation

Wenn eine normale, nicht gehemmte chemische Reaktion sich selbst überlassen wird, dann stellt sich ein thermodynamisch definiertes Gleichgewicht ein, wie es die folgende Abbildung wiedergibt [3].

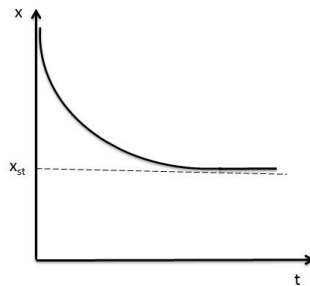


Abbildung 4: Konzentrations-Zeit-Diagramm einer normalen, nichtperiodischen Einstellung des stationären Zustands x_{st} [3]

Dagegen treten Oszillationen auf, wenn sich die Konzentrationen der Edukte und der Produkte nicht in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts befinden. Doch auch weitere Bedingungen beeinflussen ein oszillierendes Verhalten. Für das Auftreten von chemischen Oszillationen müssen demzufolge sowohl thermodynamische als auch kinetische Voraussetzungen erfüllt sein [6]:

1. Das System muss weit vom Gleichgewicht entfernt sein.

Dies bedeutet, dass die Änderung der Gibbs-Energie oder auch der Freie Enthalpie ΔG groß und negativ sein muss.

Zur Übersicht:

$\Delta G > 0$ endergone Reaktion: Für das Ablaufen dieser Reaktion ist eine Energiezufuhr nötig.

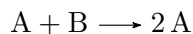
$\Delta G < 0$ exergone Reaktion: Diese Reaktion läuft unter den gegebenen Bedingungen freiwillig ab.

$\Delta G = 0$ Gleichgewichtssituation: Es kommt zu keiner Reaktion.

2. Das System muss eine nichtlineare Dynamik enthalten.

Es müssen demnach nichtlineare Terme in den Gleichungen, welche die Reaktion beschreiben, einbezogen sein, wie zum Beispiel ein Zwischenprodukt, dessen Konzentration in höherer Potenz auftritt. Doch allein das Auftreten von nichtlinearen Termen garantiert noch keine Oszillation. Normalerweise müssen auch Terme einer Autokatalyse oder einer verzögerten Rückkopplung enthalten sein [6].

Eine Autokatalyse beschreibt zum Beispiel folgende Reaktion:



Hierbei handelt es sich um eine positive Rückkopplung.

Die Rückkopplung ist notwendig, damit die Differentialgleichungen, welche die Zeitabhängigkeit des Systems beschreiben, nichtlineare Beziehungen besitzen [2].

Allgemein gelten diese Voraussetzungen für Systeme, die in der dazugehörigen Jacobi-Matrix im Gleichgewicht nur reelle Eigenwerte aufweisen. Oszillationen können auch in linearen Systemen auftreten und zwar immer dann, wenn die zugehörige Matrix nicht reelle Eigenwerte besitzt. In dieser Arbeit werden allerdings nur nichtlineare Systeme betrachtet.

Folgendes Beispiel veranschaulicht die notwendigen Voraussetzungen genauer:

Eine offene und mit Wasser gefüllte Flasche, die auf einem Tisch steht, ist in einem mechanischen Gleichgewichtszustand. Beginnt man die Flasche zu neigen, wird sie aus dem Gleichgewichtszustand gebracht und eine Annäherung an das neue Gleichgewicht beginnt, indem Wasser gleichmäßig aus der Flasche fließt. Senkt man die Flasche noch weiter, vergrößert sich der Abstand zum Gleichgewicht und das Wasser fließt nicht mehr gleichmäßig, sondern sprudelnd heraus. Hier tritt Oszillation auf. Die Kraft ist maximal,

wenn die Flasche auf dem Kopf steht. Allerdings ist die Lebensdauer dieses Zustandes begrenzt, da das Wasser irgendwann verbraucht ist und nicht laufend nachgefüllt wird. Um bei chemischen Reaktionen die Oszillationen zu erhalten, müssen immer Edukte hinzugefügt und Produkte entfernt werden. Es gibt viele Flaschen, bei welchen das Auftreten von Oszillationen möglich ist, dagegen nur einige chemische Reaktionen, welche diese Dynamik besitzen [6].



Abbildung 5: Beispiel für die Voraussetzungen von chemischen Oszillationen (eigene Abbildung)

3 Die Belousov-Zhabotinskii Reaktion

3.1 Die Vorgeschichte

Meist werden Forschungen, welche nicht zu den bereits existierenden Theorien passen, von den Menschen mit Argwohn betrachtet. Dazu gehört auch die Entdeckung von Boris Pavlovich Belousov, der 1980 zusammen mit Anatoli Markovich Zhabotinskii, G. R. Ivanitskii und V. I. Krinskii den Lenin Preis erhielt.



Abbildung 6: Boris Pavlovitch Belousov [8]

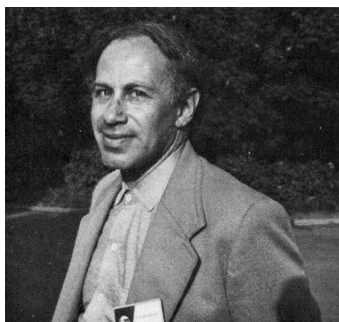


Abbildung 7: Anatoli Markovich Zhabotinskii [8]

Boris Pavlovitch Belousov konnte um 1950, der im Alter von 57 Jahren Leiter des Analytischen Laboratoriums des Institutes für Biophysik im Gesundheitsministerium der UdSSR war, durch Zufall bei der Oxidation von Zitronensäure mit schwefelsaurer Bromatlösung in Gegenwart von Ce^{4+} einen periodischen Farbwechsel zwischen gelb und farblos beobachten. Belousov's Publikation erschien ohne große Beachtung auf zwei Seiten einer Zeitschrift. Denn seinen Entdeckungen wurde zuerst wenig Glauben geschenkt, da sie scheinbar auf den ersten Blick im Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik standen. Immerhin gelangten so seine Versuche in die Hände von Anatol Markovich Zhabotinskii. Er erkannte die Bedeutung dieser Reaktion für das Verständnis chemischer und biologischer Vorgänge. Folglich veränderte er einige Edukte. Zhabotinskii ersetzte Zitronensäure durch andere bromierbare organische Verbindungen, insbesondere durch Malonsäure. Zusätzlich stellte er fest, dass Ce^{4+} als Elektronenüberträger fungiert und mit dem Indikator Ferroin ein noch spektakulärer Farbwechsel zwischen hellblau und rot stattfindet. Jetzt zeigten auch immer mehr nicht-russische Wissenschaftler Interesse an oszillierenden Reaktionen. Allerdings wurden mindestens zehn Veröffentlichungen über die oszillierende Reaktion in Russland publiziert, bevor eine Fassung auch im Englischen herausgegeben wurde. In den folgenden Jahren wurde der Name "Zhabotinskii-Reaktion" im Westen bekannt. Dieser

wurde später in “Belousov-Zhabotinskii“ umgewandelt. Belousov starb am 12. Juni 1970, eigentlich viel zu früh um die Anerkennung um seine grundlegenden Entdeckungen zu genießen. In den folgenden Jahren befassten sich viele Chemiker, Biologen, Mathematiker und Physiker mit dem neuen Forschungsgebiet [6, 8].

3.2 Experimente zur Belousov-Zhabotinskii Reaktion

Die Belousov-Zhabotinskii Reaktion kann in vielen verschiedenen Varianten experimentell durchgeführt werden und ist sowohl zur Demonstration von räumlicher als auch zeitlicher Oszillation geeignet. Alle Experimente wurden nach den Versuchsanweisungen aus [1] ausgeführt. In der beigelegten DVD befinden sich Videos von den Experimenten und zusätzliche Bilder.

3.2.1 Demonstration der zeitlichen Oszillation der Belousov-Zhabotinskii Reaktion

Geräte: Rundkolben (250 mL), Magnetrührer, Waage, Messzylinder

Chemikalien: Malonsäure, Kaliumbromat, Schwefelsäure ($c=1$ mol/L), Ammoniumhexanitratocerat(IV)

Versuchsdurchführung: Man bringt in einen 250 mL Rundkolben 150 mL Schwefelsäure ($c=1$ mol/L) und setzt unter permanentem Rühren mit einem Magnetrührer (20-40 Umdrehungen/min) 4.3 g Malonsäure und 0.18 g Ammoniumhexanitratocerat(IV) zu. Nach einigen Minuten ist die anfänglich gelbe Lösung völlig farblos geworden. Nun werden 1.57 g Kaliumbromat dazu gefügt.

Beobachtung: Nach einer kurzen sogenannten Induktionszeit beginnt ein Farbwechsel zwischen gelb und farblos. Die Vermeidung von zu hohen Rührgeschwindigkeiten ist sehr wichtig, da sonst die Oszillation verschwindet. Die Lösung oszilliert circa eine Stunde.

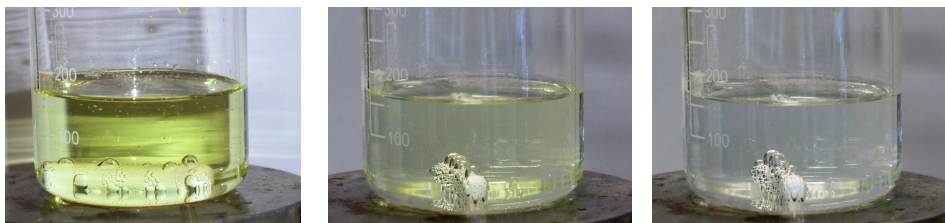


Abbildung 8: Abnahme der Konzentration an Ce^{4+} -Ionen von links nach rechts (eigenes Experiment)

Erklärung: Es findet ein periodischer Wechsel zwischen den Konzentrationen

von Ce^{4+} und Ce^{3+} statt. Da Ce^{4+} gelb erscheint und Ce^{3+} farblos ist, kommen die Farbumschläge zustande.

