

Untersuchungen zum Mechanismus der Ferroin- katalysierten Belousov–Zhabotinsky-Reaktion

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem
Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Julia Oslonovitch
aus Krasnojarsk/Rußland

Marburg/Lahn 1997

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als
Dissertation angenommen am

3.11.1997

Tag der mündlichen Prüfung

6.11.1997

Erstgutachter
Zweitgutachter

Prof. Dr. H.-D. Försterling
Prof. Dr. A. Schweig

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg in der Zeit von Mai 1994 bis August 1997 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Horst-Dieter Försterling angefertigt.

Bei ihm bedanke ich mich sehr herzlich für die interessante Themenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen und seine ständige Bereitschaft, bei vielen Problemen dieser Arbeit durch wertvolle Diskussionen und ideenreiche Ratschläge zu helfen.

Herrn Dr. Helmut Schreiber bin ich dankbar, daß er mich durch sein lebhaftes Interesse und seine Begeisterungsfähigkeit während meines Aufenthaltes in Marburg wesentlich unterstützt hat.

Außerdem möchte ich den Kollegen des Arbeitskreises - Dr. Ying Gao, Dr. Atchara Sirimungkala, Dr. Attila Lázár und Herrn Andreas Lutz - für das angenehme Arbeitsklima und die stetige Hilfsbereitschaft danken. Herrn Prof. Dr. Z. Noszticzus danke ich für eine erfolgreiche Kooperation.

Weiterhin danke ich allen Angehörigen der zentralen Einrichtungen des Fachbereiches, insbesondere Herrn U. Cappeller, Herrn M. Graf, Herrn J. Klaus und Herrn W. Kröschel für ihre Hilfe. Ich danke allen Mitarbeitern der massenspektrometrischen Abteilung und der Abteilung für Kernresonanzspektroskopie sowie Routineanalytik des Fachbereichs Chemie für die durchgeführten Analysen.

Unsagbar dankbar bin ich meinem Ehemann Sergei Vyboishchikov, ohne dessen seelische Unterstützung und Liebe diese Arbeit nicht zustande gekommen wäre.

Der hessischen Förderung von Nachwuchswissenschaftlern danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Already Luther has treated the appropriate differential equation describing linear autocatalysis.

Kuhnert *et al.*, *J.Phys.Chem.*, 1985, **89**, 2022

Inhaltsverzeichnis

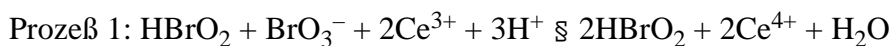
1. Oszillierende Belousov–Zhabotinsky Reaktion.....	1
2. Oszillationen im Bromat–Brommalonsäure–Ferroin-System.....	6
2.1. Einführung und Problemstellung.....	6
2.2. Experimente.....	8
2.3. Chemikalien	8
2.4. Stabilität der <i>tris</i> (1,10-Phenanthrolin)Eisen(II) und -Eisen(III)-Komplexe	9
2.5. Reaktion R6 von Ferroin mit BrO ₂ -Radikalen	10
2.6. Reaktionen des Ferroin/Ferriin - Paars mit anderen Oxobrom- und Bromverbindungen	12
2.7. Autokatalytische Reaktion von Ferroin mit Bromat	17
2.7.1. Inhibierender Effekt von Bromid.....	22
2.7.2. Lichtempfindlichkeit der Systeme Ferroin–Bromat und Ru(bipy) ₃ ²⁺ –Bromat.....	25
2.7.3. Einfluß der H ⁺ -Konzentration	26
2.8. Zersetzung des Bromats.....	27
2.9. Organischer Teil der BZ-Reaktion: Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure.....	32
2.9.1. Rückreaktion R–8 von Ferroin mit Brommalonylradikalen	34
2.9.2. Bestimmung der Stöchiometrie der Bromid-Bildung	34
2.10. Gesamte oszillierende Reaktion Bromat–Brommalonsäure–Ferroin	38
2.10.1. Experimentelle Oszillationen	38
2.10.2. Simulation der oszillierenden Reaktion.....	44
3. HPLC-Untersuchung des organischen Teils der BZ-Reaktion.	49
3.1 Experimente.....	50
3.2 Chemikalien	50
3.3 HPLC-Untersuchung der Reaktion von BrMA mit Ce ⁴⁺	51
3.4. Eigenschaften des Produktes P ₁	54
3.4.1. Reaktion des Produktes P ₁ mit Eisen(II)	55
3.4.2. Hydrierung des Produktes P ₁	55
3.4.3. Bestimmung der Konzentration von P ₁	58
3.5. Identifizieren des Produktes P ₁	59
3.5.1. UV-Spektrum von P ₁	59
3.5.2. GC–MS-Untersuchung des Reaktionsgemisches	61
3.5.3. ¹ H-NMR-Spektrum von P ₁	63
3.6. Mechanismus der Reaktion von Brommalonsäure mit Ce ⁴⁺	65
3.7. HPLC-Untersuchung der Reaktion von BrMA mit	66
4. Vorbereitung der Chemikalien.....	71
4.1. Vorbereitung von Ferroin.....	71
4.2. Herstellung von Ferriin.....	71
4.3. Herstellung der hypobromigen Säure.....	73
4.4. Herstellung von Natriumbromit	74
4.5. Herstellung der Brommalonsäure	76
4.6. Herstellung der Ethentetracarbonsäure	77
4.7. Herstellung der Ethentricarbonsäure.....	78
5. Zusammenfassung.....	81
6. Literatur	83

1. Oszillierende Belousov–Zhabotinsky Reaktion

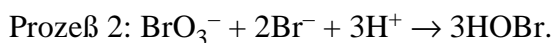
Die Belousov–Zhabotinsky (BZ)-Reaktion [1–3] stellt das klassische chemische Beispiel für Instabilität und Selbstorganisation in Nichtgleichgewichtssystemen dar. Außer den dramatischen Ereignissen, die mit ihrer Entdeckung und Anerkennung verbunden sind [4], ist diese Reaktion wegen der Vielfältigkeit von Reaktionsmodi von großem Interesse [5]. Bei der BZ-Reaktion handelt es sich um die Oxidation einer Carbonsäure, etwa Malonsäure, durch Bromat in verdünnter Schwefelsäure in Anwesenheit eines Metallkatalysators. Bei bestimmten Anfangskonzentrationen der Reagenzien entsteht im gutgemischten System ein stabiler oszillierender Prozeß mit einer bestimmten Periode. Unter anderen Bedingungen können verschiedene zeitlich-räumliche Modi, z. B. Schrittmacherzentren [6], spiralförmige Wellen [7], Quasiperiodizität oder Chaos auftreten.

Der erste Mechanismus für Oszillationen im Malonsäure–Bromat–Ce(III)-System wurde von Field, Körös und Noyes [8] (FKN-Mechanismus) vorgeschlagen. Dieses Modell beruht auf zwei *Rückkopplungsschleifen*. Unter Rückkopplung [9] versteht man einen Vorgang, bei dem eines der Produkte späterer Reaktionsschritte des Mechanismus einen Einfluß auf die Geschwindigkeit früherer Reaktionsschritte und damit auf die Geschwindigkeit seiner eigenen Bildung ausübt. Es gibt entweder positive Rückkopplung (*Autokatalyse*) oder negative Rückkopplung (*Autoinhibierung*).

Der FKN-Mechanismus enthält eine autokatalytische Reaktion mit der bromigen Säure HBrO_2 als autokatalytischem Zwischenprodukt:



Daneben tritt eine negative Rückkopplungsschleife auf, bei der HBrO_2 durch das Zwischenprodukt Bromid abgefangen wird:



Die autokatalytische Zunahme der HBrO_2 -Konzentration wird durch die Disproportionierungsreaktion



verlangsamt.

In einem dritten Prozeß wird unter Beteiligung der organischen Reagenzien (Malonsäure (MA) und Brommalonsäure (BrMA)), Bromid nachgebildet und der Katalysator wieder reduziert:



wo f ein stöchiometrischer Koeffizient ist.

Das entsprechende mathematische Modell ist unter dem Namen *Oregonator* [10] bekannt. Mit Hilfe dieses Modells kann man die Oszillationen in einem gutgemischtem geschlossenen System, mit entsprechenden Modifikationen in einem Durchflußrührreaktor [11] und bei der Einführung des Diffusionsterms auch chemische Wellen simulieren. Das Oregonator-Modell wird durch folgende Gleichungen dargestellt:



wo A dem BrO_3^- , B allen oxidierbaren organischen Verbindungen, P dem HOBr, X dem HBrO_2 , Y – dem Br^- und Z dem Ce^{4+} im FKN-Modell entspricht. Die kinetischen Gleichungen für die Zwischenprodukte X, Y und Z werden wie folgt geschrieben:

$$\begin{aligned} dX/dt &= k_3AY - k_2XY + k_5AX - 2k_4X^2 \\ dY/dt &= -k_3AY - k_2XY + \frac{1}{2}fk_cBZ \\ dZ/dt &= 2k_5AX - k_cBZ \end{aligned} \quad (1.1)$$

Nach der Einführung der dimensionslosen Variablen x , y , z und τ

$$x = 2k_4X/k_5A, \quad y = k_2Y/k_5A, \quad z = k_c k_4 B Z / (k_5 A)^2 \quad \text{und} \quad \tau = k_c B t \quad (1.2)$$

lauten die Modellgleichungen

$$\begin{aligned} \varepsilon dx/d\tau &= qy - xy + x(1-x) \\ \varepsilon' \frac{d}{d\tau} &= -qy - xy + fz \\ dz/d\tau &= x - z, \end{aligned} \quad (1.3)$$

wo zusätzlich noch die dimensionslosen Parameter

$$\varepsilon = k_c B / k_5 A, \quad \varepsilon' = k_c k_4 B / k_2 k_5 A \quad \text{und} \quad q = 2k_3 k_4 / k_2 k_5 \quad (1.4)$$

definiert sind. Die Parameter ε und ε' hängen von den Konzentrationen von BrO_3^- , MA und H^+ (die letztere ist in die Geschwindigkeitskonstanten einbezogen) ab; der Parameter q schließt nur Geschwindigkeitskonstanten ein. Wenn man realistische Werte der Konstanten und Konzentrationen, z.B. $A = 0.06\text{M}$ und $B = 0.02\text{M}$, einsetzt, zeigt sich, daß $\varepsilon' \approx 2.5 \cdot 10^{-5}$ drei Größenordnungen kleiner ist als $\varepsilon = 10^{-2}$. Das bedeutet, daß man für die Bromid-Konzentration y die Quasistationärannahme $\varepsilon' \frac{d}{d\tau} \approx 0$ benutzen darf. Daraus kann die Beziehung

$$y = fz / (q+x) \quad (1.5)$$

hergeleitet werden.

