

Nachweis von BrO_2 im Belousov-Zhabotinskii-System

H. D. Försterling, H. Schreiber und W. Zittlau

Fachbereich Physikalische Chemie, Universität Marburg

Z. Naturforsch. **33a**, 1552–1556 (1978); eingegangen am 25. Oktober 1978

Detection of BrO_2 in the Belousov-Zhabotinskii-system

From the analysis of the absorbance of an oscillating Belousov-Zhabotinskii-system (initial concentrations 0.1 m malonic acid, 0.1 m bromate and 10^{-4} m Ce^{4+} in 2n sulfuric acid) it is concluded that the absorbance in the spectral region from 400 to 600 nm is mainly due to the oscillations of Ce^{4+} and BrO_2 , and that no Br_2 is to be detected. The maximum concentrations of Ce^{4+} and BrO_2 during the oscillations are in the order of 10^{-5} m and 10^{-7} m respectively. The results are in accordance with theoretical considerations basing on the mechanism of Field, Körös and Noyes.

Frank und Geiseler [1, 2] haben die zeitlichen Oszillationen des Belousov-Zhabotinskii-Systems [3, 4] mit Cer-Ionen als Katalysator spektroskopisch bei den Meßlichtwellenlängen 400 und 500 nm untersucht. Sie haben festgestellt, daß die periodischen Extinktionsänderungen bei 500 nm nur zum Teil von der Absorption der Ce^{4+} -Ionen herrühren; sie vermuten, daß die zusätzliche Absorption bei dieser Wellenlänge durch Br_2 (Extinktionskoeffizient $\varepsilon_{500} = 34 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in 2n-Schwefelsäure [5]) verursacht wird. Bei der Durchsicht der nach Field, Körös und Noyes [6] bzw. nach Schmitz [7] erwarteten anorganischen Reaktionszwischenprodukte (HBrO_2 , HOBr , BrO_2 , Br_2O_2 , Br_2) zeigt es sich jedoch, daß auch BrO_2 ($\varepsilon_{500} = 894 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ in Wasser [8]) zur Absorption bei 500 nm beitragen kann.

Zur Aufklärung der Natur der bei 500 nm absorbierenden Zwischenprodukte haben wir die Amplituden der periodischen Extinktionsänderungen bei verschiedenen Meßlichtwellenlängen zwischen 400 und 600 nm gemessen und mit den Absorptionspektronen von Br_2 und BrO_2 verglichen.

Meßapparatur

Wegen der geringen Extinktionsänderungen bei den Meßlichtwellenlängen oberhalb von 500 nm war es notwendig, die Messungen nach der Zweiwellenlängenmethode [9, 10] auszuführen. Dazu wurde nach Abb. 1 die Wendel einer Halogenlampe L über eine Linse Li durch eine zylindrische Kuvette K auf das gemeinsame Ende eines zweiarmigen statistisch gemischten Glasfaserlichtleiters LL 1 abgebildet. Über eine Chopperscheibe Ch und die Lichtleiter LL 2 sowie LL 3 wurde das Meßlicht zeitlich abwechselnd mit einer Frequenz von 100 Hz durch die Interferenzfilter F 1 und F2 geleitet und

mit dem statistisch gemischten Lichtleiter LL 4 dem Photomultiplier PM 1 zugeführt. Das erhaltene Rechtecksignal wurde von dem Lockinverstärker V 1 phasenrichtig gleichgerichtet und auf dem ersten Kanal des Zweikanalschreibers S registriert. Für das Interferenzfilter F 1 (Lichtweg 1) wurde die Wellenlänge $\lambda_1 = 670 \text{ nm}$ gewählt; bei dieser Wellenlänge weisen Br_2 und BrO_2 keine merkliche Absorption auf. Im Lichtweg 2 wurden verschiedene Interferenzfilter mit Wellenlängen λ_2 zwischen 400 und 600 nm eingesetzt. Durch Verändern des Abstandes je zweier gegenüberliegender Lichtleiterenden war es möglich, die Lichtintensitäten vor Beginn der Messung so abzulegen, daß der Photomultiplier PM 1 für beide Lichtwege die gleiche Signalspannung $U = U_0$ lieferte. Ändert sich die Lichtintensität im Lichtweg 2 infolge einer Absorption der Probe von I_0 auf $(I_0 - \Delta I)$, dann ändert sich die Signalspannung um ΔU auf $(U_0 - \Delta U)$. Daraus folgt für die Extinktion der Probe bei der Wellenlänge λ_2

$$E_{\lambda 2} = -\lg \frac{I_0 - \Delta I}{I_0} = -\lg \left(1 - \frac{\Delta U}{U_0} \right), \quad (1)$$

wobei U_0 direkt am Photomultiplier PM 1 gemessen und ΔU vom Schreiber S registriert wird. Mit dieser Anordnung konnten bei 500 nm bzw. 600 nm noch Extinktionsänderungen von $5 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ erfaßt werden.