3.2.2 Demonstration der Belousov-Zhabotinskii Reaktion mit Ferroin

Geräte: Rundkolben (250 mL), Magnetrührer, Waage, Messzylinder

Chemikalien: Malonsäure, Kaliumbromat, Schwefelsäure ($c=1 \text{ mol/L}$), Ammoniumhexanitratocerat(IV), Ferroin-Lösung

Versuchsdurchführung: Zuerst wird der oben beschriebene Versuch durchgeführt. Anschließend setzt man, nachdem die Reaktion regelmäßig zwischen gelb und farblos oszilliert, einige Tropfen Ferroin-Lösung zu.

Beobachtung: Es wird ein Farbwechsel zwischen rot und hellblau beobachtet.



Abbildung 9: Abnahme der Konzentration an Ferroin von links nach rechts (eigenes Experiment)

Erklärung: Ferroin ist ein roter Tris(1,10-Phenanthrolin)eisen(II)-Komplex, der bei Oxidation in Ferriin, einen hellblauen Tris(1,10-Phenanthrolin)eisen(III)-Komplex, übergeht. Deswegen wird ein Farbumschlag zwischen hellblau und rot wahrgenommen.

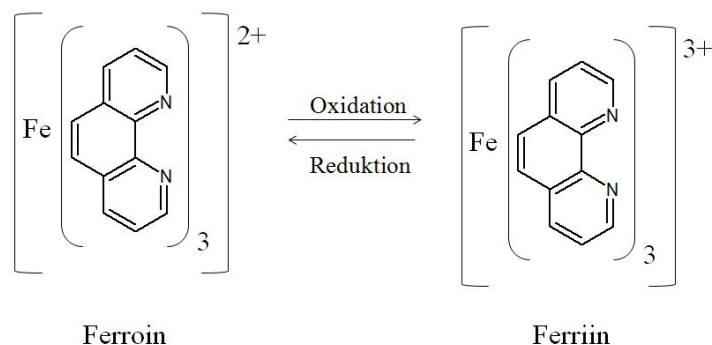


Abbildung 10: Ferroin (rot) in reduzierter Form und Ferriin (hellblau) in oxidierter Form

3.2.3 Demonstration zeitlicher Oszillationen und wandernder Wellen nach Busse

Geräte: Standzylinder (250 mL), Bechergläser, 3 Messzylinder, Waage, Plastikspritze

Chemikalien: Schwefelsäure ($c=4$ mol/L), Kaliumbromat, Äpfelsäure, Mangan(II)-sulfat, Ferroin-Lösung

Versuchsdurchführung: Es werden folgende Lösungen hergestellt:

Lösung I: 12.5 mL Schwefelsäure, $c=4$ mol/L, das sind circa 25.5 mL konzentrierte Schwefelsäure auf 100 mL Aqua destilliert

Lösung II: 12.5 mL Kaliumbromat-Lösung, $c=0.3$ mol/L, das sind circa 5 g auf 100 mL Aqua destilliert

Lösung III: 7.54 mL Äpfelsäure, $c=4$ mol/L, das sind 4.04 g auf 7.54 mL Aqua destilliert

Lösung IV: 0.375 ml Mangan(II)-sulfat-Lösung, $c=0.14$ mol/L, das sind circa 0.25 g auf 10 mL Aqua destilliert

Lösung V: 0.25 mL Ferroin-Lösung

Die Lösungen I bis IV werden unter permanentem Rühren in einen großen Standzylinder (250 mL) gegossen. Nach Anlaufen einer Oszillation wird die Ferroin-Lösung in die Reaktionsmischung gespritzt. Nach Ablauf der Oszillation wird der Magnetprüher abgeschaltet, und es werden nochmals 12.5 mL Kaliumbromat-Lösung, $c=0.3$ mol/L, in die Lösung gespritzt (Erzeugung eines Konzentrationsgradienten in der Lösung).

Beobachtung: Nach Zusammengeben der Lösungen I bis IV tritt ein periodischer Farbwechsel von braun nach farblos auf. Sobald der Indikator Ferroin hinzugegeben wird, erscheint ein Farbumschlag zwischen hellblau und rot. Nach etwa 30 Minuten laufen die Oszillationen aus. Das Reaktionsgemisch ist nun violett gefärbt. Sobald zu der Lösung die Kaliumbromat-Lösung zugefügt wird, bilden sich periodische räumliche Oszillationen.

Erklärung: Der erste Farbwechsel beruht auf dem periodischen Wechsel zwischen der oxidierten (Mn^{3+} = braun) und der reduzierten Phase (Mn^{2+} = farblos).

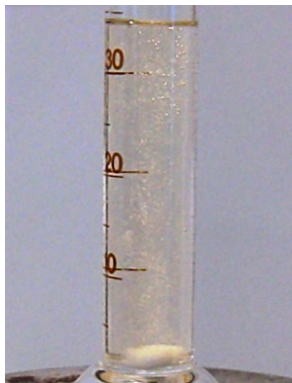


Abbildung 11: hohe Konzentration an Mn^{2+} (eigenes Experiment)

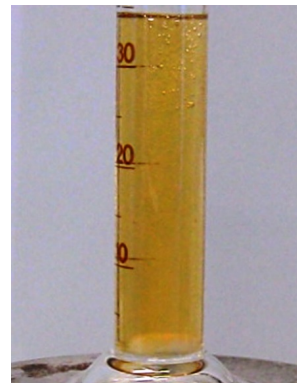


Abbildung 12: hohe Konzentration an Mn^{3+} (eigenes Experiment)

Der zweite Farbwechsel von rot nach hellblau findet zwischen der reduzierten Form Ferroin und der oxidierten Form Ferriin statt.

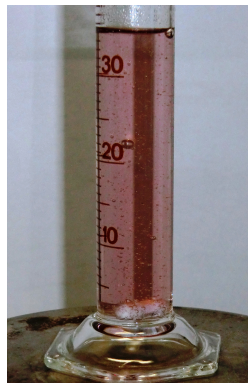
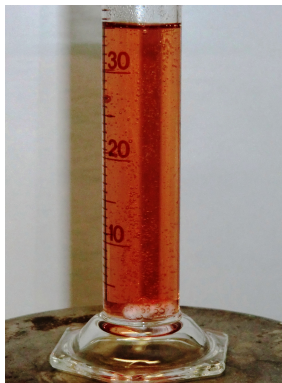


Abbildung 13: Abnahme der Konzentration an Ferroin von links nach rechts (eigenes Experiment)

Nach einiger Zeit kann man eine räumliche Oszillation beobachten. Blaue Kreise breiten sich langsam aus und wandern durch die Lösung. Allerdings lassen sich die räumlichen Oszillationen besser in dem nachfolgenden Experiment betrachten.

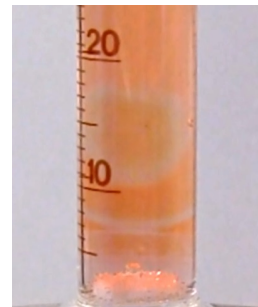
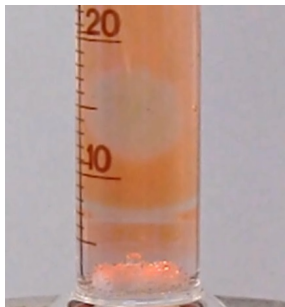


Abbildung 14: Räumliche Oszillation als wandernde Wellen (eigenes Experiment)

3.2.4 Demonstration von Trigger-Wellen mit dem Belousov-Zhabotinskii Reagenz nach Winfree

Geräte: Petrischale (90 mm Durchmesser), 2 Erlenmeyerkolben mit passenden Stopfen, Rührstab, Nadel

Chemikalien: konzentrierte Schwefelsäure ($c=18 \text{ mol/L}$), Kaliumbromat, Kaliumbromid, Malonsäure, Ferroin-Lösung, Spülmittellösung

Versuchsdurchführung: Es werden folgende Lösungen hergestellt:

Lösung I: Malonsäure-Lösung, $c=1 \text{ mol/L}$: Dazu wird 1 g Malonsäure in 10 mL Aqua destilliert gelöst.

Lösung II: Kaliumbromid-Lösung, $c=1 \text{ mol/L}$: 1.2 g Kaliumbromid wird in 10 mL Aqua destilliert gelöst.

Lösung III: 1-2 Tropfen Spülmittel werden in 1 L Aqua destilliert gelöst.

Lösung IV: Man gießt vorsichtig in einem Erlenmeyerkolben zu 67 mL Aqua destilliert 2 mL konzentrierte Schwefelsäure und gibt dann 5.61 g festes Kaliumbromat zu.

Zu 6 mL dieser so erhaltenen Lösung wird 1 mL Malonsäure-Lösung ($c=1 \text{ mol/L}$), zugesetzt. Schließlich fügt man noch 0.5 mL Kaliumbromid-Lösung zu, verschließt den Kolben mit einem Stopfen und wartet einige Minuten, bis die braune Farbe des freigesetzten Broms verschwunden ist. Jetzt werden noch 0.25 mL Ferroin-Lösung zugegeben. Es empfiehlt sich, noch 1-2 Tropfen Spülmittel-Lösung zuzusetzen, da dieses Tensid aufgrund seiner hohen Oberflächenaktivität ein leichteres Ausbreiten der Reaktionslösung in einer Petrischale ermöglicht. Zuletzt wird die gesamte Lösung mit einem Magnetrührer kräftig gerührt und so viel davon in eine Petrischale gegossen, dass der Boden der Schale mit maximal einer 2 mm hohen Schicht gleichmäßig bedeckt ist.