Bei dem Einfügen dieses Ausdrucks für y in die Gleichungen (1.3) bekommt man

$$\varepsilon \frac{dx}{d\tau} = x(1-x) - \frac{x-q}{x+q} fz \quad (1.6)$$

$$dz/d\tau = x - z$$

Diese zwei Gleichungen stellen den *Zwei-Variablen-Oregonator* dar. Die Abb.1.1 zeigt die *Nullklinien* dieses Modells, das heißt, diejenigen Kurven im x - z -Phasenraum, an denen die zeitliche Änderung für je eine der beiden Variablen Null ist. An ihrem Schnittpunkt, wo die Reaktionsgeschwindigkeit beider Komponenten gleich Null ist, befindet sich das System in einem stationären Zustand. Je nach f können die Schnittpunkte in drei verschiedenen Abschnitten liegen:

- links vom Minimum der x -Nullkline: stabiler stationärer Zustand bei kleiner Konzentration von x ;
- zwischen Minimum und Maximum: instabiler stationärer Zustand; im System treten Relaxationsoszillationen auf;
- rechts vom Maximum: stabiler stationärer Zustand bei hoher Konzentration von x .

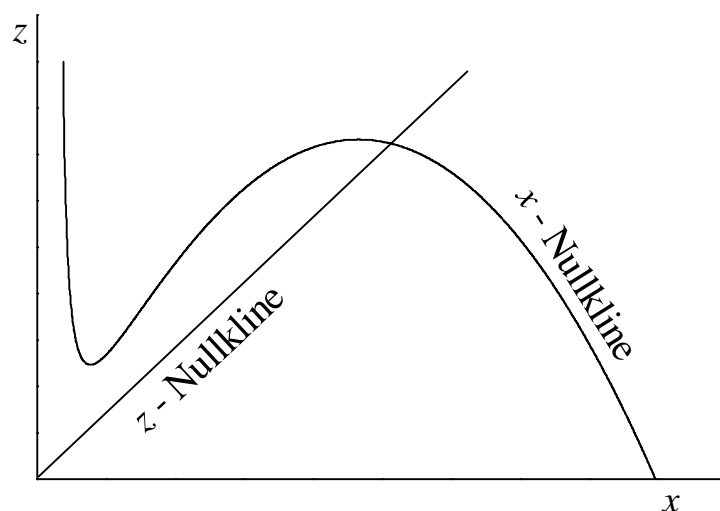


Abb.1.1 Nullklinien von x und z im Zwei-Variablen-Modell der BZ-Reaktion.

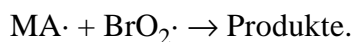
Die Nullkline von z kann die von x auch in allen drei Abschnitten zugleich schneiden. In diesem Falle sind ein unstabiler und zwei stabile Zustände charakteristisch: Das System zeigt *Bistabilität*. Die Bistabilität ist zusammen mit der Entfernung der Reaktion von ihrem thermodynamischen Gleichgewicht und mindestens einer Rückkopplung eine Voraussetzung für das Auftreten von Oszillationen [12].

Im FKN-Mechanismus treten die Oszillationen wegen des Umschaltens zwischen zwei stationären Zuständen auf, die als oxidiert bzw. reduziert bezeichnet werden. Der reduzierte Zustand, in dem sich der Katalysator überwiegend in der Form von Ce(III) befindet, dominiert bei hoher Bromid-Konzentration; gleichzeitig wird die Malonsäure bromiert. Das Bromid wird langsam durch die Reaktion mit Bromat verbraucht. Wenn $[\text{Br}^-]$ niedriger wird als eine kritische Konzentration, beginnt die autokatalytische Reaktion, und Ce(III) wird zu Ce(IV) oxidiert. Das System schaltet sich damit

in den oxidierten Zustand um, für den die hohen HBrO_2 - und Ce(IV) -Konzentrationen und die Reaktionen der Oxidation und Bromierung der organischen Reagenzien charakteristisch sind. Die Rückkehr in den reduzierten Zustand findet wegen der Nachbildung des Bromids bei der Oxidation der bromierten organischen Verbindungen, in erster Linie Brommalonsäure, durch Ce(IV) statt. Vor dem Beginn der Oszillationen tritt eine Induktionsperiode auf, in deren Verlauf die bromhaltigen MA-Derivate gebildet werden. So spielt das Bromid im FKN-Mechanismus eine wichtige Rolle als *Kontrollzwischenprodukt*.

In den nachfolgenden Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen über den chemischen Mechanismus der Bromid-Kontrolle [13] und die Anwendbarkeit des Oregonator-Modells [14] durchgeführt. Die Rolle der bromigen Säure HBrO_2 und der BrO_2 -Radikale als autokatalytische Zwischenprodukte wurde aufgeklärt [15 und 16–18]. Dank der zahlreichen Untersuchungen der Kinetik und des Mechanismus der Oxobrom-Teilreaktionen [19–23] gilt jetzt die Chemie der positiven Rückkopplungsschleife als weitgehend verstanden. Es gab jedoch zusätzliche Probleme hinsichtlich des Inhibierungsprozesses. Es stellte sich heraus, daß einerseits die Oszillationen in Anwesenheit der Silber-Ionen (d.h., bei geringer Bromid-Konzentration) beobachtet werden können [24] und daß sich andererseits Bromid infolge der Reduktion von Bromat durch organische Radikale bilden kann [25].

Als ein zweites Kontrollzwischenprodukt wurde das Malonyl-Radikal vorgeschlagen, und das *Radicalator*-Modell wurde von Försterling und Noszticzius [26–30] entwickelt. Dieses Modell enthält eine zweite negative Rückkopplungsschleife. In diesem Modell inhibieren die Malonyl-Radikale die Autokatalyse durch die direkte Rekombination mit BrO_2 :



Die Ergebnisse von Försterling und Murányi [29] zeigen, daß das Radicalator-Modell in bestimmten Fällen Beobachtungen über die Induktionsperiode und über Oszillationen gut wiedergibt. Im allgemeinen Fall kann es allerdings das Einsetzen von Oszillationen nicht beschreiben. Dies deutet darauf hin, daß die Kontrolle durch Malonyl-Radikale mit der Bromid-Kontrolle kombiniert werden muß.

Ein ca. 80 Reaktionsschritte enthaltender Mechanismus wurde von Györgyi, Turányi und Field [31, 32] (GTF-Mechanismus) präsentiert. Das Modell schließt sowohl die Bromid-Kontrolle als auch die Kontrolle durch organische Radikale ein. Eine zusätzliche Quelle der Bromid-Ionen ist in diesem Modell die Reaktion zwischen Malonyl-Radikalen und Brommalonsäure, die Brommalonyl-Radikale und schließlich Bromid-Ionen als Produkte bildet. Eine solche Übertragung von Radikalen wurde jedoch experimentell ausgeschlossen [33–35]. Außerdem kann das GTF-Modell die Oszillationen im Cer–Brommalonsäure-System [35] nicht beschreiben.

Nicht vollständig gelöst bleibt auch das Problem der Identifizierung der organischen Produkte der BZ-Reaktion. Die ursprünglich als Produkt der BZ-Reaktion vorgeschlagene Ameisensäure [8] wurde später weder als Endprodukt [36] noch als Zwischenprodukt [37, 38] nachgewiesen. Die nach dem GTF-Mechanismus zu erwartende Tartronsäure wurde auch nicht gefunden [39]. Die Carbon-

säuren der Reaktionskette

Malonsäure \rightarrow Tartronsäure \rightarrow Glyoxalsäure \rightarrow Oxalsäure \rightarrow CO₂,

die für eine lange Zeit als Hauptreaktionspfad der Oxidation der Malonsäure im BZ-System angenommen wurde, können ausgeschlossen werden. Dagegen wurden in letzter Zeit zwei neue Produkte der Malonsäure–Ce(IV)-Reaktion entdeckt: die 1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure [39] und das Monomalonylmalonat [40]. Die Produkte der Oxidation der Brommalonsäure im BZ-System sind noch nicht erforscht.

2. Oszillationen im Bromat–Brommalonsäure–Ferroin-System

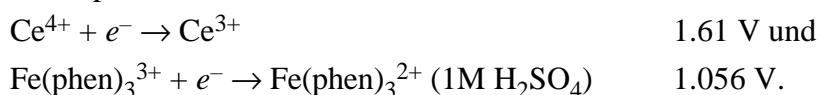
2.1. Einführung und Problemstellung

Außer dem $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ -Redoxpaar sind viele andere Katalysatoren der BZ-Reaktion von großer Bedeutung. Das sind in erster Linie *tris*(1,10-Phenanthrolin)Eisen(II) (Ferroin) und *tris*(2,2'-Bipyridyl)Ruthenium(II), die für die Experimente mit chemischen Wellen [41, 42] besonders gut geeignet sind.

Kleine Mengen des gut bekannten Redoxindikators *tris*(1,10-Phenanthrolin)Eisen(II) wurden oft zum BZ-Reaktionsgemisch zugegeben, um die Oszillationen im schwachgefärbten Cer-System durch die deutliche Farbveränderung vom roten Ferroin zum blauen Ferriin (*tris*(1,10-Phenanthrolin)Eisen(III)) gut beobachten zu können. Erst Vavilin u.a. [43] entdeckten, daß Ferroin selbst als Katalysator wirken kann.