Gleichzeitig mit der Extinktion $E_{\lambda 2}$ wurde die Extinktion der Probe bei der Wellenlänge $\lambda_3 = 401 \text{ nm}$ gemessen, indem ein Teil des Meßlichtes mit dem Lichtleiter LL 5 abgezweigt und über das Interferenzfilter F 3 sowie den Lichtleiter LL 6 dem Photomultiplier PM 2 zugeführt wurde. Das Multipliersignal wurde über den Verstärker V 2 auf dem zweiten Kanal des Zweikanalschreibers S registriert.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

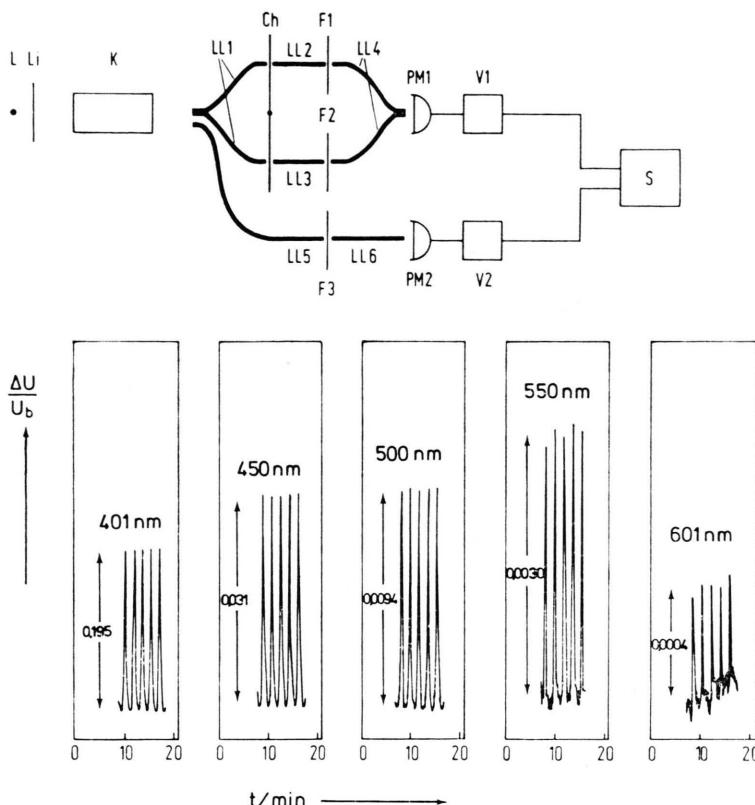


Abb. 1. Aufbau der Meßapparatur. L = Halogenlampe 12 V/100 W; Li = Linse, $f = 15 \text{ cm}$; K = temperierbare zylindrische Küvette (Länge 10 cm, Durchmesser 6 cm, mit Schließansatz NS 29 zum Füllen und N_2 -Einleiten, gerührt mit einem Magnetrührer); LL1, LL4 = zweiarmige statistisch gemischte Glasfaserlichtleiter; LL2, LL3, LL5, LL6 = einarmige Glasfaserlichtleiter; F1, F2, F3 = Interferenzfilter (PAL, Fa. Schott u. Gen., Mainz); PM1, PM2 = Photomultiplier (RCA 4840); V1 = Lockinverstärker; V2 = Gleichstromverstärker; S = Zweikanal-Schreiber.

Abb. 2. Oszillationen bei den Wellenlängen 401, 450, 500, 550 und 601 nm (Zweiwellenlängenmethode, Referenzwellenlänge 670 nm). Die Meßkurven wurden etwa 20 h nach der Zugabe der Ce^{4+} -Ionen aufgenommen. In allen Fällen ist U_b etwa 10 V. Die Schichtdicke beträgt $d = 10 \text{ cm}$.

