

Biophysikpraktikum

Versuch:

Strukturbildung in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

I Ziel des Versuches:

Die Fähigkeit von Nichtgleichgewichtssystemen zur räumlich-zeitlichen Musterbildung wird mit Hilfe eines chemischen Systemes gezeigt, der Belousov-Zhabotinsky (BZ) Reaktion. Es werden die allgemeinen Prinzipien von Selbstorganisation vermittelt und die Bedeutung der autokatalytischen Spezies für die Propagation von Reaktions-Diffusionswellen anhand einfacher Experimente erarbeitet.

II Aufgabenstellung

Die Geschwindigkeit von Reaktions-Diffusionswellen in der BZ-Reaktion ist proportional der Konzentration von H^+ und BrO_3^- : $v = a + b([H^+][BrO_3^-])^{0.5}$. Bestimmen sie die Parameter a und b anhand der Messung von Wellengeschwindigkeiten in der BZ-Reaktion. Variieren Sie hierzu die H_2SO_4 -Konzentration und messen Sie die Geschwindigkeit von Triggerwellen in den verschiedenen Ansätzen. Tragen Sie die Wellengeschwindigkeit als Funktion von $([H^+][BrO_3^-])^{0.5}$ auf und bestimmen Sie aus der Steigung der Geraden die Parameter a und b. Anschließend soll die Konzentration einer unbekanntes Natriumbromat-Lösung anhand der Wellengeschwindigkeit von Triggerwellen ermittelt werden.

III Literatur

- [1] Nichtlineare Dynamik in der Chemie. Schneider, W. und Münster, A. F. (Hrsg.) 1996, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- [2] Biophysik. Breckow, J. und Greiner, R. (Hrsg.) 1994, Walter de Gruyter, Berlin.
- [3] Müller, S. C. und Parisi, J.: Strukturbildung in dissipativen kontinuierlichen Systemen. Phys. Bl., (1998) **6**, 513-517.

IV Notwendige Vorkenntnisse

Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik, Arbeiten mit chemischen Lösungen.

V Grundlagen des Versuches

A Notwendige Systemeigenschaften für Selbstorganisation

Selbstorganisation bezeichnet ein Phänomen, das durch spontane räumlich-zeitliche Musterbildung in ursprünglich homogenen Systemen charakterisiert ist. Diese Art der Musterbildung äußert sich in Form von wandernden Konzentrationswellen mit kreis- oder spiralförmigem Aussehen (dynamische Muster) oder stationären Strukturen mit punkt- und streifenförmigen Mustern. Grundvoraussetzung hierfür ist, dass sich das System fernab von seinem thermodynamischen Gleichgewicht befindet und ein nichtlineares Reaktionsverhalten aufweist.

Aus der Bedingung des thermodynamischen Nichtgleichgewichtes folgt, dass die Strukturen nur unter ständiger Zufuhr und Verbrauch von Energie aufrechterhalten werden können - das System muss also thermodynamisch offen sein und ständig Materie und Energie mit seiner Umwelt austauschen. Eine weitere notwendige Voraussetzung für das Auftreten von Selbstorganisation, ist das Vorhandensein von nichtlinearen Reaktions-thermen, die Oszillationen in den Zwischenprodukten verursachen können. Der nichtlineare Reaktions-therm beschreibt häufig eine autokatalytische Reaktion, die durch zeitverzögerte Rückkopplung mit einem Aktivator und Inhibitor gesteuert wird. Im Gegensatz dazu erreichen die Zwischenprodukte in „normalen“ chemischen Reaktionen quasi-stationäre Konzentrationen, die nahezu konstant bleiben (siehe Abbildung 1).