Beobachtung: Nach einer kurzen Induktionsperiode und durch Eintauchen

einer heißen Nadel in die Lösung, erscheinen in der roten Lösung blaue, punktförmige Zentren, von denen aus die Ausbreitung blauer Oxidationswellen durch die Lösung hindurch erfolgt.



Abbildung 15: Trigger-Wellen (eigenes Experiment)

Erklärung: Diese sogenannten Trigger-Wellen sind Erregungswellen, die sich von einem Zentrum (Schrittmacher) fortpflanzen. Die Schrittmacherzentren werden zum Beispiel durch Staubpartikel oder durch eine heiße Nadel induziert. Dies hat zur Folge, dass Prozess B (der Reaktionsmechanismus der Reaktion wird im Abschnitt 3.3 vorgestellt) stattfindet und Bromige Säure gebildet wird. Diese Reaktion weitet sich mit der Autokatalyse rasch aus. Der Bereich um das Zentrum vergrößert sich. Außerdem erfolgt die Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} . Daraus folgt ein Farbwechsel von rot nach blau. Es entsteht also ein Oxidationsring um das Schrittmacherzentrum herum, welcher Bromid-Ionen verbraucht und sich deshalb langsam ausbreitet. Die Vorgänge laufen periodisch ab.

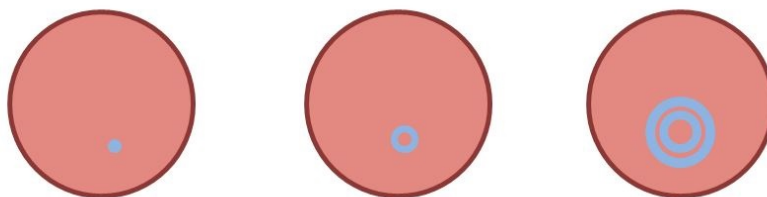


Abbildung 16: Entstehung von Trigger-Wellen (eigene Abbildung)

Es können auch interessante Merkmale dieser laufenden Welle beschrieben werden. Stoßen zwei chemische Wellen aufeinander oder an die Wand der Petrischale, so werden sie ausgelöscht und nicht reflektiert. Dieses Phänomen wird folgendermaßen erklärt: Falls zwei Wellen kollidieren, wird das von Prozess B beherrschte Gebiet zwischen zwei dieser nachlaufenden Bromidwellen

eingeklemmt und zerstört [2].

Dieser Versuch kann auch auf einen Overhead-Projektor durchgeführt und die Wellen in einem dunklen Raum für ein großes Publikum sichtbar gemacht werden. Am besten ist es, wenn die Petrischale auf drei Gummistopfen gestellt wird, da die Hitze und die Vibrationen des Projektors das Experiment stören können [2].

3.3 Der Reaktionsmechanismus

Der Reaktionsmechanismus der Belousov-Zhabotinskii Reaktion wurde 1972 von Field, Körös und Noyes vorgeschlagen (FKN-Mechanismus) und ist heute allgemein anerkannt [6]. Dieser besteht aus 18 Elementarreaktionen mit 21 verschiedenen Reaktionspartnern [1].

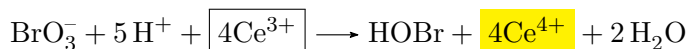
Der Mechanismus lässt sich in einen Prozess A, eine Gruppe von nichtradikalischen Reaktionen und einen Prozess B, eine Gruppe von radikalischen Reaktionen, einteilen. Insbesondere benötigt er noch einen Prozess C, der zwischen B und A rückkoppelt [6]. Diese drei Reaktionsmechanismen werden nach Tyson [7] folgendermaßen dargestellt:

Prozess A:

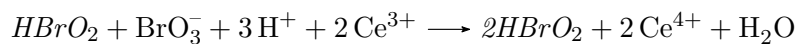


In Prozess A wird Bromid durch Kaliumbromat abgebaut. Dies ist eine geschwindigkeitsbestimmende, langsame Reaktion. Außerdem wird Bromlonsäure gebildet. Beteiligt sind ansonsten noch konzentrierte Schwefelsäure und Malonsäure. Dieser Prozess läuft nur ab, wenn die Konzentration an Bromid-Ionen ausreichend hoch ist. Ist die Konzentration der Bromid-Ionen auf einen niedrigen Wert gesunken, geht Prozess A in Prozess B über.

Prozess B:

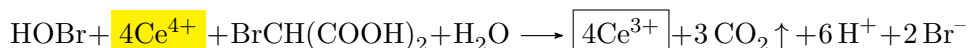


Prozess B besitzt eine Autokatalyse, welche ein wesentliches Merkmal von oszillierenden Reaktionen ist. Jedes reagierende Molekül der Bromigen Säure führt zur Bildung zweier neuen Moleküle Bromige Säure. Diese Autokatalyse ist in folgender Teilreaktion von Prozess B zu erkennen:



Desweiteren wird das farblose Ce^{3+} zu Ce^{4+} , das gelb ist, oxidiert. Dies hat einen Farbumschlag zur Folge. Damit die Reaktion periodisch verläuft, muss es einen Weg von B nach A geben. Dies beschreibt der Prozess C.

Prozess C:



Bei diesem vorliegenden Prozess wird Ce^{4+} zu Ce^{3+} reduziert. Das verbrauchte Bromid wird zurückgebildet. Die Farbe der Lösung geht von gelb nach farblos über. Die Bromid-Konzentration steigt an. Zusätzlich entsteht das Kohlendioxid. Wenn die Konzentration der Bromid-Ionen auf einen kritischen Wert gestiegen ist, wechselt Prozess C in A über.

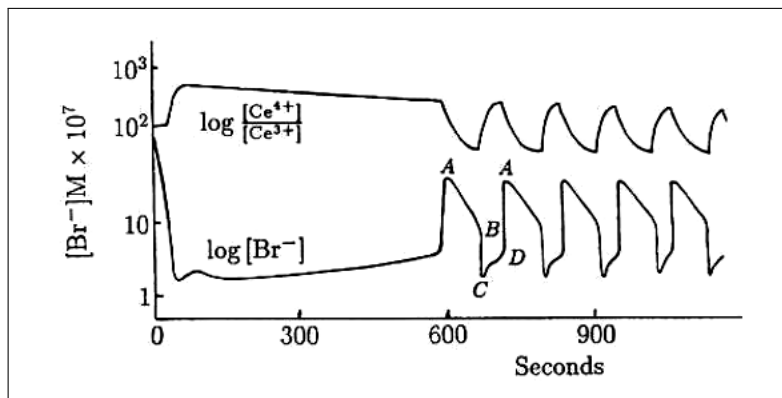


Abbildung 17: Experimentell gemessener zeitlicher Verlauf der Konzentrationen $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ und Br^- nach [4]

Beschreibung von Abbildung 17:

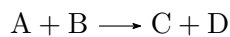
Zuerst sind Bromid-Ionen im Überschuss vorhanden. Der Prozess A kontrolliert das Belousov-Zhabotinskii System. Da im Prozess A Ce^{3+} -Ionen nicht zu Ce^{4+} -Ionen oxidiert werden, ist die Konzentration konstant. Ist die Bromid-Ionen Konzentration unter einen kritischen Wert gesunken, geht Prozess A in B über. Die Autokatalyse führt zu einem explosionsartigen Anwachsen der Konzentration an bromiger Säure und einer schnellen Abnahme der Bromid-Ionen. Zudem wird Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidiert. Bevor die Oszillation startet, läuft eine Induktionsphase ab, denn es muss sich erst eine bestimmte Menge an Brommalonsäure angesammelt haben. Wird im Experiment gleich zu Beginn Brommalonsäure zugegeben, startet die Oszillation sofort. Es folgt Prozess C. Die verbrauchten Bromid-Ionen werden wieder zurückgebildet und die Konzentration erhöht sich. Sind genügend Bromid-Ionen vorhanden, wechselt dieser Prozess in A über. Es werden außerdem Ce^{4+} -Ionen zu Ce^{3+} -Ionen reduziert. Im Abschnitt B nach C wandelt Prozess A sich in B um. Es werden weiterhin Bromid-Ionen verwendet und Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidiert. Der Teil CD entspricht der Induktionsphase. Dieser ist allerdings kürzer, da die Brommalonsäurekonzentration schon größer ist. Sobald ein kritischer Wert erreicht ist, setzt Prozess C ein und Bromid-Ionen werden wieder zurückgebildet. Das führt sich periodisch fort. An der Abbildung ist gut erkennbar, dass Prozess A (Strecke von A nach B) der geschwindigkeitsbestimmende, das heißt der langsamste Schritt der Reaktion ist [1].

4 Mathematische Modellierung

4.1 Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik untersucht den zeitlichen Ablauf einer chemischen Reaktion und die Möglichkeiten, diesen zu verändern. Dabei ist die Reaktionsgeschwindigkeit v_R ein Maß für den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion. Diese ist gleich der Konzentrationsänderung in der festgelegten Zeiteinheit.

Betrachtet man folgende allgemeine Reaktion:

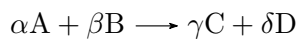


Bei einer fortschreitenden Reaktion sinken die Konzentrationen a und b der beiden Stoffe A und B, während die Konzentrationen c und d der Produkte C und D ansteigen werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit v_R ist gleich dem Differentialquotienten der Konzentration nach der Zeit.