Meßergebnisse

Eine auf 20°C thermostatisierte Lösung von 0,1 m Malonsäure (p.A., Fa. Merck) und 0,1 m NaBrO_3 (p.A., Fa. Fluka) in 2 n H_2SO_4 (aus konz. H_2SO_4 p.A., Fa. Merck, durch Verdünnen mit bidestilliertem Wasser hergestellt) wurde in der Küvette (Volumen 263 ml) mit einem Magnetrührer durchmischt und durch einen Schliffstopfen hindurch 1 Stunde lang mit Reinstickstoff gespült; sodann wurde ein geringer Stickstoffüberdruck aufrechterhalten, um den Zutritt von Luft in die Reaktionsmischung zu verhindern. Durch die Zugabe von 2,65 ml einer 0,01 m $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung (p.A., Fa. Merck) wurde die Reaktion in Gang gesetzt (Anfangskonzentration 0,0001 m an Ce^{4+} -Ionen). Nach 80 min setzten die Oszillationen ein; sie konnten über ca. 100 h hinweg beobachtet werden. Nach der Zeit $t_0 = 16 \text{ h}$ nach der Zugabe des Ce^{4+} wurde die Wellenlängenabhängigkeit der Oszillationsamplituden gemessen, indem im Lichtweg 2 nacheinander Interferenzfilter mit Wellenlängen zwischen 401 und 601 nm eingesetzt wurden.

Aus der periodischen Änderung der Signalspannung ΔU lässt sich die Extinktionsänderung $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ während einer Oszillationsperiode berechnen:

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{\max} - E_{\min} \\ &= -\lg\left(1 - \frac{\Delta U_a}{U_0}\right) + \lg\left(1 - \frac{\Delta U_b}{U_0}\right). \end{aligned} \quad (2)$$

Dabei sind ΔU_a bzw. ΔU_b die Spannungsänderungen ΔU , die den Extinktionen E_{\max} bzw. E_{\min} entsprechen. Mit

$$U_b = U_0 - \Delta U_b \quad (3)$$

folgt daraus

$$\Delta E = -\lg\left(1 - \frac{\Delta U_a - \Delta U_b}{U_b}\right). \quad (4)$$

$(\Delta U_a - \Delta U_b)$ entspricht der am Schreiber aufgezeichneten Amplitude der periodischen Änderung der Signalspannung, und U_b ist die Signalspannung am Multiplier PM 1 in dem Augenblick, in dem die Extinktion der Lösung jeweils minimal wird (Abbildung 2).

Tabelle 1. Ermittlung von ΔE_X aus den gemessenen Extinktionsänderungen ΔE ; die aufgeführten Werte sind gemäß Abb. 3 auf den Zeitpunkt $t_0 = 16$ h nach der Zugabe des Ce^{4+} extrapoliert.

λ/nm	ΔE	$\frac{\varepsilon_{\text{Ce}^{4+}}}{(\varepsilon_{\text{Ce}^{4+}})_{401 \text{ nm}}}$	$\Delta E_{\text{Ce}^{4+}}$	ΔE_X	$\frac{\varepsilon_{\text{Br}_3}}{1/(\text{mol} \cdot \text{cm})}$	$\frac{\varepsilon_{\text{BrO}_2}}{1/(\text{mol}/\text{cm})}$
401	0,0928	1,0	0,0928	—	172	306
450	0,0161	0,146	0,0135	0,0026	102	850
480	0,00847	0,0557	0,00516	0,00331	57	994
490	0,00529	0,0219	0,00203	0,00326	43	954
496	0,00448	0,0148	0,00137	0,00311	36	921
500	0,00425	0,0126	0,00117	0,00308	34	894
518	0,00288	0,0051	0,00047	0,00241	18	735
521	0,00273	0,0043	0,00040	0,00233	17	705
525	0,00257	0,0038	0,00035	0,00222	14	667
539	0,00172	0,0015	0,00014	0,00158	9	515
542	0,00150	0,0014	0,00013	0,00137	8	479
550	0,00135	0,0009	0,00008	0,00127	6	387
566	0,00072	0,0005	0,00005	0,00067	3	236
576	0,00059	0,0004	0,00004	0,00055	2	169
586	0,00039	0,0002	0,00002	0,00037	1	112
601	0,00024	0,0001	0,00001	0,00023	0,5	42