Die erste quantitative Untersuchung des Ferroin-katalysierten BZ-System wurde von Smoes unternommen [44]. Er hat über zwei stationäre Zustände berichtet, die in einem solchen System auftreten. Wichtig ist, daß im Gegensatz zum Cer-System die Oszillationen im Ferroin-System ohne Induktionsperiode auftreten können. Seiner Meinung nach sind die Unterschiede zwischen den Ferroin- und Cer-Systemen nicht auf verschiedene chemische Mechanismen zurückzuführen, sondern auf einen unterschiedlichen Verlauf der Trajektorien im Phasenraum der beiden Systeme.

Rovinsky und Zhabotinsky [45] verwendeten den modifizierten FKN-Mechanismus für die Beschreibung des Ferroin-Systems. Sie bemerken, daß es zwei Hauptgründe für die Unterschiede zwischen den Ferroin- und Cer-Systemen gibt. Erstens ist das der Unterschied in den Redoxpotentialen [46]:



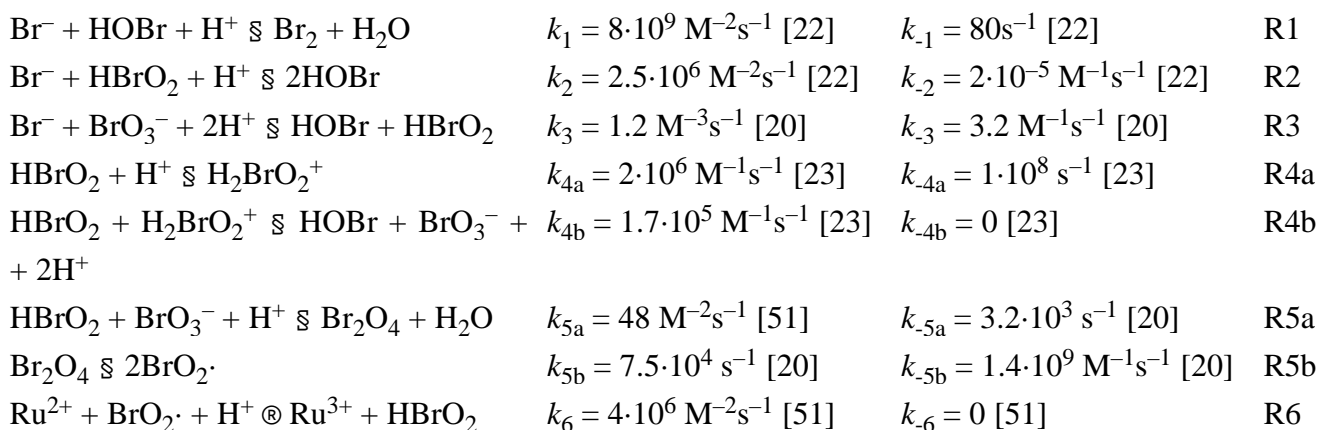
Das niedrigere Redoxpotential des Ferroin/Ferriin-Paars begünstigt die Verschiebung des Gleichgewichts in den elementaren Stufen der oszillierenden Reaktion zur oxidierten Form des Katalysators $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ hin [45, 47, 48]. Die zweite Besonderheit des Ferroin-Systems ist die Anwesenheit organischer Liganden, die am Mechanismus teilnehmen können [49].

Ein weiteres, ebenfalls auf dem FKN-Mechanismus basierendes Modell für die Beschreibung des Ferroin-Systems wurde von Zhabotinsky u.a. [50] entwickelt. Dieses Modell hat jedoch den gleichen Nachteil wie das Oregonator-Modell: die Oszillationen können im Modell nur dann erhalten werden, wenn die Reaktion des Hypobromits mit Bromid vernachlässigt wird.

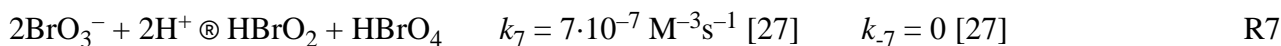
Über eine erfolgreiche Beschreibung der Oszillationen in dem durch *tris*(2,2'-bipyridyl)Ruthenium(II) katalysierten System, das weiterhin als Ruthenium-System bezeichnet wird, wurde vor kurzem von Gao und Försterling berichtet [51]. In ihrem Modell vereinigen die Autoren die Bromid-

Kontrolle mit der Kontrolle durch organische Radikale. Das Modell schließt die Reaktionen R1–R16 ein. Die Abkürzungen Ru^{2+} und Ru^{3+} stehen für die entsprechenden *tris*(2,2'-bipyridyl)Ruthenium Komplexe.

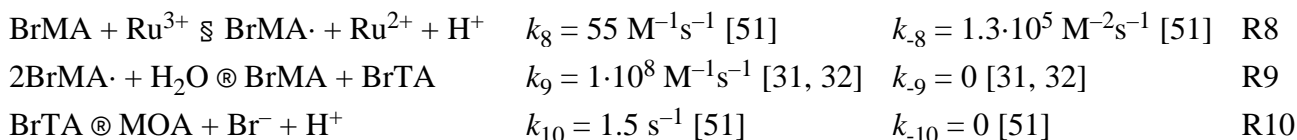
Die Reaktionen R1–R7 beschreiben die autokatalytische Oxidation von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ durch Bromat analog zum Cer-System:



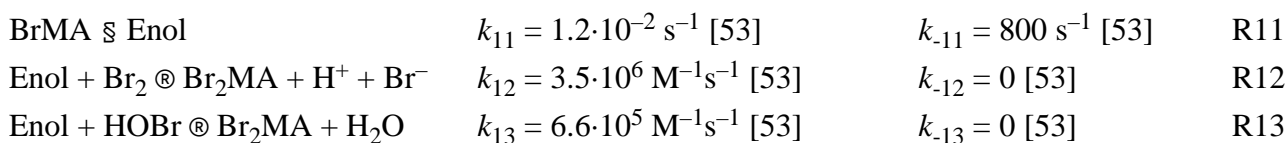
Die für den Start der autokatalytischen Reaktion notwendigen HBrO_2 -Mengen bilden sich durch die langsame Zersetzung des Bromats in saurer Lösung [29]:



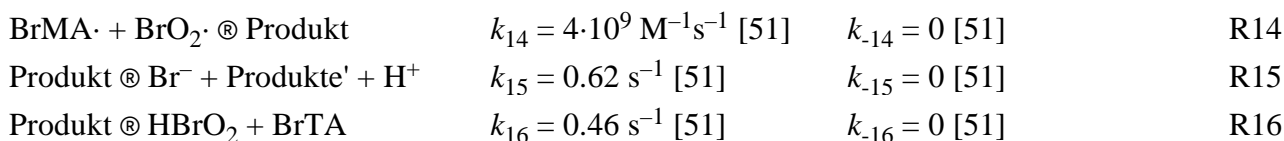
Das Schema R8–R10 der Reaktion von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ mit Brommalonsäure ist im Einklang mit der Tatsache, daß sich ein Bromid-Ion pro zwei $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ bildet [51]:



Außerdem wird die Bromierung der Malonsäure durch Brom [35] und Hypobromit [52, 53] berücksichtigt, die über die Enolform der Brommalonsäure verläuft.



Die zweite negative Rückkopplungsschleife wird ähnlich wie im Fall der Malonsäure [29] als Rekombinierung der Radikalen dargestellt. Das Rekombinierungsprodukt kann sich auf zweierlei Weise zersetzen:



Die Anwendbarkeit eines solchen Mechanismus, der eine Autokatalyse und zwei negative Rückkopplungsschleifen enthält, wird in diesem Kapitel für das durch Ferroin katalysierte oszillierende System untersucht.

2.2. Experimente

Die UV/VIS Absorptionsspektren wurden mit einem Hewlett Packard 8452A Diodenarray Spektrophotometer im Intervall von 190 bis 800 nm gemessen.

Die kinetischen Untersuchungen wurden mit Hilfe eines faseroptischen Spektrophotometers [16] im Transmissions- oder Zweiwellenlängenmodus durchgeführt. Es wurden verschiedene Meßzellen (15 ml-Zelle, Schichtdicke 1.9 cm; 100 ml-Zelle, Schichtdicke 6.1 cm; 150 ml-Zelle, Schichtdicke 10.8 cm) benutzt. Die Reaktionsgemische wurden mit einem Magnetrührer gerührt. Alle Experimente wurden bei $20.0^{\circ}\text{C}\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ und zwecks Entfernung des Sauerstoffs bei kontinuierlichem Stickstoffdurchfluß (Reinheitsgrad 4.0) durchgeführt. Das analoge Signal wurde über einen Analog-Digital-Wandler digitalisiert.

Die Konzentrationsänderung von Bromid- und Hypobromitionen wurde mit einer bromidselektiven Elektrode (Radiometer, Kopenhagen, Typ F1022Br) verfolgt. Als Referenzelektrode wurde eine AgCl-Elektrode benutzt, die mit dem Reaktionssystem durch eine mit 1M H_2SO_4 gefüllte Salzbrücke verbunden war. Die Potentialänderung der Elektrode wurde mit dem WTW DIGI 610 pH-Meter aufgenommen. Messungen des Sauerstoffgehaltes wurden mit einer Sauerstoffelektrode (WTW, EO 16) und mit einem Sauerstoff-Einschub (OXI 610 E) im Grundgerät DIGI 610 durchgeführt.

Die Simulation wurde durch numerische Integration der Differentialgleichungssysteme nach dem Gear-Verfahren [54] durchgeführt.

2.3. Chemikalien

Neben dem Ferroin (Fluka, puriss.p.a.) wurde eine Ferroin-Lösung benutzt, die durch Auflösen von stöchiometrischen Anteilen von o-Phenanthrolin (Fluka, puriss.p.a.) und $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (z.A.) in Wasser hergestellt wurde. $\text{Ru}(\text{bipy})_3\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (G.Frederick Smith Chemical Company) wurde in *tris*(2,2'-Bipyridyl)Ruthenium(II)sulfat $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4$ umgewandelt. Ferriin und $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]_2(\text{SO}_4)_3$ wurden durch die Oxidation des Ferroins bzw. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{SO}_4$ mit Bleidioxid in Schwefelsäure hergestellt.

NaBrO_2 und HOBr wurden nach einer modifizierten Vorschrift von Noszticzus u.a. [55, 56] synthetisiert und spektrophotometrisch getestet. Natriumbromat (Fluka, z.A) wurde zweifach aus heißem Wasser umkristallisiert.