Entsprechend erhält man für die obige Reaktion das nachstehende Geschwindigkeitsgesetz:

$$v_R = -\frac{\partial a}{\partial t} = -\frac{\partial b}{\partial t} = \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial d}{\partial t}$$

Hieraus ist ersichtlich, dass die Abnahme der Konzentration des Stoffes A gleich der Zunahme der Konzentration des Stoffes C ist. Angenommen die Koeffizienten der chemischen Gleichung sind nicht gleich eins, dann gilt für die Reaktion



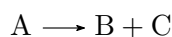
folgendes Geschwindigkeitsgesetz

$$v_R = -\frac{1}{\alpha} \frac{\partial a}{\partial t} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial b}{\partial t} = \frac{1}{\gamma} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{1}{\delta} \frac{\partial d}{\partial t}$$

Reaktionen 1. Ordnung

Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist die Reaktionsgeschwindigkeit immer proportional zu der Konzentration des reagierenden Stoffes. Es handelt sich hier um einen Zerfallsvorgang, bei dem aus einem Stoff mehrere andere Stoffe entstehen. Demnach ist nur die Konzentration des Eduktes entscheidend für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Für die Gleichung



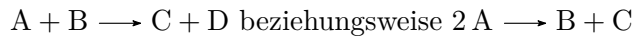
ergibt sich folgende Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k_1 a$$

Dabei wird die Konstante k_1 als Geschwindigkeitskonstante oder Zerfallskonstante bezeichnet und a als Konzentration des Edukts A.

Reaktionen 2. Ordnung

Weiterhin werden folgende Gleichungen betrachtet:



Dabei gilt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion 2. Ordnung proportional zu dem Produkt zweier Konzentrationen beziehungsweise proportional zu dem Quadrat der Konzentrationen des Ausgangsstoffes ist. Demzufolge beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k_2 ab$$

beziehungsweise

$$\frac{\partial a}{\partial t} = -k_2 a^2$$

Die Konstante k_2 ist erneut die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion [5].

Allgemein wird folgende Formel für die Reaktionsgeschwindigkeit v_{Ri} definiert [10]:

$$v_{Ri} = \frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^m \nu_j r_j(c) \quad \text{mit}$$

$$r_j(c) = -k_j^+ \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_{ij}^+} + k_j^- \prod_{i=1}^n c_i^{\nu_{ij}^-}, \quad j = 1, \dots, m$$

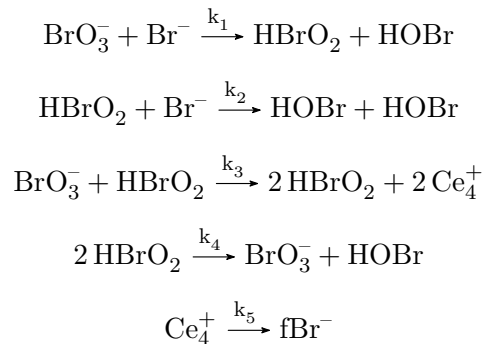
und folgenden Konstanten:

Tabelle 1: Konstanten in der Differentialgleichung

k_j^\pm	Geschwindigkeitskonstanten der Hin- und Rückreaktion
ν_{ij}^\pm	stöchiometrische Koeffizienten
c_i	Konzentrationen von n Substanzen

4.2 Das mathematische Modell: Oregonator

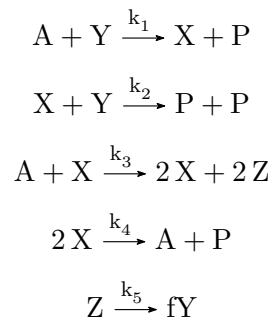
Da der FKN-Mechanismus aus sehr vielen Reaktionen und Reaktionspartnern besteht, ist es schwierig eine verständliche mathematische Beschreibung der Reaktionsverläufe wiederzugeben. Glücklicherweise ist die dem Mechanismus zugrunde liegende Dynamik so unempfindlich, dass dieser auf ein einfaches Modell reduziert werden kann. Dieses Modell wird Oregonator genannt, weil es in dem US-Staat Oregon entwickelt wurde. Das System wird auf fünf Reaktionen mit fünf variablen Reaktionspartnern vereinfacht. Die Parameter k_1, \dots, k_5 sind die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten und f der stöchiometrischer Faktor der Bromid-Ionen [4, 6].



Es werden im Folgenden die beteiligten chemischen Verbindungen mit folgenden Buchstaben abgekürzt:

Tabelle 2: Buchstaben von den beteiligten chemischen Verbindungen für das Oregonator Modell

A	BrO_3^-
P	HOBr
X	HBrO_2
Y	Br^-
Z	Ce^{4+}



A (BrO_3^-) wird als konstant betrachtet, da es im Überschuss vorhanden ist und bei jedem Oszillationszyklus nur wenig Bromat verbraucht wird. Außerdem wird P (HOBr) in diesem Modell, welches einen irreduziblen Vorgang beschreibt, als Endprodukt betrachtet.

Folglich sind für die Beschreibung der Dynamik die Variablen X, Y und Z entscheidend [6].

Aus diesen Reaktionsgleichungen entwickeln sich, wie in 4.1 beschrieben, folgende Differentialgleichungen. Die Konzentrationen werden jeweils in kleinen Buchstaben angegeben.

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k_1 a y - k_2 x y + k_3 a x - k_4 x^2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial y}{\partial t} = -k_1 a y - k_2 x y + f k_5 z \quad (2)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = 2k_3 a x - k_5 z \quad (3)$$

Ob Oszillationen auftreten, ist abhängig von den Parametern. Denn ist beispielsweise $k_5=0$, fällt die Bromid-Konzentration auf 0 ab und das System oszilliert nicht.

Um dieses System sinnvoll analysieren zu können, wird es in eine dimensionslose Form umgeschrieben. Es werden deswegen folgende dimensionslose Größen eingeführt [4]:

$$x^* = \frac{x}{x_0}, \quad y^* = \frac{y}{y_0}, \quad z^* = \frac{z}{z_0}, \quad t^* = \frac{t}{t_0}$$

mit

$$x_0 = \frac{k_3 a}{k_4}, \quad y_0 = \frac{k_3 a}{k_2}, \quad z_0 = \frac{2(k_3 a)^2}{k_4 k_5}, \quad t_0 = \frac{1}{k_5}$$

und den dimensionslosen Parametern:

$$\epsilon = \frac{k_5}{k_3 a}, \quad \delta = \frac{k_4 k_5}{k_2 k_3 a}, \quad q = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3}$$

In (1) werden die Parameter eingesetzt und es ergibt die Gleichung:

$$\frac{x_0}{t_0} \frac{\partial x^*}{\partial t^*} = k_1 a y_0 y^* - k_2 x_0 x^* y_0 y^* + k_3 a x_0 x^* - k_4 (x_0 x^*)^2$$

$$\frac{k_3 k_5 a}{k_4} \frac{\partial x^*}{\partial t^*} = \frac{k_1 k_3 a^2}{k_2} y^* - \frac{k_2 (k_3 a)^2}{k_2 k_4} x^* y^* + \frac{(k_3 a)^2}{k_4} x^* - \frac{k_4 (k_3 a)^2}{(k_4)^2} (x^*)^2$$

$$\underbrace{\frac{k_5}{k_3 a}}_{=\epsilon} \frac{\partial x^*}{\partial t^*} = \underbrace{\frac{k_1 k_4}{k_2 k_3}}_{=q} y^* - x^* y^* + x^* - (x^*)^2$$

Gleichungen (2) und (3) werden analog umgeformt und mit weggelassenen Sternchen folgt:

$$\epsilon \frac{\partial x}{\partial t} = qy - xy + x - x^2 \quad (4)$$

$$\delta \frac{\partial y}{\partial t} = -qy - xy + 2fz \quad (5)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = x - z \quad (6)$$

In Vektorform mit

$$r = (x, y, z)^T :$$

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \begin{pmatrix} \epsilon^{-1}(qy - xy + x - x^2) \\ \delta^{-1}(-qy - xy + 2fz) \\ x - z \end{pmatrix}$$

Wie in 3.3 beschrieben, enthält der Reaktionsmechanismus der Belousov-Zhabotinskii Reaktion eine Autokatalyse und folglich besitzen die Differentialgleichungen nichtlineare Ausdrücke. Diese kommen in den Gleichungen (4) und (5) vor und sind hier grün markiert.

$$\epsilon \frac{\partial x}{\partial t} = qy - \mathbf{xy} + x - \mathbf{x^2}$$

$$\delta \frac{\partial y}{\partial t} = -qy - \mathbf{xy} + 2fz$$

Die obige Matrix enthält die Parameter f, q, ϵ und δ . Je nach Wahl der Parameter wird das oszillierende Verhalten des System gesteuert. Dies wird im folgenden Abschnitt der Arbeit diskutiert.