Während der Dauer der Messungen bleiben die Oszillationsamplituden nicht konstant; so nehmen die Amplituden bei 401 nm innerhalb von 30 h um 7% zu und bei 500 nm in der gleichen Zeit um 12% ab (Abbildung 3). Um die Resultate bei den einzelnen Meßlichtwellenlängen miteinander vergleichen zu können, wurden die Oszillationsamplituden gemäß Abb. 3 auf den Zeitpunkt $t_0 = 16$ h nach der Zugabe des Ce^{4+} extrapoliert. Die so erhaltenen Werte für ΔE sind in Tab. 1 aufgeführt. Gehen wir davon aus, daß sich ΔE aus der Extinktionsänderung von Ce^{4+} ($\Delta E_{\text{Ce}^{4+}}$) und einer zweiten Substanz X (ΔE_X) zusammensetzt, dann erhalten wir für ΔE_X

$$\Delta E_X = \Delta E - \Delta E_{\text{Ce}^{4+}}. \quad (5)$$

Nehmen wir an, daß ΔE bei 401 nm praktisch allein von der Extinktionsänderung des Ce^{4+} herrührt, dann gilt für den Beitrag des Ce^{4+} bei einer beliebigen Wellenlänge

$$\Delta E_{\text{Ce}^{4+}} = (\Delta E_{\text{Ce}^{4+}})_{401 \text{ nm}} \cdot \frac{\varepsilon_{\text{Ce}^{4+}}}{(\varepsilon_{\text{Ce}^{4+}})_{401 \text{ nm}}}. \quad (6)$$

Die Extinktionskoeffizienten von Ce^{4+} wurden in derselben Apparatur mit denselben Interferenzfiltern F 2 gemessen, indem bekannte Mengen von Ce^{4+} in eine 2n- H_2SO_4 -Lösung eingespritzt wurden. Aus (5) und (6) ergeben sich die gesuchten Extinktionsänderungen ΔE_X (Tabelle 1).

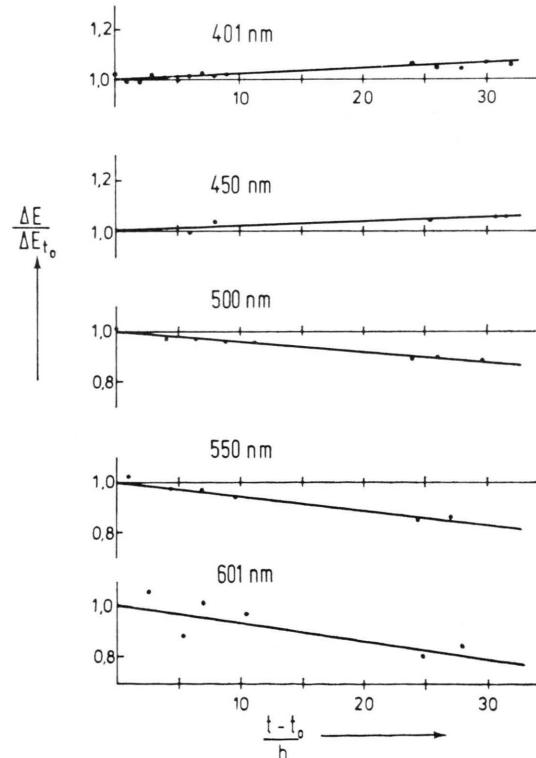


Abb. 3. Relative Änderung der Oszillationsamplituden in Abhängigkeit von der Zeit. $\Delta E = E_{\text{max}} - E_{\text{min}}$ ist die jeweils momentane Extinktionsänderung; ΔE_{t_0} ist die Extinktionsänderung zur Zeit $t_0 = 16$ h nach Zugabe der Ce^{4+} -Lösung zu der Malonsäure-Bromat-Mischung.

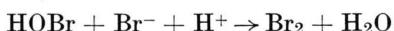
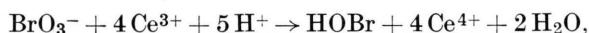
Diskussion

In Abb. 4 sind die in Tab. 1 aufgeführten Extinktionsänderungen ΔE_X (Meßpunkte \circ) mit den Absorptionsspektren von Br_2 (----) [5] und BrO_2 (—) [8] verglichen; die Absorptionsspektren sind so eingezeichnet, daß die Kurven bei $\lambda = 550$ nm mit dem Meßwert ΔE_X übereinstimmen.