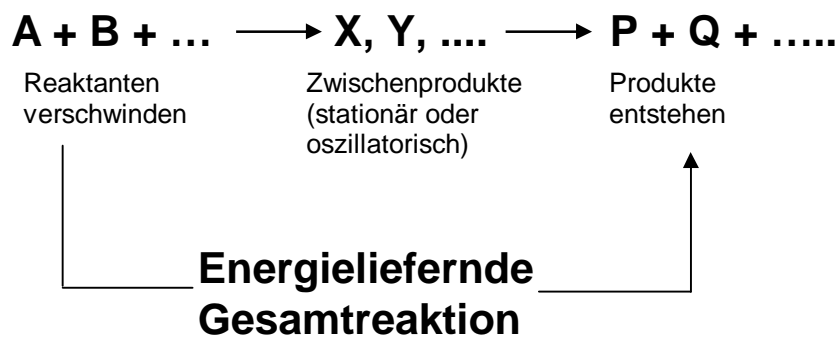
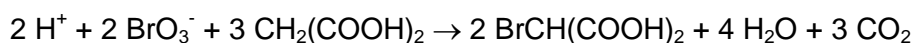


Abbildung 1: Schema einer chemischen Reaktion

B Die Belousov-Zhabotinsky Reaktion

Diese Reaktion ist ein klassisches Modell für die Untersuchung von oszillierenden Reaktionen und Selbstorganisation. Es handelt sich um ein chemisches System, in dem Malonsäure durch Bromationen in einer schwefelsauren Lösung zu Brommalonsäure oxidiert wird. Als Katalysatoren dienen Metallionen oder Metallionenkomplexe (Redoxkatalysatoren), die in zwei verschiedenen Oxidationszuständen vorliegen können. Bekannte Beispiele sind die Redoxpaare Ce(III)/Ce(IV), Mn(II)/Mn(III) und $\text{Fe(phen)}_3^{2+}/\text{Fe(phen)}_3^{3+}$. Fe(phen)_3 bezeichnet einen Eisenkomplex mit dem Liganden ortho-Phenanthrolin. Die treibende Kraft für diese Reaktion ist die Oxidation der organischen Säure durch Bromationen. Die Gesamtreaktion ist durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Die BZ-Reaktion enthält einen autokatalytischen Reaktionsschritt, der durch Aktivator/Inhibitor Wechselwirkung gesteuert wird. Demzufolge treten in dieser Reaktion Oszillationen in den Zwischenprodukten auf, vorausgesetzt das System befindet sich weit genug

entfernt von seinem thermodynamischen Gleichgewicht. Abbildung 2 zeigt exemplarisch Oszillationen des Redoxpotentials ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$) und von Bromid in der BZ-Reaktion.

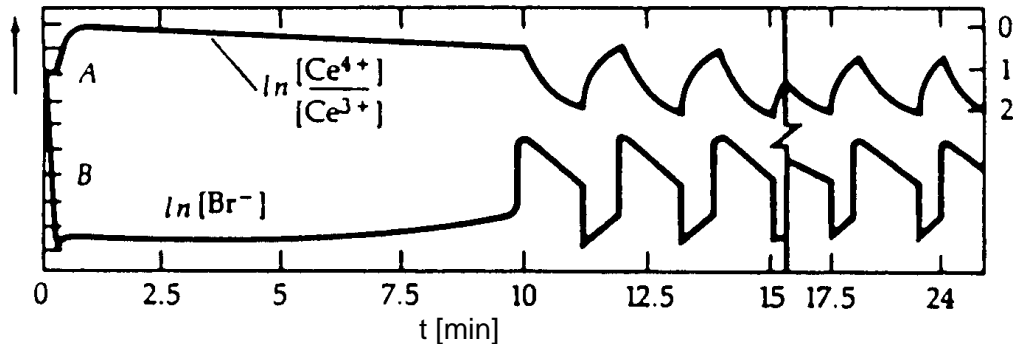


Abbildung 2: Oszillationen von Cerium und Bromid in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

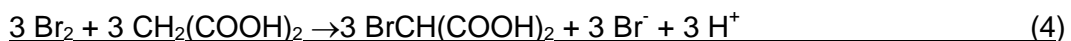
C Mechanismus der Belousov-Zhabotinsky Reaktion

Ein allgemein akzeptiertes Modell zur Beschreibung der wesentlichen Prozesse in der BZ-Reaktion ist der sogenannte FKN-Mechanismus, der von den Autoren Field, Körös und Noyes entwickelt wurde. Es werden zwei Gruppen von unabhängigen Reaktionen betrachtet: In Prozess A die nichtradikalischen und in Prozess B die radikalischen Reaktionen. Beide Prozesse werden durch Prozess C miteinander gekoppelt, der zwischen den beiden Prozessen A und B hin- und herschaltet.