5 Matlab-Simulation der Belousov-Zhabotinskii Reaktion

5.1 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Matlab-Simulationen der Belousov-Zhabotinskii Reaktion vorgestellt. Dabei werden die Auswirkungen der Parameter f , q , ϵ und δ aus der in 4.2 entwickelten Matrix auf das oszillierende Verhalten des Graphen diskutiert. In den aufgeführten Graphen steht “x“ für die Konzentration von HBrO_2 , “y“ für die Konzentration von Br^- und “z“ für die Konzentration von Ce^{4+} [9]. Die verwendeten Anfangskonzentrationen nach [4] sind in der nachstehenden Tabelle gegeben:

Tabelle 3: Anfangskonzentrationen

Anfangswerte	Anfangskonzentration [mol/L]
x_0	1.2×10^{-7}
y_0	6×10^{-7}
z_0	5×10^{-3}

Die Differentialgleichungen werden numerisch mit dem Integrator ode45 integriert. Aufgrund von Ungenauigkeiten wird zudem ode15s als Integrator in einem Fall verwendet. Der Matlab-Code wird im Anhang angefügt. Es wird immer ein Parameter verändert, während die restlichen Parameter bei folgenden Werten festgehalten werden:

Tabelle 4: Werte, die für die Diskussion gesetzt wurden

Parameter	festgesetzter Wert
f	0.5
q	0.001
ϵ	0.03
δ	0.001

Für die jeweiligen Parameterwerte aus der Tabelle 4 zeigt der Graph folgendes oszillierendes Bild:

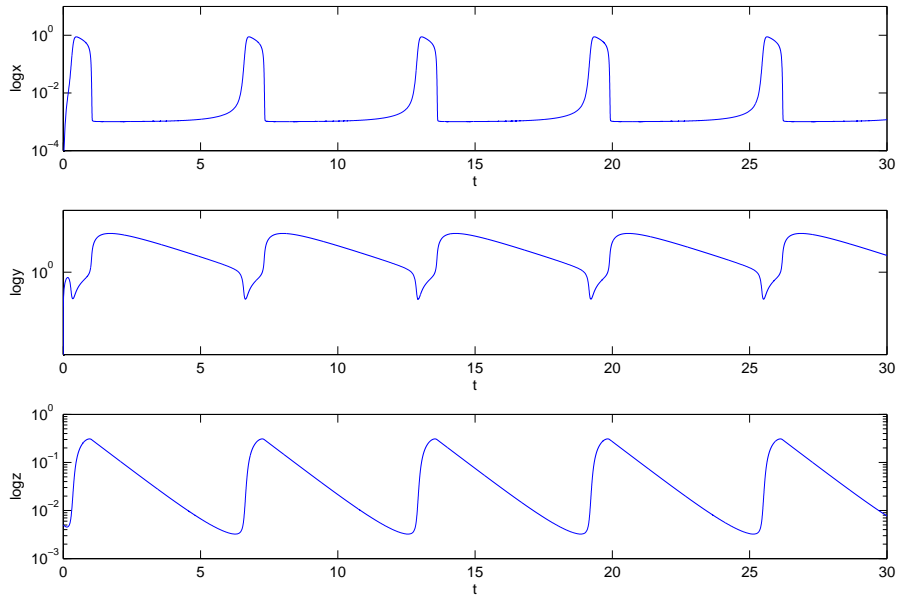


Abbildung 18: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z für die Parameterwerte aus Tabelle 4

Der Graph 18 zeigt ein ähnliches oszillierendes Verhalten wie die Abbildung 17, welche den experimentell gemessenen Verlauf der Konzentrationen $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ und Br^- beschreibt. Sowohl der zeitliche Verlauf der logarithmierten Konzentration von Br^- , als auch von Ce^{4+} beziehungsweise $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, ist im Experiment und in der Simulation beeindruckend übereinstimmend. Hierbei ist hervorzuheben, dass demnach weder die Vereinfachungen der Reaktionsverläufe für das Oregonator Modell noch die Umformungen der Differentialgleichungen die Dynamik des Systems verändern. Der auffallende Unterschied ist, dass im Experiment erst eine Induktionsphase nötig ist, bevor die Oszillation startet. Diese fehlt in der Simulation.

In den nachstehenden Abschnitten wurden nur die Graphen eingefügt, welche für das oszillierende Verhalten entscheidend sind. Zusätzliche Graphen werden auf der DVD im Anhang beigelegt.

5.2 Diskussion der Parameter aus 4.2

5.2.1 Auswirkungen von f auf den oszillierenden Graphen

Wie zuvor erwähnt, beschreibt f die Produktionsrate und die Konzentration der Bromid-Ionen. Der Parameter f ist somit entscheidend für den Mechanismus [9].

Anhand der Graphen 19, 20 und 21 erkennt man, dass das System Oszillationen zeigt, wenn f einen Wert im Bereich 0.25 - 1.25 annimmt. Sobald f kleiner 0.25 und größer 1.25 ist, erscheinen demnach keine Oszillationen. Mit Zunahme von f , nimmt die Anzahl an Perioden ab.

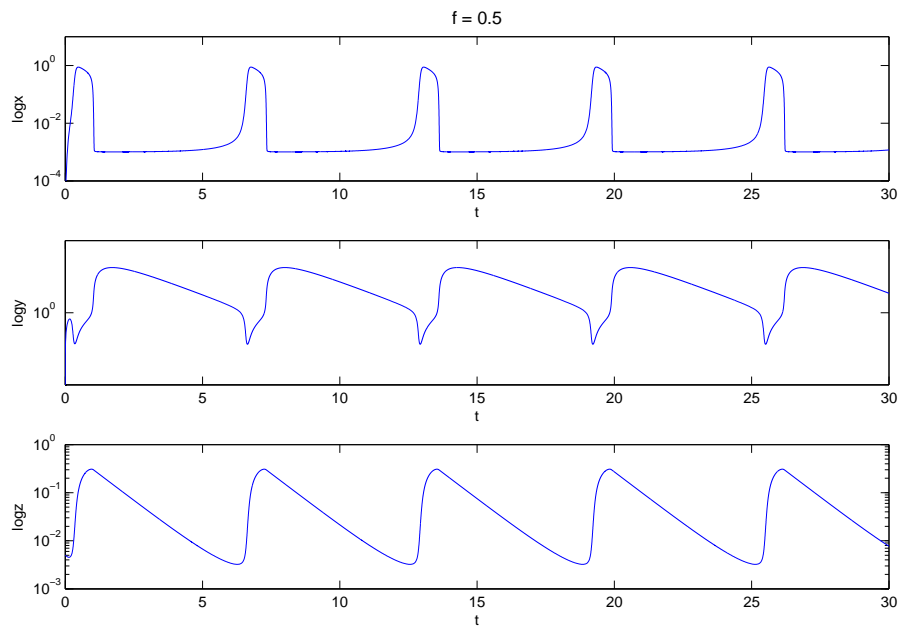


Abbildung 19: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $f = 0.5$

Falls f kleiner gleich 0.25 ist (siehe Abbildung 20), steigt die Konzentration von HBrO_2 anfangs stark an und bleibt dann relativ konstant, wie auch die Konzentration an Ce^{4+} . Außerdem erreicht die Konzentration von Br^- einen konstanten, eher niedrigen Wert. Da Ce^{4+} nicht reduziert wird und die Autokatalyse von HBrO_2 stattfindet, da dessen Konzentration hoch ist und zudem Bromid nicht nachgebildet wird, startet der Prozess C nicht.