Die Herstellung der Brommalonsäure erfolgte nach der von Försterling und Stuk [33] entwickelten Methode. Die Reinheit des Produktes wurde mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatografie und spektrophotometrisch getestet.

95%-ige Schwefelsäure (Merck), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (Riedel-deHaën, z.A.), Brom (Fluka, z.A.), Malonsäure (Fluka, puriss.) und andere Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung benutzt. In allen Experi-

menten wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

Die Durchführung der Synthesen wird im jeweiligen Kapitel beschrieben.

2.4. Stabilität der *tris*(1,10-Phenanthrolin)Eisen(II) und -Eisen(III)-Komplexe

Es wurde berichtet [57], daß in den Lösungen mit $\text{pH} < 3$ das Gleichgewicht



vorliegt und die entsprechende Gleichgewichtskonstante bei 25°C $4 \cdot 10^{-7}$ beträgt. Die kinetischen Untersuchungen der Ferriin-Dissoziation wurden in Schwefelsäure mit Konzentrationen von 0.05M bis 0.5M durchgeführt und ergaben eine von der Azidität unabhängige Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante $k_d = 7.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Die Anwesenheit der teilweise dissoziierten Spezies $\text{Fe}(\text{phen})_2^{2+}$ wurde nicht nachgewiesen. Das Ion $\text{Fe}(\text{phen})_2^{2+}$ wurde jedoch unter besonderen Bedingungen registriert.

Die Stabilität des Ferriins nimmt im Gegenteil mit der Azidität zu. Die Dissoziationsgeschwindigkeitskonstante erster Ordnung ändert sich von $2.3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ in 0.05M H_2SO_4 auf $3.3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ in 2M H_2SO_4 . Die Stabilisierung des Komplexes wird durch die folgende Reaktion erklärt [57]:

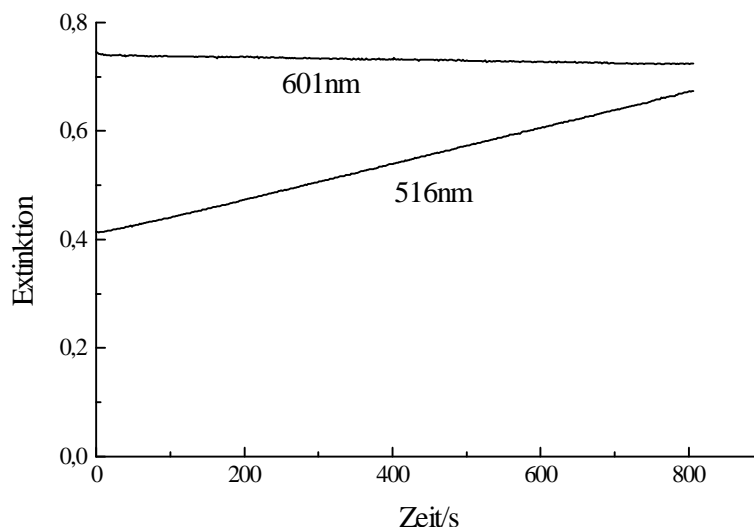


Abbildung 2.1. Veränderung der Extinktion bei 601 und 516 nm für eine Ferriin-Lösung in 1M H_2SO_4 .

In diesem Experiment beträgt die Schichtdicke 1.9cm. $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}] = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Die wesentliche Zunahme der Extinktion bei 516nm ist durch die starke Absorption des Ferriins (Extinktionskoeffizient des Ferriins $\epsilon_{\text{II}}^{516} = 12000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, Extinktionskoeffizient des Ferrins $\epsilon_{\text{III}}^{516} = 400 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) bedingt. Bei 601nm betragen die Extinktionskoeffizienten des Ferrins und Ferriins $900 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ bzw. $200 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Wir haben die Stabilität des Ferriins und Ferrins in 1M H_2SO_4 überprüft. Die Extinktion wurde bei 516 nm und bei 601 nm registriert, denn die Absorptionsmaxima des Ferriins bzw. Ferrins liegen in

der Nähe dieser Wellenlängen. Es wurde keine signifikante Veränderung der Extinktion für Ferroin-Lösungen innerhalb der Reaktionszeiten beobachtet, die für unsere Experimente mit autokatalytischen und oszillierenden Reaktionen typisch sind. Deswegen lassen wir die Dissoziation des Ferroins beim Betrachten unseres Systems außer Acht. Die Lösungen des Ferroins in 1M Schwefelsäure enthalten normalerweise eine kleine Menge des Ferroins, was auf die Reduktion des Ferroins durch Wasser zurückzuführen ist. Die Extinktion bei 601 nm nimmt mit der Zeit allmählich ab (Abb.2.1).

Mit einer Geschwindigkeitskonstante quasi-erster Ordnung $k = 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ist die Reduktion des Ferroins in der 1M Schwefelsäure für das Verhalten des gesamten oszillierenden Systems von keiner großen Bedeutung.

2.5. Reaktion R6 von Ferroin mit BrO_2 -Radikalen

Für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



wurde in früheren Arbeiten [58] der Wert $k_6 = 1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ abgeschätzt.

Eine direkte Bestimmung der entsprechenden Konstante für Cer(III) war möglich [59], wobei die BrO_2 -Radikale durch Zugabe von Methanol in eine Bromat-Lösung erzeugt wurden. Im Ferroin-Fall führt ein solches Vorgehen wegen des raschen Eintretens der autokatalytischen Reaktion nicht zum Erfolg. Wir haben diese Reaktion analog zum Ruthenium-System [51] untersucht, indem die Reaktion von Cer(IV) mit bromiger Säure als eine Quelle von BrO_2 -Radikalen benutzt wurde.



In diesem Reaktionssystem darf man die parallele Oxidation von Ferroin durch Cer(IV)



nicht außer Acht lassen.

In unseren Experimenten wurde die Extinktionsänderung bei 516 nm mit Hilfe der Zweiwellenlängemethode in einer Meßzelle mit einem Volumen von 70ml und einer Schichtdicke von 5.9 cm verfolgt. Die gleichzeitige Einspritzung von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ - und NaBrO_2 -Lösungen in die Ferroin-Lösung in 1M H_2SO_4 führte zu den folgenden Anfangskonzentrationen: $[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]_0 = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und $[\text{HBrO}_2]_0 = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ (Abb.2.2-2) bzw. $[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]_0 = 7 \cdot 10^{-8} \text{ M}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ und $[\text{HBrO}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-7} \text{ M}$. In einem weiteren Experiment wurde nur die Einspritzung von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in die Ferroin-Lösung durchgeführt (Abb.2.2-1). Es stellte sich heraus, daß die Reaktion Z2.4 sehr schnell im Vergleich mit der Reaktion Z2.3 ist; dadurch ist der Einfluß der Reaktion R6 auf den gesamten Reaktionsverlauf gering (Abb.2.2).

Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ferroin und Cer(IV) wurde bei verschiedenen Anfangskonzentrationen der Edukte gemessen, wobei Cer(IV) immer im Überschuß gegenüber Ferroin war. Unter solchen Bedingungen kann man die Reaktion als die Reaktion quasi-erster Ordnung mit der Geschwindigkeitskonstante $k'_{\text{Z2.4}} = k_{\text{Z2.4}}[\text{Ce}^{4+}]_0$ betrachten. Die Konstante $k'_{\text{Z2.4}}$ erhält man als Stei-

gung der logarithmischen Darstellung. Die Abhängigkeit der Konstante $k'_{Z2.4}$ von der Konzentration des Cer(IV) ist in Abb.2.3 dargestellt.

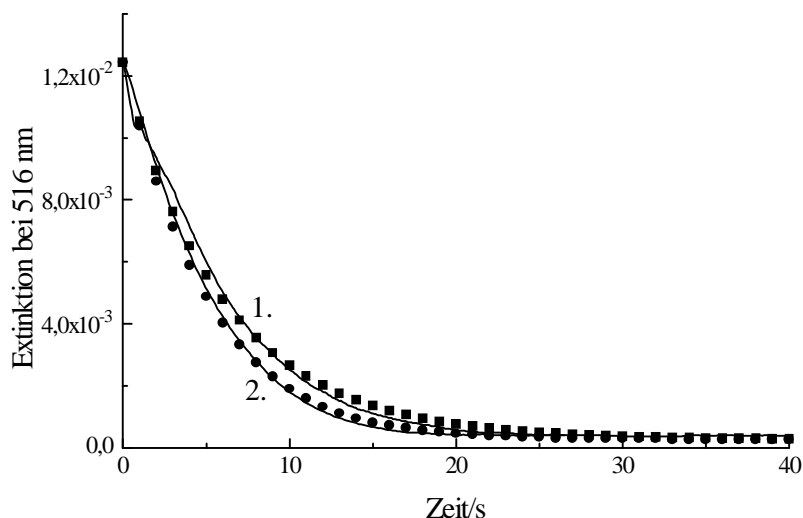


Abbildung 2.2. Extinktionsänderung bei 516 nm im Laufe der Ce^{4+} – $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ – bzw. Ce^{4+} – $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ – HBrO_2 – Reaktion in 1M H_2SO_4 .

1. Durchgezogene Linie: Experiment mit $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{M}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{M}$. Vierecke: Simulation mit $k_{Z2.4} = 1 \cdot 10^5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$.
2. Durchgezogene Linie: Experiment mit $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 1.9 \cdot 10^{-6} \text{M}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{M}$, $[\text{HBrO}_2]_0 = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{M}$. Punkte: Simulation mit $k_{Z2.4} = 1 \cdot 10^5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_{Z2.3} = 1.2 \cdot 10^4 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $k_6 = 1 \cdot 10^7 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1}$.