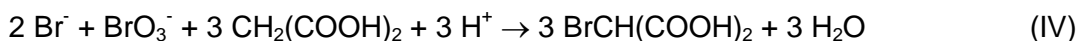
Prozess A wird durch 4 Reaktionen beschrieben:



Gesamtreaktion von (1)-(3):



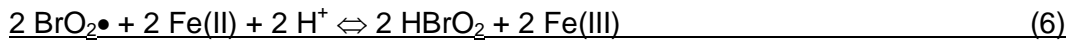
Gesamtreaktion von (III) und (4):



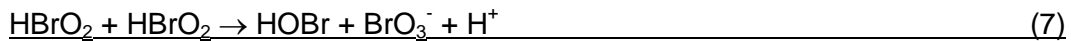
Aus der Gleichung für die Gesamtreaktion (IV) wird ersichtlich, dass in Prozess A Bromid verbraucht wird und Brommalonsäure ($\text{BrCH}(\text{COOH})_2$) gebildet wird.

In Reaktion (1) wird HBrO_2 (bromige Säure) gebildet und in Reaktion (2) durch Bromid wieder verbraucht. Dadurch stellt sich eine sehr niedrige, quasi-stationäre Konzentration von HBrO_2 ein. Da während des Prozesses A Bromid verbraucht wird, stellt sich nach einiger Zeit auch eine niedrige Konzentration von Bromid ein, so dass nun Bromat mit

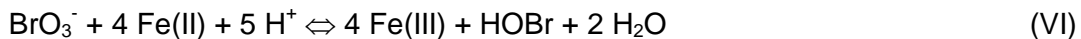
Bromid um die Reaktion mit HBrO_2 konkurrieren kann. Dies geschieht in der ersten Reaktion von Prozess B (Reaktion 5):



Gesamtreaktion von (5) und (6):



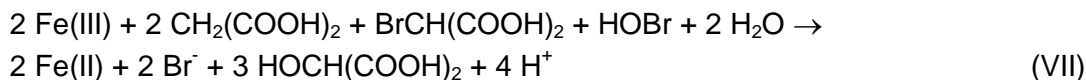
Gesamtreaktion von 2x(V) und (7):



Für das Umschalten von Prozess A nach Prozess B übernimmt also die Bromidkonzentration eine wichtige Rolle. Bei hohen Konzentrationen von Bromid läuft hauptsächlich Prozess A ab. Im Verlauf von Prozess A wird aber Bromid verbraucht, so dass nun Prozess B dominiert, der bei niedrigen Konzentrationen von Bromid abläuft.

Die Reaktionen (5) und (6) sind autokatalytisch für HBrO_2 (Gesamtreaktion V). Aus einem Molekül HBrO_2 entstehen zwei neue Moleküle, so dass die Konzentration exponentiell ansteigt bis eine neue quasi-stationäre Konzentration von HBrO_2 erreicht wird. Gleichzeitig wird in Reaktion (6) der Redoxkatalysator oxidiert.