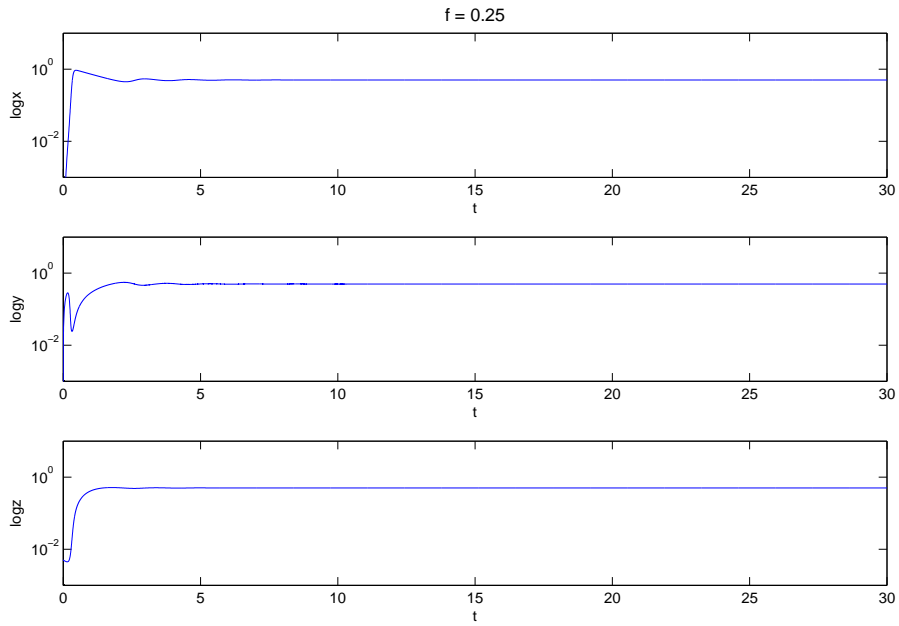


Abbildung 20: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $f = 0.25$

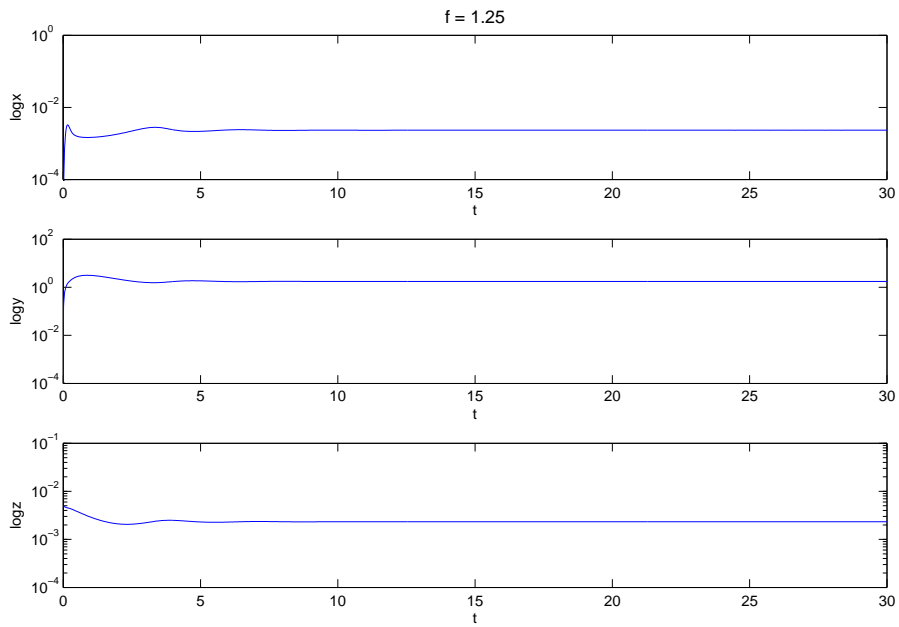


Abbildung 21: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $f = 1.25$

Ist f größer gleich 1.25, wie es in Abbildung 21 der Fall ist, so lässt sich Folgendes aus den Graphen erkennen. Die Konzentration an HBrO_2 pendelt sich bei einem sehr niedrigen Wert ein, genauso wie die Konzentration an Ce^{4+} . Dagegen hält die Konzentration an Br^- an einem mittleren Wert fest. Dies hat den Grund, dass der Mechanismus bei Prozess B hängen bleibt. Ce^{3+} wird nicht oxidiert und auch die Autokatalyse startet nicht.

5.2.2 Auswirkungen von q auf den oszillierenden Graphen

Falls der Parameter q einen Wert im Bereich von 0.0001 bis 0.01 annimmt (siehe Abbildung 22), oszilliert das System. Je größer q ist, desto mehr Perioden treten auf.

Ist q größer als 0.01, erscheinen erst sehr kleine Oszillationen, die später langsam verschwinden. Ist q kleiner als 0.0001 (siehe Abbildung 24) zeigt der Graph keine Oszillation.

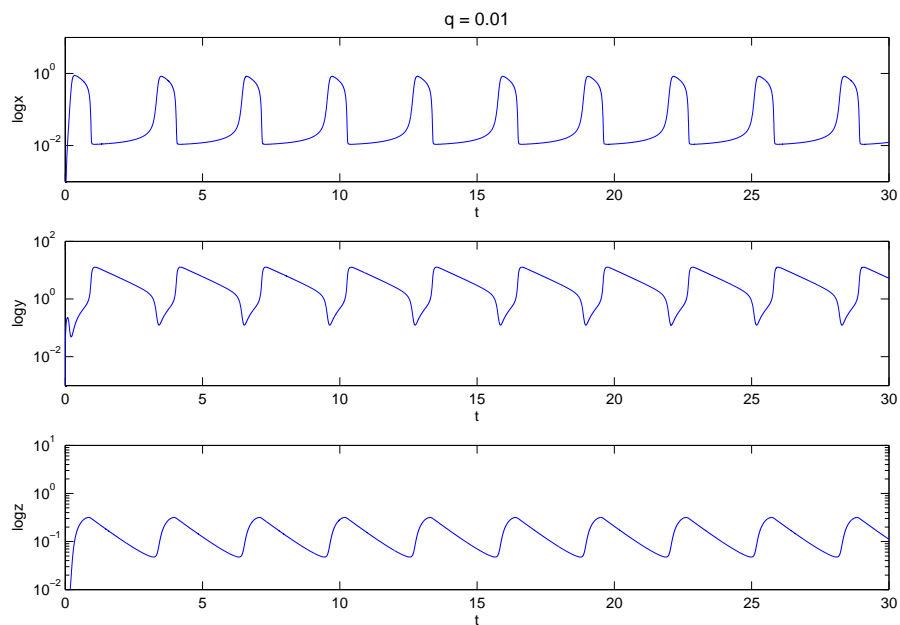


Abbildung 22: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $q = 0.01$

Falls q größer gleich 0.08 wird (siehe Abbildung 23), wächst die Konzentration von HBrO_2 auf einen hohen Wert an. Zudem ist die Konzentration an Ce^{4+} konstant hoch. Jedoch nimmt die Konzentration von Br^- einen eher niedrigeren Wert an. Daraus lässt sich schließen, dass Prozess C nicht startet. Denn Ce^{4+} wird nicht reduziert, Br^- wird nicht nachgebildet und HBrO_2 reagiert nach der Autokatalyse nicht weiter.

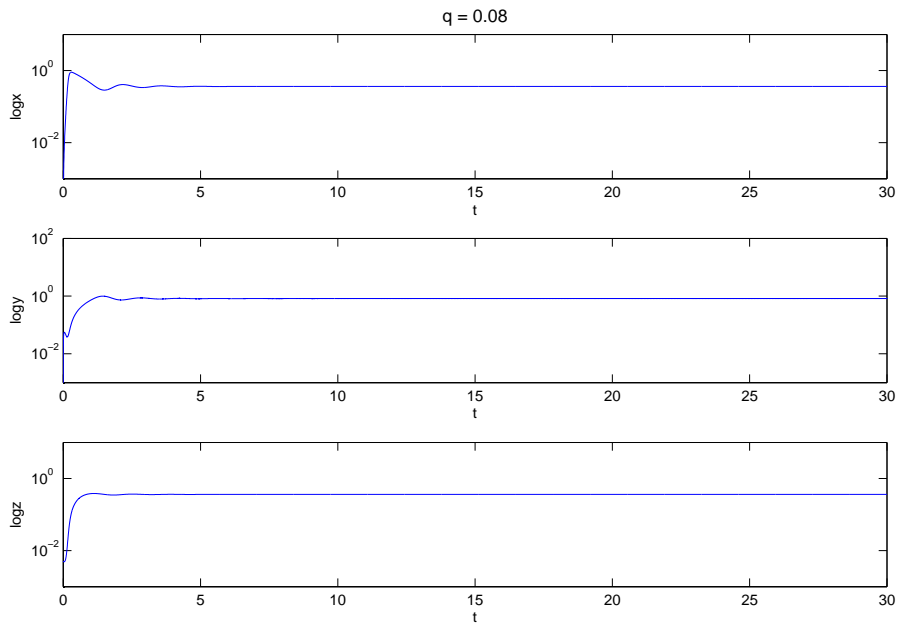


Abbildung 23: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $q = 0.08$

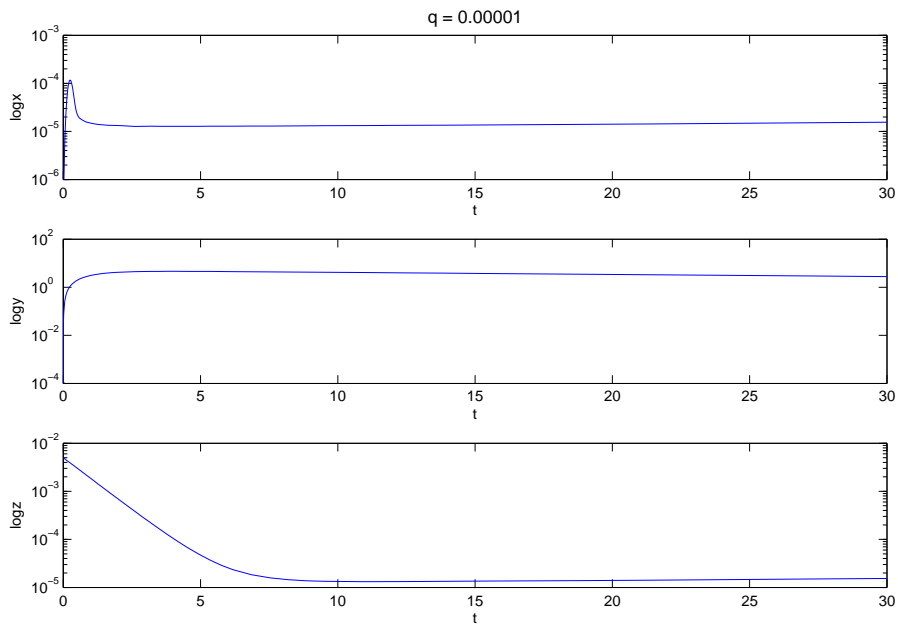


Abbildung 24: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $q = 0.00001$

Ist der Parameter q kleiner als 0.0001 festgelegt, wie beispielsweise in Abbildung 24, dann zeigt der Graph keine Oszillationen mehr. Der Konzentrationswert von HBrO_2 und von Ce^{4+} ist konstant niedrig. Im Gegensatz dazu bleibt die Konzentration von Br^- konstant hoch. Das heißt, der Mechanismus stoppt vor Prozess B, da sowohl die Autokatalyse als auch die Oxidation von Ce^{3+} nicht stattfinden.

Die Abbildung 24 wird mit dem Integrator ode15s numerisch integriert, da man bei der Integration mit dem Integrator ode45 Ungenauigkeiten feststellen konnte. Diese sind in Abbildung 25 gut erkennbar. Dagegen zeigt der Graph 24 bei der Integration mit dem Integrator ode15s diese Ungenauigkeiten nicht.