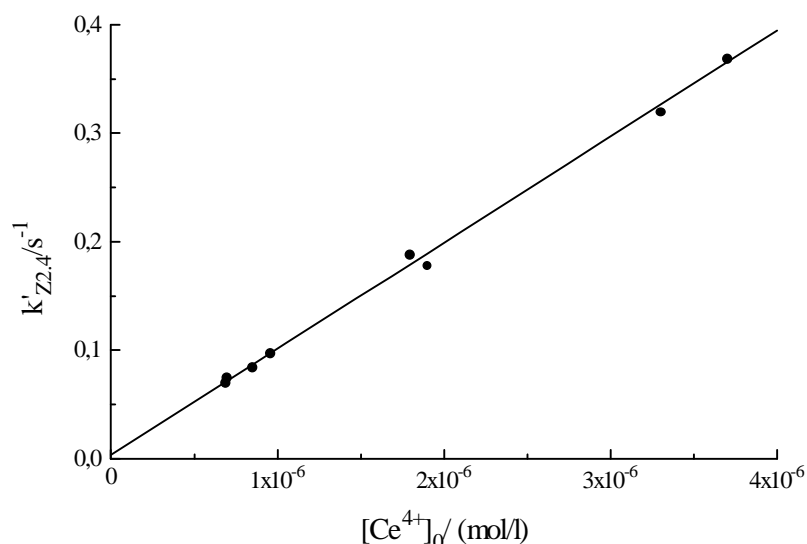


Abbildung 2.3. Bestimmung der $k_{Z2.4}$.

Punkte: experimentelle Daten; Ausgleichsgerade: $k'_{Z2.4} = 3 \cdot 10^{-3} + 9.7 \cdot 10^4 [\text{Ce}^{4+}]_0$.

Die Steigung der Geraden $k'_{Z2.4}$ gegen $[\text{Ce}^{4+}]_0$ ergibt einen Wert $k_{Z2.4} = 1.0 \cdot 10^5 \pm 0.05 \cdot 10^5 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$. Dieser Wert ist etwa 10 mal größer als die Geschwindigkeitskonstante der Bildung der BrO_2 -Radikalen Z2.3. Das bedeutet, daß die Abnahme der Ferroinkonzentration im System $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ – Ce^{4+} – HBrO_2 in erster Linie nicht durch R6, sondern durch die Reaktion Z2.4 bedingt ist. Die Anfangsgeschwindigkeit ist in den beiden Systemen ($\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ – Ce^{4+} bzw. $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ – Ce^{4+} – HBrO_2)

gleich (Abb.2.2, Kurven 1 bzw. 2). Erst mit der Zunahme der Konzentration von $\text{BrO}_2\cdot$ beschleunigt sich die Abnahme der Ferroinkonzentration. Die Tatsache, daß die Reaktion in Anwesenheit von HBrO_2 schneller verläuft, deutet darauf hin, daß die Reaktion R6 viel schneller ist als die Reaktion Z2.4. Die beste Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment wurde erreicht, wenn die Konstante k_{R6} zwischen $1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ und $5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ gewählt wurde. Die Extinktion bei 516 nm wurde nach der Beziehung

$$E = d([\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] \epsilon_{\text{II}} + [\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}] \epsilon_{\text{III}}), \quad (2.1)$$

berechnet (Vierecke und Punkte in Abb.2.2), wo $\epsilon_{\text{II}} = 12000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon_{\text{III}} = 400 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ die Extinktionskoeffizienten des Ferroins bzw. Ferriins und d die Schichtdicke ist. Die Extinktion von Ce^{4+} und Ce^{3+} ist bei 516 nm vernachlässigbar klein.

2.6. Reaktionen des Ferroin/Ferriin - Paars mit anderen Oxobrom- und Bromverbindungen

Bei der Untersuchung der Reaktion R6 überprüften wir außerdem die Rückreaktion zwischen Ferriin und bromiger Säure. In diesen Experimenten wurde NaBrO_2 in eine Lösung von Ferriin in 1M H_2SO_4 eingespritzt. Wider Erwarten nahm die Extinktion bei 516 nm nicht zu, was auf die Bildung von Ferroin durch Ferriin-Reduktion hingewiesen hätte, sondern ab. Dies kann man wie folgt erklären. Wie gezeigt wurde (Abb.2.1), enthält Ferriin in 1M H_2SO_4 Spuren der reduzierten Form Ferroin. Bei der Zugabe der Bromit-Lösung reagieren gerade diese Spuren von Ferroin, was zur Senkung der Extinktion auf das Niveau der reinen Ferriin-Lösung führt. Wenn Reaktion R6 bei 647 nm verfolgt wird, wird keine Extinktionsänderung beobachtet, weil bei dieser Wellenlänge die Extinktion des Ferroins sehr gering ist.

Die Reaktion zwischen Ferroin und HBrO_2



ist bereits im Kontext der oszillierenden Reaktionen mit einer Geschwindigkeitskonstante $k_{17} = 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ erwähnt [58] worden. Wir haben diese Reaktion mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des Ferroins und des Natriumbromits untersucht, wobei das Bromit immer im Überschuß gegenüber Ferroin war (Abb.2.4). Die Extinktionsmessungen erfolgten mit Hilfe der Zweiwellenlängemethode in einer Meßzelle mit einem Volumen von 15 ml und einer Schichtdicke von 1.9 cm.

Bei der Simulation dieser Reaktion muß man berücksichtigen, daß das Bromit als Verunreinigung eine kleine Menge von Bromat enthält (s. Kapitel.4.4.). Der Gehalt an Bromat überschreitet normalerweise nicht die Grenze von 10%, kann jedoch die Reaktion von Ferroin mit Bromit beschleunigen, und zwar bis zum Eintreten der autokatalytischen Reaktion. In Abb.2.4 sind die theoretischen Kurven (Punkte) dargestellt, die unter der Annahme $k_{17} = 550 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $[\text{BrO}_3^-] = 0.005 [\text{HBrO}_2]_0$ berechnet wurden. Diese Simulation beschreibt die Abnahme der Konzentration des Ferroins ganz vernünftig.

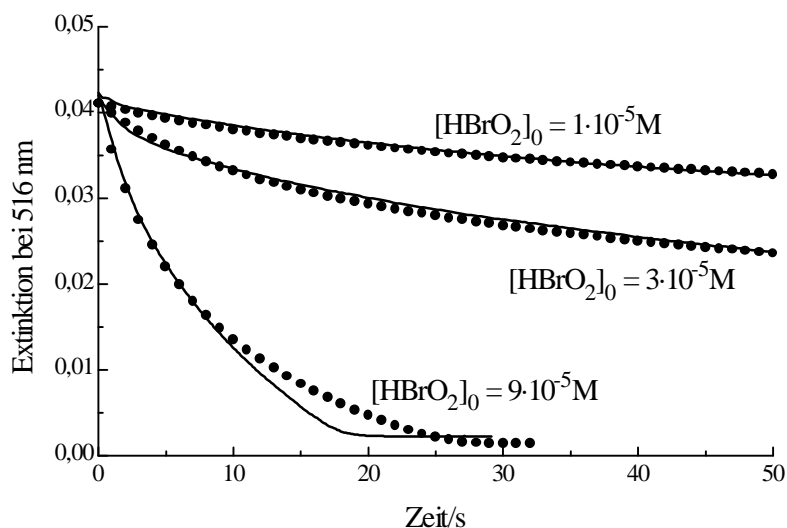


Abbildung 2.4. Veränderung der Extinktion bei 516nm im Laufe der $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} - \text{HBrO}_2$ -Reaktion mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 1.8 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ und verschiedenen $[\text{HBrO}_2]_0$.

Durchgezogene Linien: Experiment. Punkte: Simulation.

Langsam wird Ferroin durch Brom (Abb.2.5) und Hypobromit (Abb.2.6) oxidiert. In diesen Experimenten wurden die Lösungen von Brom bzw. von HOBr in 1M H_2SO_4 in die Lösung des Ferroins in 1M H_2SO_4 eingespritzt. Die in allen Experimenten übliche Einleitung des Stickstoffs wurde im Falle von Brom unmittelbar nach dem Einspritzen des Eduktes eingestellt, damit die Konzentration von Brom dadurch nicht geändert wird. Die Extinktionsveränderung wurde bei 516 nm (Abb.2.5) und 409 nm (nahe dem Absorptionsmaximum von Brom) verfolgt.

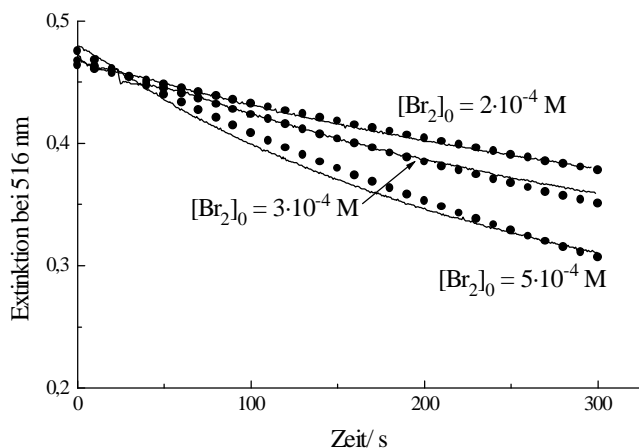


Abbildung 2.5. Reaktion von Ferroin mit Brom. $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Die Schichtdicke ist 1.9 cm. Durchgezogene Linien: Experiment. Punkte: Simulation.

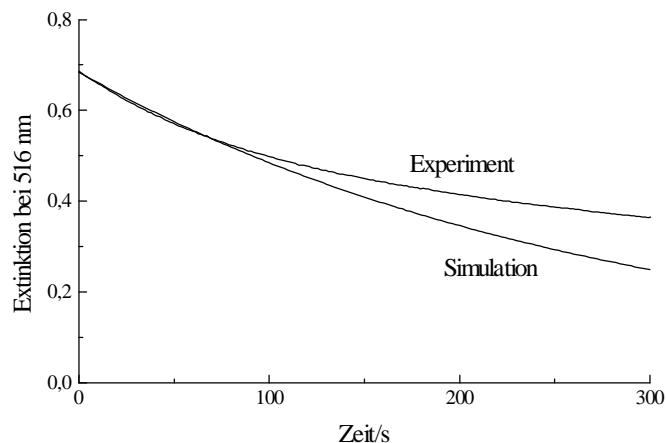
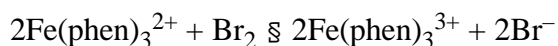


Abbildung 2.6. Reaktion von Ferroin mit Hypobromit. $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{HOBr}]_0 = 9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Die Schichtdicke ist 1.9 cm.