Prozess A geht also wegen des Verbrauchs von Bromid zwangsläufig in Prozess B über. Das Zurückschalten von Prozess B nach Prozess A wird durch den Prozess C vermittelt. Die einzelnen Reaktionen von Prozess C sind allerdings noch nicht genau genug verstanden. Es sei hier nur die Gesamtreaktion von Prozess C dargestellt:



Kernelement von Prozess C ist die Bildung von Bromid unter Verbrauch des oxidierten Redoxkatalysators und HOBr (hypobromige Säure), den beiden Hauptprodukten von Prozess B. Der Redoxkatalysator geht wieder in die reduzierte Form über, so dass er erneut für Reaktion (6) in Prozess B zur Verfügung steht. Da aber durch Prozess C auch die Bromidkonzentration wieder ansteigt, dominiert jetzt Prozess A. Prozess C übernimmt also zwei wesentliche Aufgaben: die Regeneration des Redoxkatalysators (Reduktion) und das Umschalten von Prozess B zu Prozess A durch Bildung von Bromid. Damit ist die Reaktion wieder am Ausgangspunkt und es kann ein neuer Zyklus starten (Abbildung 3).

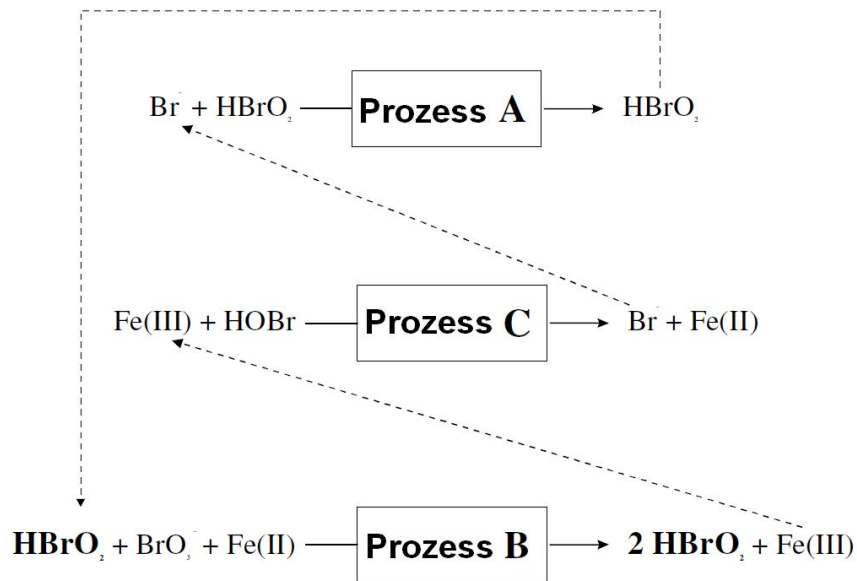
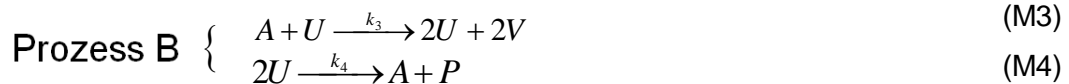


Abbildung 3: Schematische Darstellung der wesentlichen Elemente der BZ-Reaktion und deren Kopplung miteinander

C Ein reduziertes Modell der BZ-Reaktion

Der FKN-Mechanismus kann mit Hilfe von Differentialgleichungen für die verschiedenen Reaktions-Spezies beschrieben werden und ist damit einer mathematischen Analyse zugänglich. Allerdings sind so viele verschiedene Reaktanten und Reaktionen zu berücksichtigen, dass das resultierende Differentialgleichungssystem zu komplex wäre. Da die BZ-Reaktion im wesentlichen durch die autokatalytische Reaktion gesteuert wird, kann die Reaktionsdynamik, zumindest qualitativ, auch mit einem reduzierten Modell beschrieben werden. Ein solches reduziertes Modell stellt der sogenannte Oregonator dar. Er besteht aus 5 Reaktionsgleichungen:



mit:

$A = \text{BrO}_3^-$, $P = \text{HOBr}$, $U = \text{HBrO}_2$, $V = \text{Fe(III)}$, $W = \text{Br}^-$, $B = \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + \text{CH}_2(\text{COOH})_2$, $h =$ stöchiometrischer Faktor und $k_i =$ Ratenkonstanten.