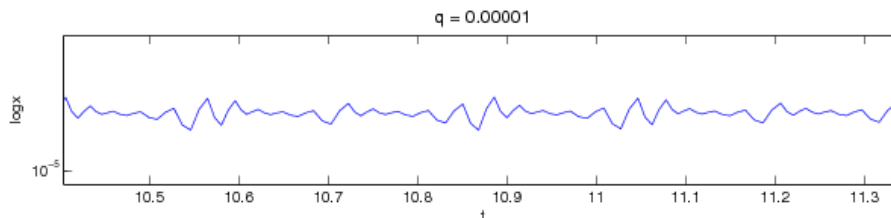


Abbildung 25: Ungenauigkeiten beim Lösen mit ode45 für $q = 0.00001$

5.2.3 Auswirkungen von ϵ auf den oszillierenden Graphen

Ist der Parameter ϵ kleiner als 1.0, wie beispielweise in der Abbildung 26, zeigt das System Oszillationen. Ist ϵ größer als 1.0 treten keine Oszillationen auf. Je kleiner ϵ wird, desto mehr Perioden tauchen auf.

Ist ϵ größer gleich 1.0 (siehe Abbildung 27), so erscheinen keine Oszillationen. Die Konzentrationen von HBrO_2 und Ce^{4+} nähern sich einen konstanten mittleren bis hohen Wert an, während die Br^- -Konzentration eher niedrig bleibt. Es wird demnach Ce^{4+} nicht reduziert und auch HBrO_2 reagiert nicht weiter. Zudem wird Br^- nicht zurückgebildet. Daraus lässt sich folgern, dass Prozess C nicht eintritt.

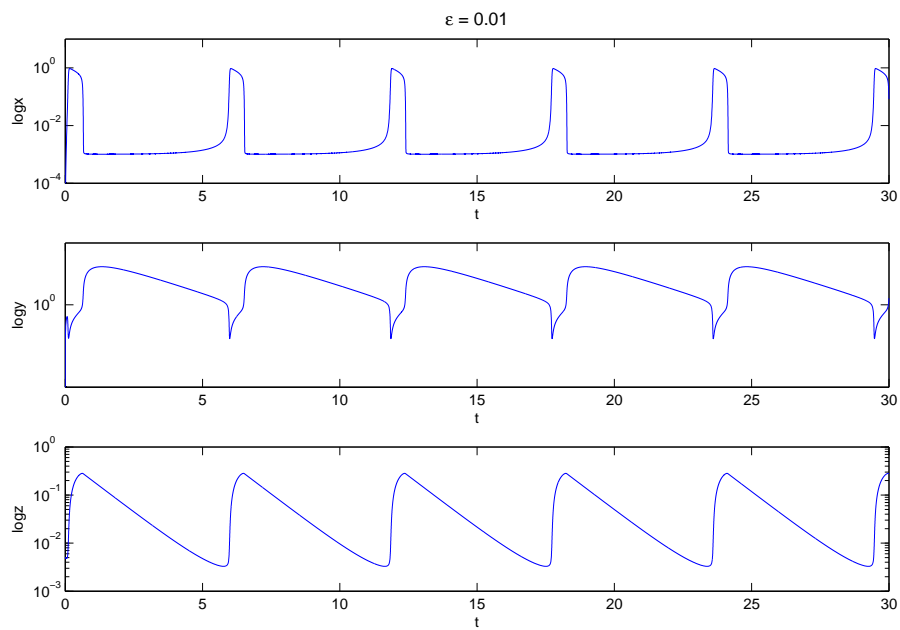


Abbildung 26: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $\epsilon = 0.01$

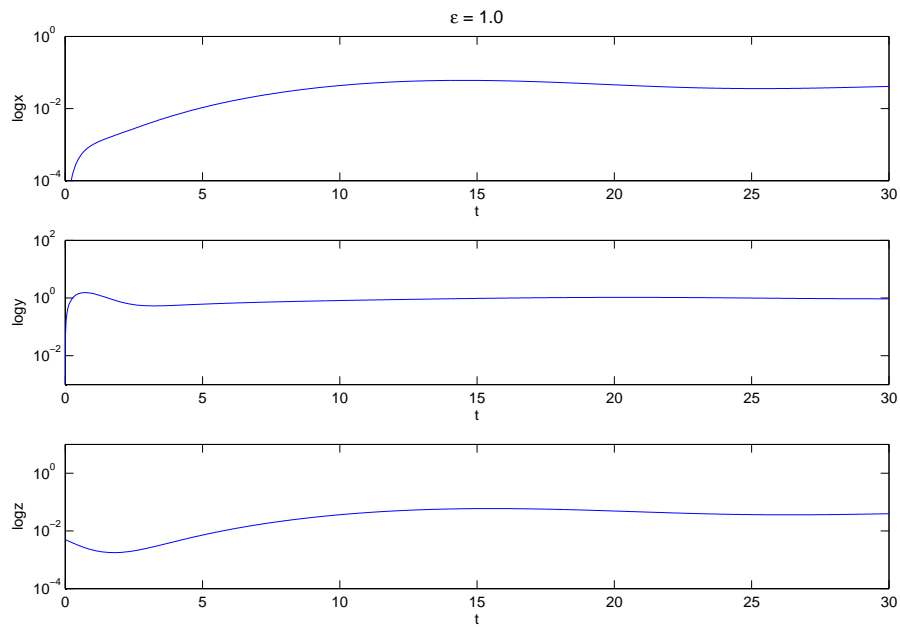


Abbildung 27: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $\epsilon = 1.0$

5.2.4 Auswirkungen von δ auf den oszillierenden Graphen

Ist δ größer gleich 0.1, treten keine Oszillationen auf (siehe Abbildung 28). Die Konzentration an HBrO_2 nähert sich einem niedrigen Wert an, genauso wie die Konzentration an Ce^{4+} . Dagegen steigt die Konzentration an Br^- deutlich an. Es findet also keine Autokatalyse statt und auch Ce^{4+} wird nicht durch die Oxidation von Ce^{3+} gebildet. Demnach bleibt die Reaktion vor Prozess B stecken.

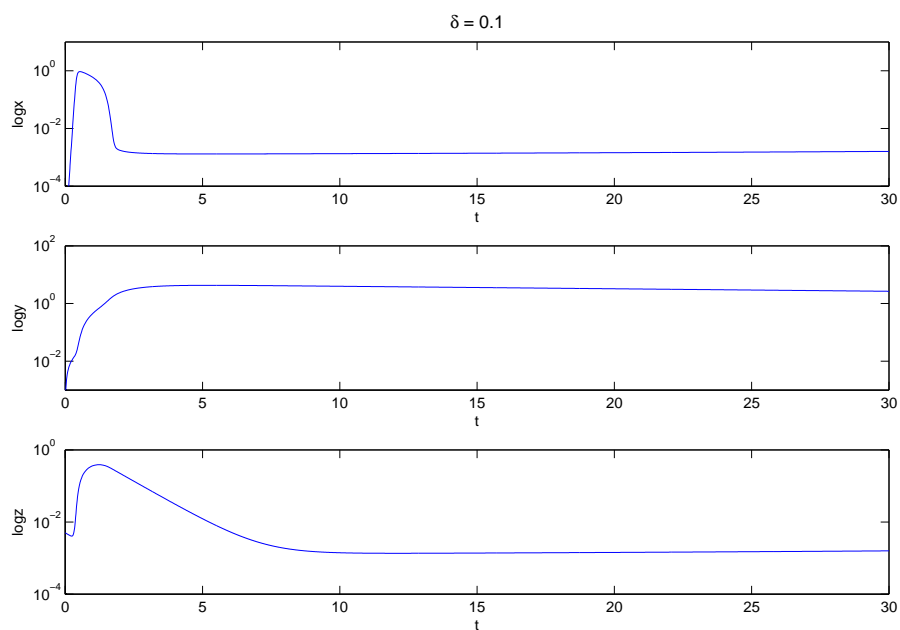


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $\delta = 0.1$

Sobald δ kleiner 0.1 wird, zeigt der Graph Oszillationen (siehe Abbildungen 29 und 30). Je kleiner δ wird, desto mehr Perioden treten auf. Allerdings gibt es unterhalb von 0.0001 kaum mehr Änderungen.

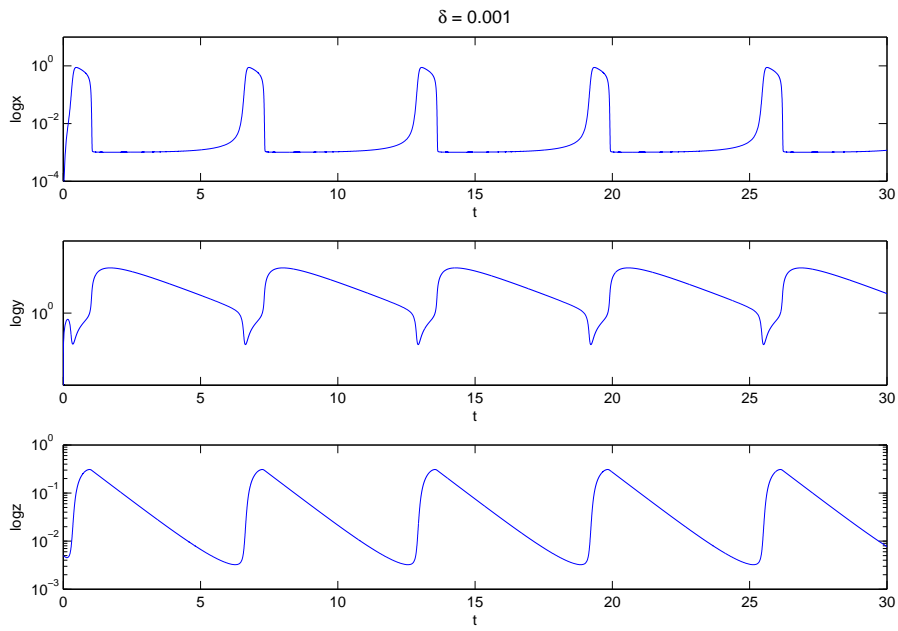


Abbildung 29: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $\delta = 0.001$