Die Reaktion von Ferroin mit Brom



R18

wird durch die Rückreaktion von Ferroin mit Bromid verlangsamt. Bei der Untersuchung dieser Reaktion wurde eine Lösung von Ferroin in eine Lösung von KBr in 1M H_2SO_4 eingespritzt. Die

Einleitung von N_2 wurde ebenso unmittelbar nach der Einspritzung eingestellt. Die Extinktionsänderung wurde gleichzeitig bei 647 und 516 nm verfolgt.

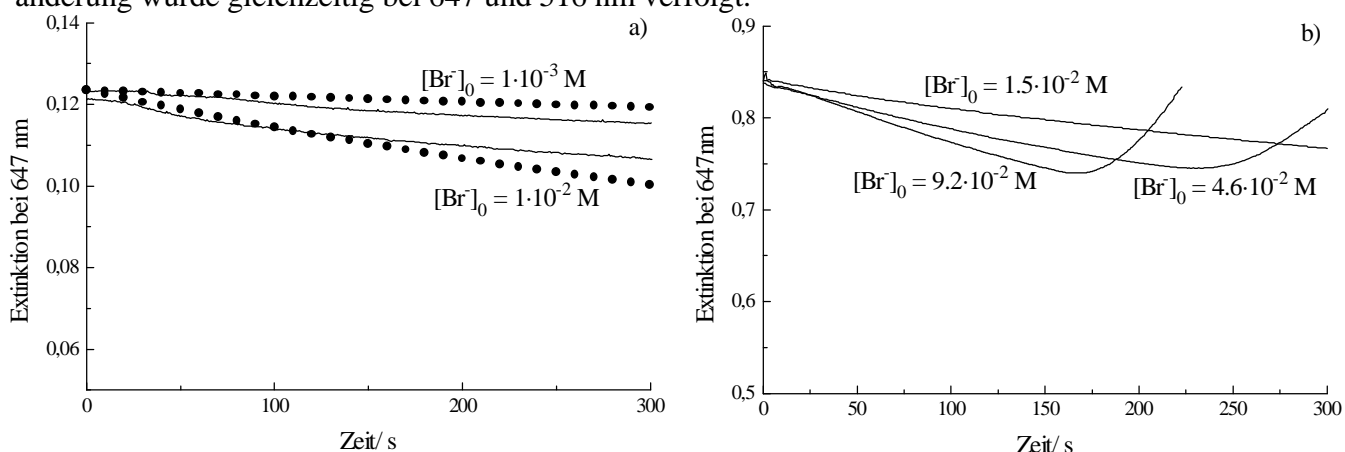


Abbildung 2.7. Reaktion von Ferrin mit Bromid.

a) $[Fe(phen)_3^{3+}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l. b) $[Fe(phen)_3^{3+}]_0 = 6.8 \cdot 10^{-4}$ mol/l.
Schichtdicke ist 1.9 cm. Durchgezogene Linie: Experiment. Punkte: Simulation.

Während der Reaktion nimmt die Extinktion bei 647 nm ab (Verbrauch des Ferrins) (Abb.2.7-a), und gleichzeitig nimmt die Extinktion bei 516 nm zu (Bildung des Ferroins). Im Falle höherer Anfangskonzentrationen von Ferrin und Bromid (Abb.2.7-b) steigt die Extinktion bei beiden Wellenlängen später wieder an, und es bildet sich ein Niederschlag. Kéki u.a. [58] hatten einen roten Niederschlag im System Ferroin–Bromat–Bromid beobachtet und ihn als $Fe(phen)_3(Br_3)_2$ identifiziert. Eine Bromierung der Phenanthrolin-Liganden konnte im Infrarotspektrum nicht festgestellt werden und wurde dadurch ausgeschlossen. Durch die Titration der Ferroin–Bromid-Lösung mit Brom wurde das Löslichkeitsprodukt als $L = [Fe(phen)_3^{2+}][Br_2]^2[Br^-]^2 \approx 10^{-13} M^5$ bestimmt.

Wir haben das Löslichkeitsprodukt auch in unseren Experimenten (Abb.2.7-b) abgeschätzt. Im Gegensatz zu Kéki u.a. [58] haben wir das Löslichkeitsprodukt als

$$L = [Fe(phen)_3^{2+}][Br_3^-]^2 \quad (2.2)$$

definiert.

Die schwerlösliche Verbindung $Fe(phen)_3(Br_3)_2$ bildet sich nach der Gleichung



Das Gleichgewicht



das die Löslichkeit von $Fe(phen)_3(Br_3)_2$ wesentlich beeinflusst, wird dadurch auch berücksichtigt. Für die Ermittlung des Löslichkeitsproduktes wurde die Ferroinkonzentration, bei der der Niederschlag erscheint, den kinetischen Experimenten (Abb.2.7-b) entnommen:

$$[Fe(phen)_3^{2+}] = \frac{\frac{E}{d} - [Fe(phen)_3^{3+}]_0 \epsilon_{III}^{647}}{\epsilon_{II}^{647} - \epsilon_{III}^{647}}, \quad (2.3)$$

wo E die Extinktion im Minimum der kinetischen Kurve (Niederschlagerscheinung) ist, und die Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{II}^{647} = 25 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für Ferroin bzw. $\epsilon_{III}^{647} = 650 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ für Ferriin benutzt wurden. Für die Bestimmung der Tribromidkonzentration werden zwei Gleichungen benutzt. Erstens,

$$[\text{Br}_3^-] + [\text{Br}_2] = [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]/2,$$

was aus den chemischen Gleichungen R18 und Z2.6 folgt, und zweitens,

$$\frac{[\text{Br}_3^-]}{[\text{Br}^-][\text{Br}_2]} = K,$$

wo $K = 17 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}$ [60] die Gleichgewichtskonstante der Reaktion Z2.6 ist. Daraus kann für $[\text{Br}_3^-]$ der Ausdruck

$$[\text{Br}_3^-] = \frac{K[\text{Br}^-][\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]}{2(1 + K[\text{Br}^-])} \quad (2.4)$$

hergeleitet werden.

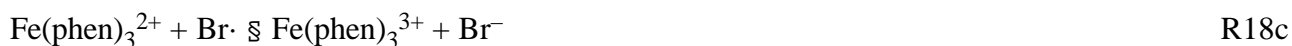
Es wird angenommen, daß sich die Bromidkonzentration im Laufe der Reaktion nicht ändert, weil Bromid immer im Überschuß ist. Die erhaltenen Werte der Ferroin- und Tribromidkonzentration und des Löslichkeitsproduktes sind für die in Abb.2.7-b gezeigten Experimente in Tab.2.1 dargestellt.

Tabelle 2.1. Bestimmung des Löslichkeitsproduktes von Ferrointribromid.

$[\text{Br}^-]_0 / (\text{mol/l})$	Extinktion, E , im Minimum	$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] / (\text{mol/l})$ nach Formel (2.3)	$[\text{Br}_3^-] / (\text{mol/l})$ nach Formel (2.4)	$L / (\text{mol}^3/\text{l}^3)$ nach Formel (2.2)
$9.2 \cdot 10^{-2}$	0.739	$8.49 \cdot 10^{-5}$	$2.59 \cdot 10^{-5}$	$5.7 \cdot 10^{-14}$
$4.6 \cdot 10^{-2}$	0.744	$8.07 \cdot 10^{-5}$	$1.77 \cdot 10^{-5}$	$2.5 \cdot 10^{-14}$
$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.767	$6.13 \cdot 10^{-5}$	$6.23 \cdot 10^{-6}$	$2.4 \cdot 10^{-15}$

Der erhaltene Wert des Löslichkeitsproduktes beträgt $L \approx 10^{-14} \text{ M}^3$.

Für die Simulation wird das folgende Reaktionsschema vorgeschlagen:



Der gesamte Prozeß ist



Der gesamte Prozeß ist



Die Reaktionen R1–R7 und R17 und Z2.5, Z2.6 wurden ebenso einbezogen. Bei der Extinktionsberechnung wurde die Extinktion von Brom bei 516 nm mit dem Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\text{Br}_2} = 20 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ in der Formel 2.1 berücksichtigt.

Es wird angenommen, daß die Reaktionen R18b, R18c und R19b schnell sind und die Reaktionen R18a bzw. R19a geschwindigkeitsbestimmende Schritten sind. Eine zusätzliche Einschränkung ist es, daß in der Reaktion R18 ein Gleichgewicht (Gleichgewichtskonstante $K_{18} = 11 \text{ mol/l}$ [46]) vorliegt. Dies bedeutet, daß alle Reaktionsschritte R18a–R18c ebenfalls umkehrbar sind. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{18b} und k_{-18b} wurden gleich $1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ bzw. $1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ausgewählt, was ein typischer Wert für Radikal–Radikal-Reaktionen ist [31]. Die Konstante k_{19b} wurde auf $1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ gesetzt [61]. Die Geschwindigkeitskonstante k_{18a} wurde aus der Steigung der kinetischen Kurve am Anfang der Reaktion von Ferroin mit Brom (Abb.2.5) entsprechend der Kinetik erster Ordnung auf den Wert von 2 bis $3 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ abgeschätzt. Ähnlich wurden Konstanten k_{-18c} ($0.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) in den Experimenten mit kleinen Bromidkonzentrationen (Abb.2.7-a) und k_{19a} ($3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$) bestimmt. Die Konstanten k_{-18a} , k_{18c} wurden als $4.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bzw. $2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ausgewählt, wobei die Bedingung

$$\frac{k_{-18a}}{k_{18a}} \frac{k_{-18c}}{k_{18c}} = K_{18} = 11 \text{ mol/l},$$

berücksichtigt wurde. Die Konstanten $k_{Z2.6} = 1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_{-Z2.6} = 6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ wurden der Arbeit von Gao und Försterling [51] entnommen, sowie die Konstanten $k_{Z2.5} = 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_{-Z2.5} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ der Arbeit von Kéki u.a. [58].