Sämtliche Reaktionsschritte im Oregonator sind irreversibel. M1 und M2 entsprechen den Reaktionen (1) und (3), M3 und M4 den Reaktionen (V) und (7) sowie M5 dem Prozess C des FKN-Modelles. Der stöchiometrische Faktor h in M5 wird für Skalierungszwecke benötigt, da nicht alle Reaktionen von Prozess C bekannt sind. Die Ratenkonstanten k_i leiten sich aus den Reaktionsgleichungen des FKN-Modelles ab.

Zur Beschreibung des Oregonators könnten sechs Differentialgleichungen verwendet werden, entsprechend den sechs Reaktanten. Allerdings kann die Annahme gemacht werden, dass die Ausgangsprodukte A (Bromat) und B (Malonsäure) konstant bleiben. P (HOBr) wird als Endprodukt betrachtet. Damit verbleiben nur noch die Variablen U, V und W, die ja auch das Umschalten zwischen den Prozessen A, B und C maßgeblich beeinflussen (siehe Abb. 3). Die zeitlichen Änderungen dieser Variablen können mit folgenden Differentialgleichungen beschrieben werden:

$$\frac{dU}{dt} = k_1AW - k_2UW + k_3AU - 2k_4U^2 \quad (\text{M6})$$

$$\frac{dW}{dt} = -k_1AW - k_2UW + hk_5BV \quad (\text{M7})$$

$$\frac{dV}{dt} = 2k_3AU - k_5BV \quad (\text{M8})$$

Durch Einführen geeigneter Skalierungsfaktoren für die Variablen U, V, W und für t können diese Gleichungen dimensionslos gemacht werden, um numerische Simulationen zu vereinfachen. Es werden folgende Skalierungsfaktoren definiert: $u = \alpha U$, $v = \gamma V$, $w = \beta W$ und $t = \delta T$, so dass die Gleichungen M6 bis M8 folgende Form annehmen:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\alpha}{\delta} \left(k_1A \frac{w}{\beta} - k_2 \frac{uw}{\alpha\beta} + k_3A \frac{u}{\alpha} - 2k_4 \frac{u^2}{\alpha^2} \right) \quad (\text{M9})$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\beta}{\delta} \left(-k_1A \frac{w}{\beta} - k_2 \frac{uw}{\alpha\beta} + hk_5B \frac{v}{\gamma} \right) \quad (\text{M10})$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\gamma}{\delta} \left(2k_3A \frac{u}{\alpha} - k_5B \frac{v}{\gamma} \right) \quad (\text{M11})$$

mit:

$\alpha = \frac{2k_4}{k_3A}$, $\beta = \frac{k_2}{k_3A}$, $\gamma = \frac{k_4k_5B}{(k_3A)^2}$, $\delta = k_5B$ und den weiteren Skalierungsfaktoren $\varepsilon = \frac{k_5B}{k_3A}$,
 $\varepsilon' = \frac{2k_4k_5B}{k_2k_3A}$, $q = \frac{2k_1k_4}{k_2k_3}$ und $\hat{f} = 2h$ ergibt sich das folgende dimensionslose Gleichungssystem:

$$\varepsilon \frac{du}{dt} = qw - uw + u - u^2 \quad (\text{M12})$$

$$\varepsilon' \frac{dw}{dt} = -qv - uw + \hat{f}v \quad (\text{M13})$$

$$\frac{dv}{dt} = u - v \quad (\text{M14})$$

Bromid (w) ist die Variable, die sich mit der schnellsten Zeitkonstante, relativ zu HBrO_2 (u) und Fe(III) (v), ändert (siehe auch Abb. 2). Dies wird auch durch die Skalierungsfaktoren ε und ε' wiedergegeben ($1 \gg \varepsilon > \varepsilon'$). Im Vergleich zu u und v , erreicht die Bromidkonzentration also ein quasi-stationäres Gleichgewicht, so dass die Bedingung $\frac{dw}{dt} = 0$ näherungsweise als gegeben betrachtet werden kann. Damit lässt sich Gleichung M13 nach w auflösen und in die Gleichung M12 einsetzen. Es resultiert ein 2-Variablen System mit folgenden Gleichungen:

$$\varepsilon \frac{du}{dt} = u - u^2 - \hat{f}v \frac{u - q}{u + q} = f(u, v) \quad (\text{M15})$$

$$\frac{dv}{dt} = u - v = g(u, v) \quad (\text{M16})$$

Mit Hilfe des Oregonators lässt sich die Reaktionsdynamik der BZ-Reaktion analysieren. Von besonderem Interesse ist dabei die Stabilität des Systems. Wenn man die linke Seite der Gleichungen M15 und M16 gleich Null setzt, erhält man die sogenannten Nullklinen ($f(u, v) = 0$ und $g(u, v) = 0$). Durch Auftragen der Variablen v gegen u im sogenannten Phasenraumdiagramm, ergibt sich der stationäre Zustand des Systemes aus dem Schnittpunkt der beiden Nullklinen (Abbildung 4). Die Lage des Schnittpunktes gibt an, ob es sich um ein stabiles, erregbares oder instabiles (oszillatorisches) System handelt. Der mittlere Ast der f -Nullkline (positive Steigung) ist instabil, so dass eine kleine Störung das System auf eine Umlaufbahn bringt, die durch die f - und g -Nullklinen begrenzt ist. Man nennt diese Umlaufbahn auch Grenzyklus oder limit cycle.

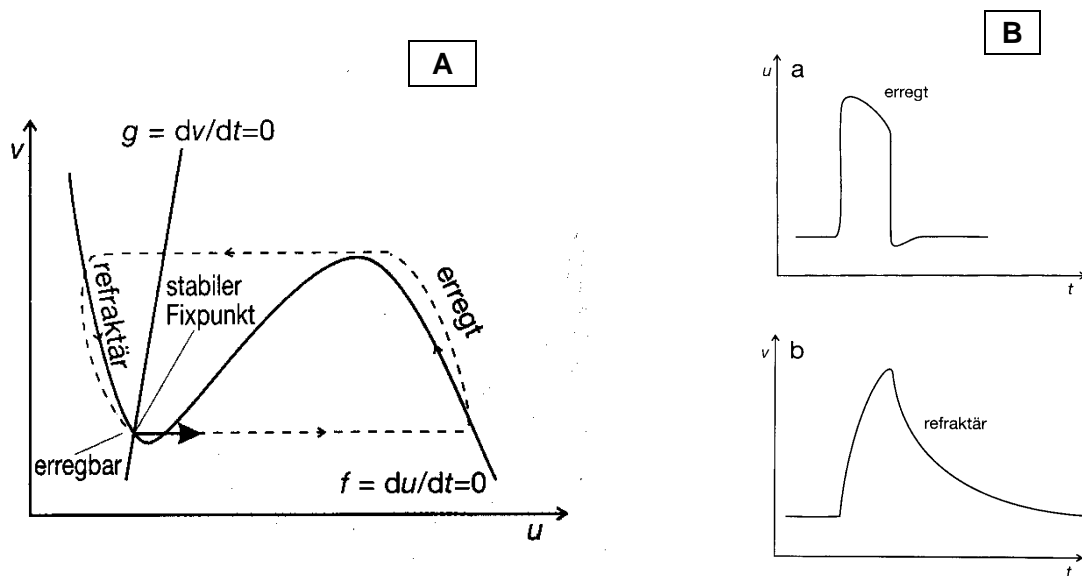


Abbildung 4: Phasenraumdiagramm und Konzentrationsprofil der BZ-Reaktion

A: Aktivator- und Inhibitor-Nullklinien der BZ-Reaktion. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf des Grenzzyklus.

B: Konzentrationsprofil von Aktivator (a) und Inhibitor (b) während zeitlicher Oszillationen.