Wir wollen zunächst den Fall $X = \text{Br}_2$ betrachten. Die Kurve für Br_2 liegt nach großen Wellenlängen hin unterhalb und nach den kleinen Wellenlängen hin weit oberhalb der Meßpunkte (für $\lambda = 450$ nm wäre das 8fache des Meßwertes zu erwarten). Die Extinktionsänderung $\Delta E_X = 0,00127$ bei 550 nm würde einer Konzentrationsänderung des Br_2 von

$$\Delta c = \frac{\Delta E_X}{\varepsilon_{\text{Br}_2} \cdot d} = \frac{0,00127}{6 \cdot 10} \frac{\text{mol}}{1} = 2,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{1}$$

entsprechen. Dieser Wert ist doppelt so groß wie die gemessene Konzentrationsänderung des Ce^{4+} ($\Delta c = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, berechnet aus dem Wert $\Delta E = 0,0928$ bei 401 nm mit $\varepsilon = 800 \text{ l/(mol} \cdot \text{cm)}$ und $d = 10 \text{ cm}$). Da aber die Bildungsgeschwindigkeit von Br_2 gemäß [6, 7, 11]



höchstens ein Viertel so groß ist wie die des Ce^{4+} sein kann und Br_2 mit Malonsäure in 2n- H_2SO_4

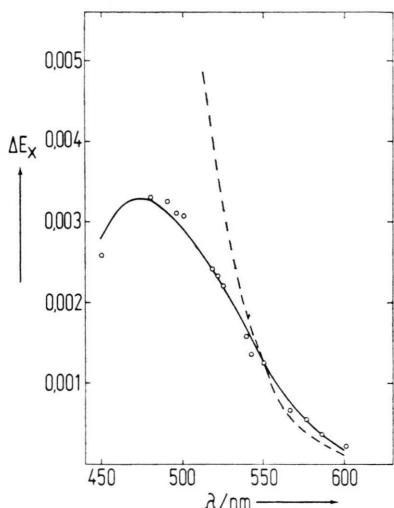


Abb. 4. Vergleich der Extinktionsänderung ΔE_X in Abhängigkeit von der Wellenlänge (\circ) mit den Absorptionsspektren von Br_2 (----) [5] und BrO_2 (—) [8]; die Absorptionsspektren sind so eingezeichnet, daß sie bei $\lambda = 550$ nm mit dem Meßwert ΔE_X übereinstimmen.

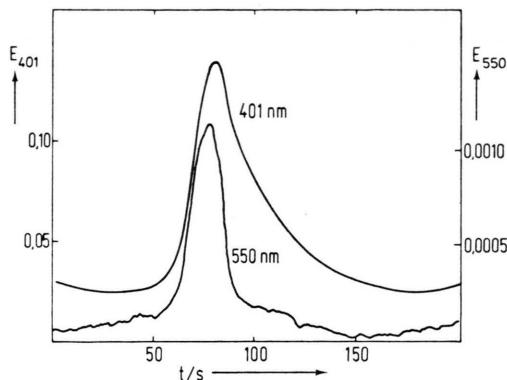


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Extinktion über eine Oszillationsperiode des Systems bei 401 nm (linke Skala) und bei 550 nm (rechte Skala); die Kurven wurden 48 h nach der Zugabe des Ce^{4+} aufgezeichnet (die Kurve für 550 nm wurde über den Photomultiplier PM1, die Kurve für 401 nm über den Photomultiplier PM2 gemessen).

schneller reagiert als mit Ce^{4+} [12], müßte Δc_{Br_2} wesentlich kleiner als $\Delta c_{\text{Ce}^{4+}}$ sein. Diese Überlegung steht im Einklang mit Berechnungen von Edelson, Field und Noyes [13] an einem System der Anfangszusammensetzung 0,032 m Malonsäure, 0,063 m Bromat und 0,001 m Cer; in diesem Fall wird ein Verhältnis $\Delta c_{\text{Br}_2} : \Delta c_{\text{Ce}^{4+}} = 0,056$ erwartet. Aus diesem Grund können die Extinktionsänderungen bei 550 nm nicht von den Oszillationen des Br_2 herrühren.