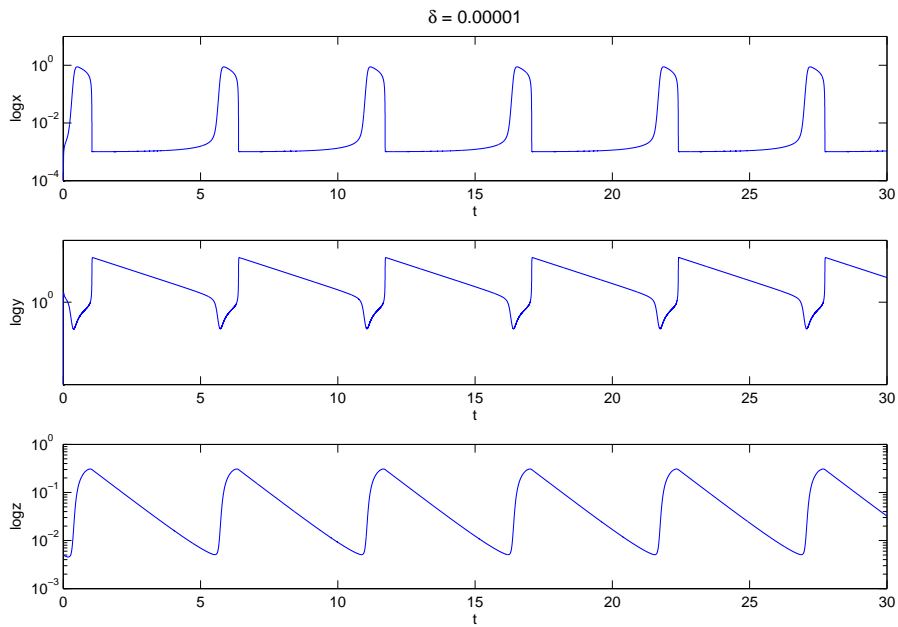


Abbildung 30: Zeitlicher Verlauf der logarithmierten Konzentrationen x , y und z mit $\delta = 0.00001$

6 Zusammenfassung und Ausblicke

Zu Beginn der Arbeit werden die chemischen Oszillationen eingeführt und erläutert. Diese lassen sich in heterogene Systeme und homogene Systeme einteilen, wobei in dieser vorliegenden Arbeit nur die Oszillationen in homogenen Systemen betrachtet wurden. In einem oszillierenden System zeigen die Konzentrationen der Zwischenprodukte periodische Schwankungen auf, während Edukte und Produkte nicht oszillieren. Für das Auftreten von Oszillationen müssen Voraussetzungen erfüllt sein. Zum einen muss das System weit vom Gleichgewicht entfernt sein, zum anderen muss eine nichtlineare Dynamik enthalten sein, wie beispielsweise eine Autokatalyse. Der Vorgang mit der Flasche veranschaulicht die notwendigen Voraussetzungen.

Im anschließenden Kapitel steht die Belousov-Zhabotinskii Reaktion im Mittelpunkt. Zuerst wird die für seinen Entdecker nicht so glückliche Vorgeschichte erklärt. Darauf folgend werden die durchgeführten Experimente vorgestellt und näher erläutert. Der nächste Abschnitt gehört dem Reaktionsmechanismus der Belousov-Zhabotinskii Reaktion. Daran kann man gut die Oszillation nachvollziehen. Anschließend geht das Thema über in die mathematische Betrachtung der Reaktion. Nach einem Überblick über die Reaktionskinetik wird das mathematische Modell Oregonator eingeführt. Weiter werden die Differentialgleichungen hergeleitet, welche die Reaktion beschreiben.

Im zweiten Teil der Arbeit werden die Parameter, welche in den Differentialgleichungen vorkommen, genauer studiert. Mit Hilfe von Matlab werden Graphen für verschiedenste Parameterwerte erstellt und dadurch die Auswirkungen der Parameter auf das oszillierende Verhalten diskutiert.

Es lassen sich folgende Ergebnisse für das Auftreten von Oszillationen zusammenfassen:

Tabelle 5: Ergebnisse der Diskussion auf das oszillierende Verhalten der Parameter

Parameter	Oszillation
f	0.25 - 1.25
q	0.0001 - 0.01
ϵ	< 1.0
δ	< 0.1

Wie zu Beginn berichtet, dienen oszillierende chemische Reaktionen als Modell für andere Systeme, welche sich fern vom Gleichgewicht befinden und eine nichtlineare Dynamik aufweisen. Diese Systeme stehen in Beziehung zur "Selbstorganisation". Beispiele sind hier nicht nur wie in der Einleitung beschrieben der Herzschlag und die "innere Uhr", sondern auch Wachstum und

zyklische Prozesse jeglicher Art. Auch die Musterbildung, wie beispielsweise die Muster auf Muschelschalen, gehört zu diesen Systemen.

Ein weiteres bekanntes Beispiel neben der Belousov-Zhabotinskii Reaktion ist das Lotka-Volterra-Gleichungssystem, welches ein oszillierendes Verhalten für die Population von Räuber und Beute beschreibt. Dies ist ein System aus zwei gekoppelten, nichtlinearen Differentialgleichungen.

Über diese Arbeit hinaus könnten mit den Differentialgleichungen, welche in dieser Arbeit hergeleitet wurden, noch weitere mathematische Untersuchungen durchgeführt werden, wie beispielsweise die Gleichgewichte auf Stabilität zu überprüfen.

Abschließend will ich nochmals die sehr interessante und bemerkenswerte Verknüpfung zwischen der Chemie der oszillierenden Reaktionen und der Mathematik mit den nichtlinearen Differentialgleichungen hervorheben. Auf diese Weise habe ich perfekt eine Verbindung zwischen Experiment und Mathematik herstellen können.

B Übersicht über die chemischen Stoffe

Br^-	Bromid-Ion
BrO_3^-	Bromat-Ion
H^+	Wasserstoff Kation
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	Malonsäure
$\text{BrCH}(\text{COOH})_2$	Brommalonsäure
H_2O	Wasser
HBrO_2	Bromige Säure
Ce^{3+}	Cer(III)-Ion
Ce^{4+}	Cer(IV)-Ion
HOBr	Hypobromige Säure
CO_2	Kohlenstoffdioxid

C Inhaltsverzeichnis der DVD

1. Experimente
 - 1.1. Demonstration der zeitlichen Oszillation der Belousov-Zhabotinskii Reaktion
 - 1.1.1. Fotos
 - Foto 1 - Foto 8
 - 1.1.2. Videos
 - Video 1 - Video 2
 - 1.2. Demonstration der Belousov-Zhabotinskii Reaktion mit Ferroin
 - 1.2.1. Fotos
 - Foto 9 - Foto 18
 - 1.2.2. Videos
 - Video 3 - Video 5
 - 1.3. Demonstration zeitlicher Oszillationen und wandernder Wellen nach Busse
 - 1.3.1. Fotos
 - Foto 19 - Foto 22
 - 1.3.2. Videos
 - Video 6 - Video 8
 - 1.4. Demonstration von Trigger-Wellen mit dem Belousov-Zhabotinskii Reagenz nach Winfree
 - 1.4.1. Fotos
 - Foto 23 - Foto 29
 - 1.4.2. Videos
 - Video 9 - Video 10
2. Matlab - zusätzliche Graphen
 - 2.1. Parameter f
 - $f=0.3$ $f=0.4$ $f=0.75$ $f=1.0$ $f=1.1$
 - 2.2. Parameter q
 - $q=0.0001$ $q=0.001$ $q=0.07$ $q=0.5$ $q=0.7$
 - 2.3. Parameter δ
 - $\delta=0.0001$ $\delta=0.01$ $\delta=1.0$
 - 2.4. Parameter ϵ
 - $\epsilon=0.1$ $\epsilon=0.15$ $\epsilon=0.5$ $\epsilon=0.8$ $\epsilon=5.0$

Literatur

- [1] H. Brandl. *Oszillierende chemische Reaktionen und Strukturbildungsprozesse*. Aulis Verlag Deubner & Co KG Köln, 1987.
- [2] R. J. Field. *Das Experiment: Eine oszillierende Reaktion*. In: *Chemie in unserer Zeit*, pages 171–176, 1973.
- [3] U. F. Franck. *Chemische Oszillationen*. In: *Angewante Chemie*, 1978.
- [4] J. D. Murray. *Mathematical Biology: I. An Introduction, Third Edition*. Springer-Verlag, 2002.
- [5] K.-H. Näser. *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1983.
- [6] R. J. Field; F. W. Schneider. *Oszillierende chemische Reaktionen und nichtlineare Dynamik*. In: *Chemie in unserer Zeit*, pages 17–29, 1988.
- [7] J. J. Tyson. *The Belousov-Zhabotinskii Reaction*. Springer-Verlag, 1976.
- [8] A. T. Winfree. *The Prehistory of the Belousov-Zhabotinsky Oscillator*. In: *Journal of Chemical Education*, 1984.
- [9] J. Ren; J. Gao; W. Yang. *Computational simulation of Belousov-Zhabotinskii oscillating chemical reaction*. Springer-Verlag, 2008.
- [10] J. W. Prüss; R. Schnaubelt; R. Zacher. *Mathematische Modelle in der Biologie, Deterministische homogene Systeme*. Birkhäuser Verlag AG, 2008.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig und unter ausschließlicher Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben.

Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.

Bayreuth, den 25. September 2013

Annabelle Weinmüller