Befindet sich der Schnittpunkt auf dem linken Ast der f-Nullkline, kann er entweder stabil sein, d. h. eine Störung wird immer wieder ausgeglichen und das System kehrt sofort zu seinem Ursprungszustand zurück oder erregbar, d. h. eine überschwellige Störung treibt das System auf den Grenzzyklus, wo es nach einem Durchgang wieder in dem stationären Zustand verharrt (Abbildung 4A). Dabei nehmen die Aktivator- und Inhibitorkonzentrationen charakteristische Profile an (Abbildung 4B).

Während sich das System auf dem Grenzzyklus befindet, kann es nicht erneut erregt werden. Dies ist erst möglich, wenn es sich wieder im stationären Zustand (Ausgangszustand) befindet. Erregbare Systeme sind also durch drei verschiedene Zustände charakterisiert: den erregbaren, den erregten und den refraktären Zustand (nicht erregbar). Da der Oregonator im wesentlichen die autokatalytische Reaktion beschreibt, sind diese drei Zustände analog dem Ruhezustand dieser Reaktion (erregbar), der autokatalytischen Produktion von Aktivator (erregt) und der Produktion und anschließendem Abbau von Inhibitor (refraktär).

In erregbaren Systemen kann es zur Ausbildung von kreis- oder spiralförmigen Erregungswellen kommen, wenn die überschwellige Störung nur lokal auftritt. In diesem Fall breitet sich vom Ort der Störung eine kreisförmige Konzentrationswelle aus, deren Front durch hohe Aktivatorkonzentrationen und deren Rückfront durch hohe Inhibitorkonzentrationen gekennzeichnet ist. Die Wellenausbreitung geschieht durch Reaktions-Diffusionskopplung.

Entsprechend diesem Mechanismus werden die Modelle zur Beschreibung von BZ-Wellen um einen Transportterm erweitert:

$$\frac{du}{dt} = D_u \Delta u + \frac{1}{\varepsilon} f(u, v)$$

$$\frac{dv}{dt} = D_v \Delta v + g(u, v)$$

mit $D_{u,v}$ = Diffusionskoeffizienten der Spezies u und v und Δ = Laplace-Operator.

VI Versuchsdurchführung

Achtung! Im Versuch wird mit Schwefelsäure gearbeitet. Es sind Handschuhe zu tragen! Außerdem wird das Tragen eines Kittels empfohlen.

I Benötigte Lösungen und Geräte:

Natriumbromat	1M
Natriumbromid	1M
Malonsäure	1M
Schwefelsäure	5M
Ferroin	0,025M
Destilliertes Wasser	

Glaspetrischale mit Deckel
 Becherglas
 Automatische Pipetten
 Silberdraht
 Millimeterpapier
 Lupe mit Stativ
 Stoppuhr

Versuchserie 1:

Die Versuchsansätze enthalten folgende Substanzen in konstanter Konzentration:

Natriumbromat	0,340 M
Natriumbromid	0,048 M
Malonsäure	0,095 M
Ferroin	0,0035 M

außerdem noch in variablen Konzentrationen:

Schwefelsäure 0,149 M - 0,414 M

Die Schwefelsäure soll so variiert werden, dass $([H^+][BrO_3^-])^{0,5}$ die Werte 0,225; 0,275; 0,325 und 0,375 annimmt.

Pipettieren Sie in ein Becherglas (**UNTER DEM ABZUG!**):

1,358 ml Natriumbromat
 0,191 ml Natriumbromid
 0,371 ml Malonsäure
 X ml Schwefelsäure
 Y ml dest. Wasser

Volumen: 3,44 ml

11

X entspricht dem Volumen um die gewünschte Konzentration der Schwefelsäure (0,149-0,414 M) einzustellen.

$X = 0,8 \cdot \text{gewünschte Konzentration}$

Y entspricht dem benötigten Volumen Wasser um das Volumen des Reaktionsansatzes auf 3,44 ml aufzufüllen:

$Y = 1,52 - X$

Zu Beginn ist die Lösung braun (Bromverbindungen). Während dieser Phase findet eine Bromierung der Malonsäure zu Brommalonsäure statt, die zur Freisetzung von Bromdämpfen führt (GIFTIG; NUR UNTER DEM ABZUG ARBEITEN!). Nach ca. 5 Minuten ist der Bromierungsprozess abgeschlossen und die Lösung wird wieder klar.