Andererseits geht aus Abb. 4 hervor, daß die experimentellen Meßpunkte innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Werten übereinstimmen, die nach dem Spektrum von BrO_2 [8] zu erwarten sind. Aus dem Meßwert $\Delta E_X = 0,00127$ bei 550 nm ergibt sich mit $\varepsilon_{\text{BrO}_2} = 387 \text{ l/(mol} \cdot \text{cm)}$ und $d = 10 \text{ cm}$ die Konzentrationsänderung $\Delta c_{\text{BrO}_2} = 3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$, es ist also $\Delta c_{\text{BrO}_2} : \Delta c_{\text{Ce}^{4+}} = 0,027$; dieser Wert stimmt größtenteils mit den Berechnungen von Edelson, Field und Noyes [13] ($\Delta c_{\text{BrO}_2} : \Delta c_{\text{Ce}^{4+}} = 0,012$) überein. Bei 401 nm ist gemäß Tab. 1 eine Extinktionsänderung von $\Delta E_X = 0,001$ zu erwarten. Dies ist etwa 1% der bei 401 nm insgesamt gemessenen Extinktionsänderung; damit ist unsere Annahme, daß die Extinktion bei dieser Wellenlänge praktisch nur von der Absorption des Ce^{4+} herrührt, gerechtfertigt.

In Abb. 5 ist der zeitliche Verlauf der Extinktion während einer Oszillationsperiode bei 401 nm und bei 550 nm dargestellt. Beide Kurven erreichen etwa zur gleichen Zeit ihr Maximum; die Extinktion bei 401 nm sinkt dann langsam (Halbwertszeit

≈ 17 s), die Extinktion bei 550 nm dagegen sehr schnell (Halbwertszeit ≈ 7 s) ab. Dieser Verlauf stimmt ebenfalls qualitativ mit den Rechnungen von Edelson, Field und Noyes [13] überein, wenn die Extinktionsänderung bei 550 nm dem BrO_2 zugeschrieben wird.

Das Ergebnis unserer Messungen zeigt also, daß die periodischen Absorptionsänderungen eines Belousov-Zhabotinskii-Systems in dem Wellenlängenbereich oberhalb von 500 nm nicht, wie von

Franck und Geiseler vermutet, den Oszillationen von Br_2 zugeschrieben werden können. Vielmehr deuten die spektroskopischen Befunde darauf hin, daß es sich um Oszillationen der im Belousov-Zhabotinskii-System bisher noch nicht nachgewiesenen Verbindung BrO_2 handelt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] U. F. Franck u. W. Geiseler, *Naturwiss.* **58**, 52 (1971).
- [2] U. F. Franck, *Angew. Chem.* **90**, 1 (1978).
- [3] A. M. Zhabotinskii, *Biofizika* **9**, 306 (1964).
- [4] B. P. Belousov, *Collection of Reports on Radiation Medicine During 1958*, Moscow 1959, p. 145.
- [5] W. Zittlau, Diplomarbeit, Marburg 1977; H. Lamberz, Diplomarbeit, Marburg 1978. Es besteht Übereinstimmung mit dem von R. H. Betts u. A. N. Mackenzie, *Can. J. Chem.* **29**, 666 (1951), für den Bereich von 240–400 nm angegebenen Spektrum.
- [6] R. J. Field, E. Körös u. R. M. Noyes, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 8649 (1972).
- [7] C. Herbo, G. Schmitz u. M. van Glabbeke, *Can. J. Chem.* **54**, 2628 (1976).
- [8] G. V. Buxton u. F. S. Dainton, *Proc. Roy. Soc. London A* **304**, 427 (1968).
- [9] B. Chance, *Rev. Sci. Instrum.* **22**, 634 (1951).
- [10] S. Shibata, *Angew. Chem.* **88**, 750 (1976).
- [11] G. Schmitz, *Can. J. Chem.* **55**, 3147 (1977).
- [12] N. Koch, Diplomarbeit, Marburg 1977. In einer Lösung von 0,1 m Malonsäure in $2\text{n}\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ bei 20°C läuft die Bromierung der Malonsäure um etwa 1 Größenordnung schneller ab als die Oxidation mit Ce^{4+} , wenn die Anfangskonzentrationen an Br_2 und Ce^{4+} kleiner als etwa 10^{-4} m sind. Die von R. W. West [*J. Chem. Soc.* **125**, 1277 (1924)] gefundene viel kleinere Geschwindigkeitskonstante für die Bromierung der Malonsäure gilt für eine viel größere Anfangskonzentration an Br_2 ; offenbar ist auch die von R. J. Field [6] angegebene sehr kleine Geschwindigkeitskonstante unter anderen Bedingungen ermittelt worden.
- [13] D. Edelson, R. J. Field u. R. M. Noyes, *Int. J. Chem. Kin.* **7**, 417 (1975).