Mit diesem Modell kann die Reaktion von Ferroin mit Brom (Punkte in Abb.2.5) vernünftig gut simuliert werden. Gewisse Schwierigkeiten entstehen bei der Simulation der Rückreaktion R₋₁₈ von Ferroin mit Bromid. Während dieses Modell die Reaktion bei kleinen Konzentrationen an Bromid relativ gut beschreiben kann (Punkte in Abb.2.7-a), beobachtet man eine große Abweichung zwischen dem Experiment und der Simulation bei größeren Bromidkonzentrationen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß in diesen Experimenten die Extinktion der Lösung durch die Niederschlagteilchen etwas erhöht wird, noch bevor der Niederschlag sichtbar wird und sich durch Anstieg der Extinktion (Abb.2.7-b) registrieren läßt. Dies würde die Quasi-Verlangsamung der Reaktion und als Folge ein zu niedriges Löslichkeitsprodukt erklären. Die erhaltenen Werte der Geschwindigkeitskonstanten sind den Ergebnissen von Ige u.a. [62] ähnlich, die über eine Konstante $k_{18} = 1.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und über eine langsame Reaktion von Ferroin mit Bromid berichtet haben. Eine solche Konstante k_{18} ist jedoch viel niedriger als der von Kéki u.a. [58] berichtete Wert von $100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Nicht besonders erfolgreich ist die Simulation der Reaktion von Ferroin mit Hypobromit. Während unser Wert von k_{19a} dem von Kéki u.a. $k = 1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ähnlich ist, beschreibt unser Modell den Verlauf der Reaktion nur am Anfang gut (Abb.2.6), wonach sich die Reaktion verlangsamt. Diese Reaktion wurde bereits im Kontext der thermodynamischen Ungünstigkeit des Schrittes R19a diskutiert [63, 64]. Eine Alternative zum Schema R18–R19 wäre ein Zweielektronenübertragungmechanismus, der die Bildung von Fe(IV) einschließt. Die Existenz der Verbindungen des Eisens in der Oxidationsstufe IV könnte mehrere ungeklärte Besonderheiten der Ferroin–Bromverbindungen-Reaktionen beleuchten, ist jedoch äußerst fraglich.

Wie bereits bemerkt wurde, beschreibt der Mechanismus R18–R19 die in Frage stehenden Reaktionen nur in eingeschränkten Konzentrations- und Zeitbereichen. Diese Reaktionen, die das System Ferroin–Bromat–Bromid (Minimaloszillator) [64, 58] so interessant machen, spielen jedoch keine wesentliche Rolle im BZ-System. Für die in der BZ-Reaktion wichtigen Konzentrationsbereiche ist der vorgeschlagene Mechanismus R18–R19 völlig ausreichend.

2.7. Autokatalytische Reaktion von Ferroin mit Bromat

Die erste Untersuchung der Reaktion von Ferroin mit Bromat in saurem Medium wurde von Körös u.a. [65] unternommen. Diese Studie zeigte, daß der Mechanismus dieser Reaktion entscheidend vom Verhältnis der Konzentrationen des Ferroins und des Bromats abhängt. Wenn $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] \approx [\text{BrO}_3^-]$, findet eine langsame Oxidation des Ferroins durch Bromat statt, während bei $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] \ll [\text{BrO}_3^-]$ die Reaktion autokatalytisch verläuft. Die mathematische Analyse der autokatalytischen Reaktion wurde von Rovinsky und Zhabotinsky [47, 66] durchgeführt und später von Kuhnert u.a. [41] ergänzt. Dieses Modell besteht aus drei Teilreaktionen:



Der gesamte Prozeß ist



In diesem Modell wurden zwei Vereinfachungen gemacht: 1) die Rückreaktion R–5a und 2) die Disproportionierung von HBrO_2 (R4) werden vernachlässigt. Die Reaktion R5a ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Gao und Försterling [51] zeigten jedoch, daß in diesem Modell ein zu kleiner Wert der Konstante k_{5a} erhalten wird ($k_{5a} = 34 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$). Unter Berücksichtigung der Reaktionen R–5a und R4 erhielten sie den Wert $k_{5a} = 48 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

In dieser Arbeit wurde die autokatalytische Reaktion von Ferroin mit Bromat bei verschiedenen Konzentrationen von Ferroin und Bromat untersucht. Die kinetischen Messungen erfolgten in einer Meßzelle mit einem Volumen von 15 ml und einer Schichtdicke von 1.9 cm. Die Extinktionsveränderung wurde bei 516 nm verfolgt. Die Reaktion wurde durch Zugabe einer wäßrigen Bromatlösung in die saure Ferroin-Lösung unter dem ständigen Einleiten von Stickstoff gestartet. Die Stammlösungen von Ferroin und Bromat wurden zusätzlich vor dem Experiment mit Stickstoff gespült. Aus der gemessenen Extinktion wurden die Konzentrationen von Ferroin und Ferriin nach den Gleichungen

$$\left[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} \right] = \frac{E - \epsilon_{\text{III}}^{516} dc_0}{d(\epsilon_{\text{II}}^{516} - \epsilon_{\text{III}}^{516})} \quad \text{und} \quad (2.5)$$

$$\left[\text{Fe(phen)}_3^{3+} \right] = \frac{E - \epsilon_{\text{II}}^{516} dc_0}{d(\epsilon_{\text{III}}^{516} - \epsilon_{\text{II}}^{516})} \quad (2.6)$$

berechnet, wo c_0 die Anfangskonzentration von Ferroin ist, für die die Gleichung $c_0 = [\text{Fe(phen)}_3^{2+}] + [\text{Fe(phen)}_3^{3+}]$ gilt. Ein für die autokatalytische Reaktion typischer Verlauf der Konzentrationen von Ferroin und Ferriin ist in Abb.2.8 dargestellt.

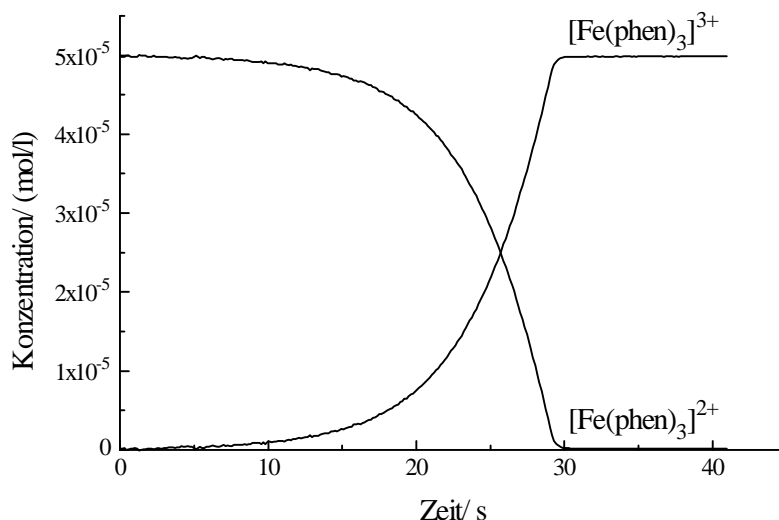


Abbildung 2.8. Veränderung der Konzentrationen von Ferroin und Ferriin im Laufe der autokatalytischen Reaktion.

$$[\text{Fe(phen)}_3^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}, [\text{BrO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Man beobachtet eine Induktionsperiode, im Laufe derer sich das notwendige HBrO_2 bildet; anschließend findet eine rasche Oxidation von Ferroin zu Ferriin statt. Im Verlaufe der Induktionsperiode nimmt die Ferroin-Konzentration langsam ab. Vergleicht man das Verhalten des Ferroin-Bromat-Systems mit dem des Ruthenium(II)-Bromat-Systems (Abb.2.9), so kann man feststellen, daß die Abnahme der Katalysatorkonzentration im Laufe der Induktionsperiode im Falle von Ferroin ausgeprägter ist.

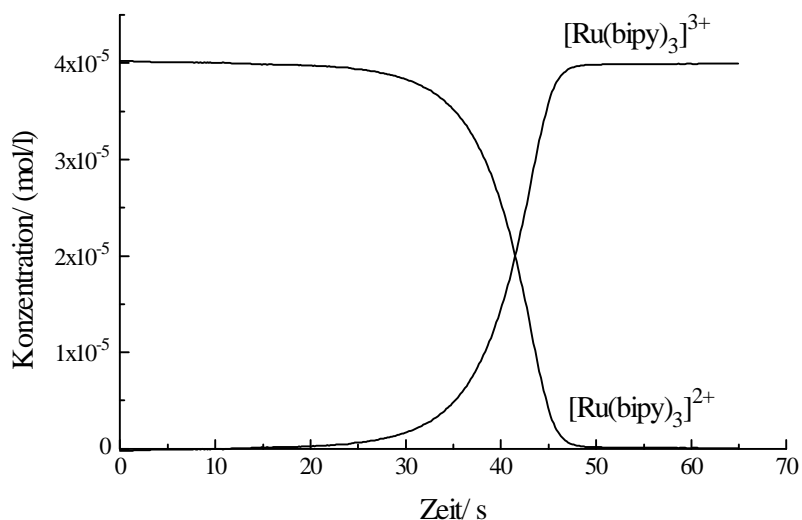


Abbildung 2.9. Autokatalytische Reaktion von Ru(bipy)_3^{2+} mit Bromat.

$$[\text{Ru(bipy)}_3^{2+}]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}, [\text{BrO}_3^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$
 Die Extinktions-

messung erfolgte bei 450 nm unter den gleichen Bedingungen wie im Fall von Ferroin. Die Konzentrationen von Ru(II)- und Ru(III)-Komplexen wurde nach den Formeln (2.5) und (2.6) mit den Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{Ru(II)}} = 12400 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{Ru(III)}} = 330 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ berechnet.

Die Abnahme der Konzentration von Ferroin ist auf eine langsame direkte Oxidation von Ferroin durch Bromat zurückzuführen. Sie kann sogar bei so geringen Konzentrationen von Ferroin und Bromat beobachtet werden, bei denen die autokatalytische Reaktion nicht mehr initiiert werden kann (Abb.2.10).