Jetzt werden 0,56 ml des Katalysators Ferroin zugegeben. Damit beträgt das Endvolumen der Lösung 4 ml.

Plazieren Sie eine Millimeter-Folie (Millimeterpapier kopiert auf Folie) unter eine Petrischale und gießen Sie die BZ-Lösung in die Petrischale. Die Lösung hat eine dunkelrote Farbe. Tauchen Sie den Silberdraht in die Lösung. Dadurch wird lokal die Bromidkonzentration verringert (es fällt Silberbromid aus), so dass an diesem Ort die autokatalytische Reaktion startet. Dies lässt sich durch den Farbumschlag des Katalysators Ferroin von dunkelrot (reduziert) nach hellblau (oxidiert) beobachten. Die Reaktion breitet sich in Form einer kreisförmigen Reaktions-Diffusionswelle aus.

Messen Sie die Geschwindigkeit dieser Welle mit Hilfe der Millimeterfolie und einer Stoppuhr. Benutzen Sie eine Lupe zur Beobachtung der Welle.

A Ermittlung des Zeitbereiches konstanter Wellengeschwindigkeit

Für die Bestimmung der Parameter a und b, muss die Reaktionsgeschwindigkeit während der Messung konstant bleiben. Bestimmen Sie, bis zu welchem Zeitpunkt die Wellengeschwindigkeit konstant bleibt. Wählen Sie hierzu für den ersten Versuch ein Verhältnis von $([H^+][BrO_3^-])^{0,5} = 0,325$. Lösen Sie die Welle aus und notieren Sie die verstrichene Zeit nachdem die Welle 2 mm zurückgelegt hat (Millimeterpapier). Nehmen Sie 10 Messpunkte auf. Tragen Sie die Daten in einem Diagramm auf und ermitteln Sie die längst mögliche Messzeit.

B Bestimmung der Wellengeschwindigkeit als Funktion von $[H^+]$

Für alle nachfolgenden Versuche soll die verstrichene Zeit alle 2 mm bestimmt werden, außer bei dem Verhältnis 0,225. Hier sollen nach jedem Millimeter die Zeit gemessen werden. Wiederholen Sie diese Versuche mit den unterschiedlichen Schwefelsäurekonzentrationen ($([H^+][BrO_3^-])^{0,5} = 0,225; 0,275; 0,325$ und $0,375$). Jeder Versuch soll zweimal durchgeführt werden.

Tragen Sie die Wellengeschwindigkeit als Funktion von $([\text{H}^+][\text{BrO}_3^-])^{0,5}$ auf und ermitteln Sie die Regressionsgerade sowie die Standardabweichung der einzelnen Messpunkte. Bestimmen Sie die Parameter a und b (siehe Aufgabenstellung) aus der Steigung der Regressionsgeraden

Versuch 2:

In Versuch 1 haben Sie die Parameter a und b der Gleichung $v = a + b([\text{H}^+][\text{BrO}_3^-])^{0,5}$ bestimmt. Mit Hilfe dieser Parameter können Sie nun die Konzentration einer unbekanntes Natriumbromat-Lösung durch Messung der Wellengeschwindigkeit bestimmen.

Pipettieren Sie in ein Becherglas:

0,191 ml Natriumbromid

0,371 ml Malonsäure

X ml Natriumbromat (unbekannte Konzentration!)

0,302 ml Schwefelsäure

Y ml Wasser

Volumen: 3,44 ml

Wählen Sie ein Volumen der Natriumbromatlösung von 0,4ml.

Fahren Sie fort wie unter Versuch 1 beschrieben.

Geben Sie die Molarität der unbekanntes Natriumbromatlösung an.