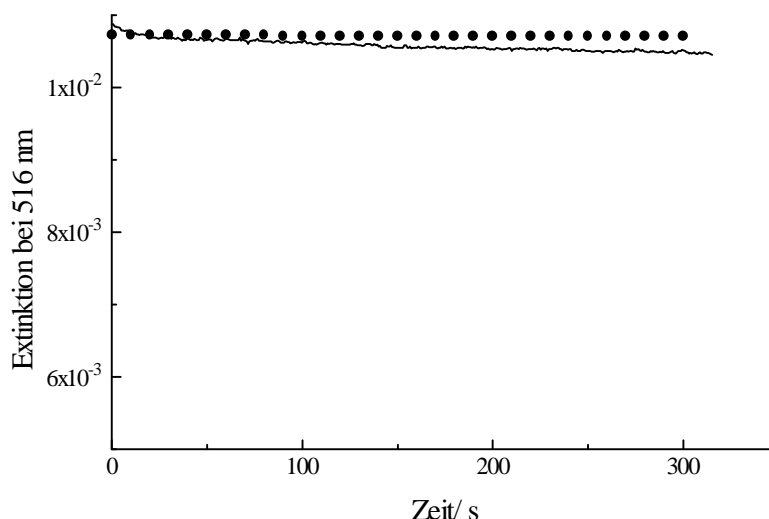
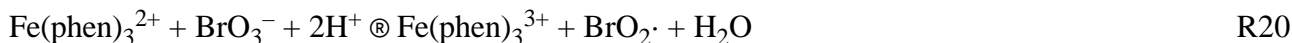


Abbildung 2.10. Extinktionsveränderung bei der Oxidation von Ferriin durch Bromat.

$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 4.7 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$, $[\text{BrO}_3^-] = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Schichtdicke ist 1.9 cm. Durchgezogene Linie: Experiment; Punkte: Simulation.

Der Unterschied zwischen den Ferriin- und Ruthenium(II)-Systemen macht sich außerdem in der Dauer der Induktionsperiode bemerkbar, die im Ferriin-System etwas kürzer ist als im Falle von Ruthenium(II). Dies liegt sicherlich daran, daß die direkte Oxidation von Ferriin durch Bromat neben der Reaktion R7 eine zusätzliche Quelle von $\text{BrO}_2\cdot$ -Radikalen ist:



Diese Reaktion mit einer Geschwindigkeitskonstanten $k_{20} = 0.02 \text{ M}^{-5}\text{s}^{-1}$ wurde bei der Simulation der gesamten autokatalytischen Reaktion benutzt.

Der Einfluß der Reaktion R6 von Ferriin mit $\text{BrO}_2\cdot$ -Radikalen zeigt sich insbesondere an der Steilheit des exponentiellen Teils am Ende der Reaktion. Um die durch die Experimente mit Cer(IV) und Bromit (Kap.2.5) ermittelte Konstante $k_6 = 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} - 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ zu präzisieren, wurde die autokatalytische Reaktion mit einer sehr kleinen Ferriin-Konzentration durchgeführt, bei der die kinetische Kurve relativ geneigt verläuft (Abb.2.11-a). In Abb.2.11-b ist der exponentielle Teil der experimentellen Kurve vergrößert dargestellt.

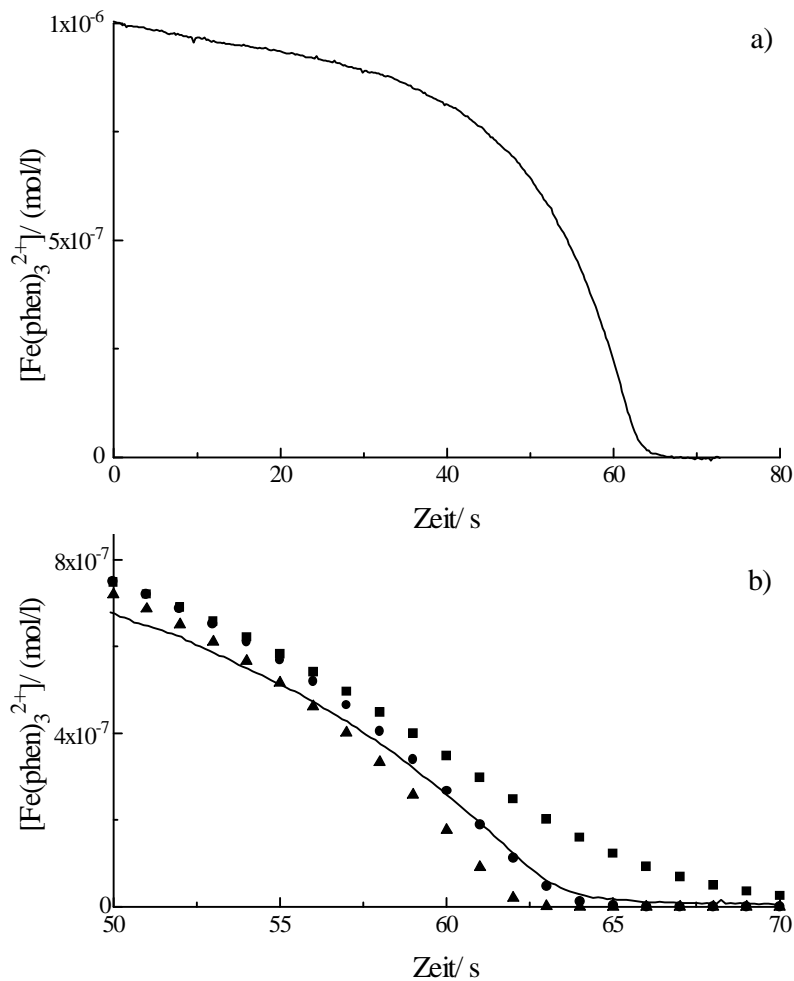


Abbildung 2.11. Bestimmung der Konstanten k_6 .

a) Autokatalytische Reaktion mit kleiner Ferriin-Konzentration $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ und $[\text{BrO}_3^-] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. b) Der letzte Teil der Reaktion. Durchgezogene Linie: Experiment; Punkte: Simulation mit $k_6 = 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$; Vierecke: Simulation mit $k_6 = 1 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$; Dreiecke: Simulation mit $k_6 = 1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

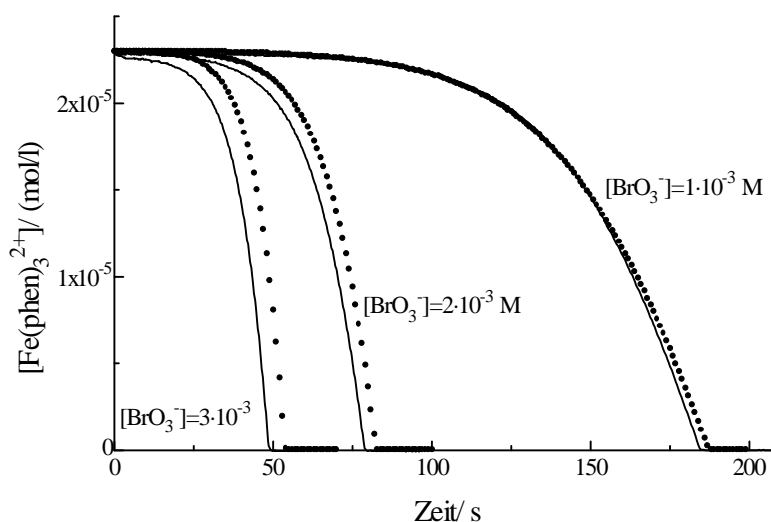
Die beste Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Simulation erhält man mit einer Konstanten $k_6 = 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Abb.2.12 stellt den Verlauf der Ferriin-Konzentration bei der autokatalytischen Reaktion mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Bromat dar. Die Simulation des Systems erfolgte nach dem Modell R1–R7, R17–R20 (Tab.2.2). Bei der Simulation wurden die Anfangskonzentrationen von HBrO_2 , $\text{BrO}_2\cdot$ und Br^- gleich 0 gesetzt, weil eine neutrale Bromat-Lösung benutzt wurde. Die Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment ist sehr gut. Der exponentielle Verlauf der Konzentration am Ende der Reaktion und die Induktionszeit werden durch das benutzte Modell hervorragend wiedergegeben.

Tabelle 2.2. Der Mechanismus der autokatalytischen Reaktion mit Ferroin als Katalysator.

Reaktionsnummer	Reaktion	Konstante Hinreaktion	der Konstante Rückreaktion	der
R1	$\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ [22]	80s^{-1} [22]	
R2	$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HOBr}$	$2.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ [22]	$2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [22]	
R3	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{HBrO}_2$	$1.2 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ [20]	$3.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [20]	
R4a	$\text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{BrO}_2^+$	$2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [23]	$1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ [23]	
R4b	$\text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{BrO}_2^+ \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+$	$1.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [23]	0 [23]	
R5a	$\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$48 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ [51]	$3.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ [20]	
R5b	$\text{Br}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{BrO}_2\cdot$	$7.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$ [20]	$1.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [20]	
R6	$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{BrO}_2\cdot + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{HBrO}_2$	$5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ (a)	0 (a)	
R7	$2\text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HBrO}_2 + \text{HBrO}_4$	$7 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$ [27]	0 [27]	
R17a	$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{BrO}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$550 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ (a)	0 (a)	
R17b	$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{BrO}\cdot + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{HOBr}$	$1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ (a)	0 (a)	
R18a	$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{Br}_2\cdot^-$	$2.5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a)	$4.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a)	
R18b	$\text{Br}_2\cdot^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + \text{Br}\cdot$	$1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (a)	$1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a)	
R18c	$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{Br}\cdot \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{Br}^-$	$2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a)	$0.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a)	
R19a	$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{Br}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ (a)	0 (a)	
R19b	$2\text{Br}\cdot \rightleftharpoons \text{Br}_2$	$1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [61]	0 [61]	
R20	$\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+} + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{phen})_3^{3+} + \text{BrO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$0.02 \text{ M}^{-5}\text{s}^{-1}$ (a)	0 (a)	

(a) diese Arbeit.

Abbildung 2.12. Autokatalytische Reaktion mit verschiedenen Konzentrationen von Bromat. $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol/l}$.

Durchgezogene Linien: Experiment; Punkte: Simulation.

Ebenso gut spiegelt das Modell den Verlauf der autokatalytischen Reaktion mit verschiedenen Anfangskonzentrationen des Katalysators wieder (Abb.2.13).

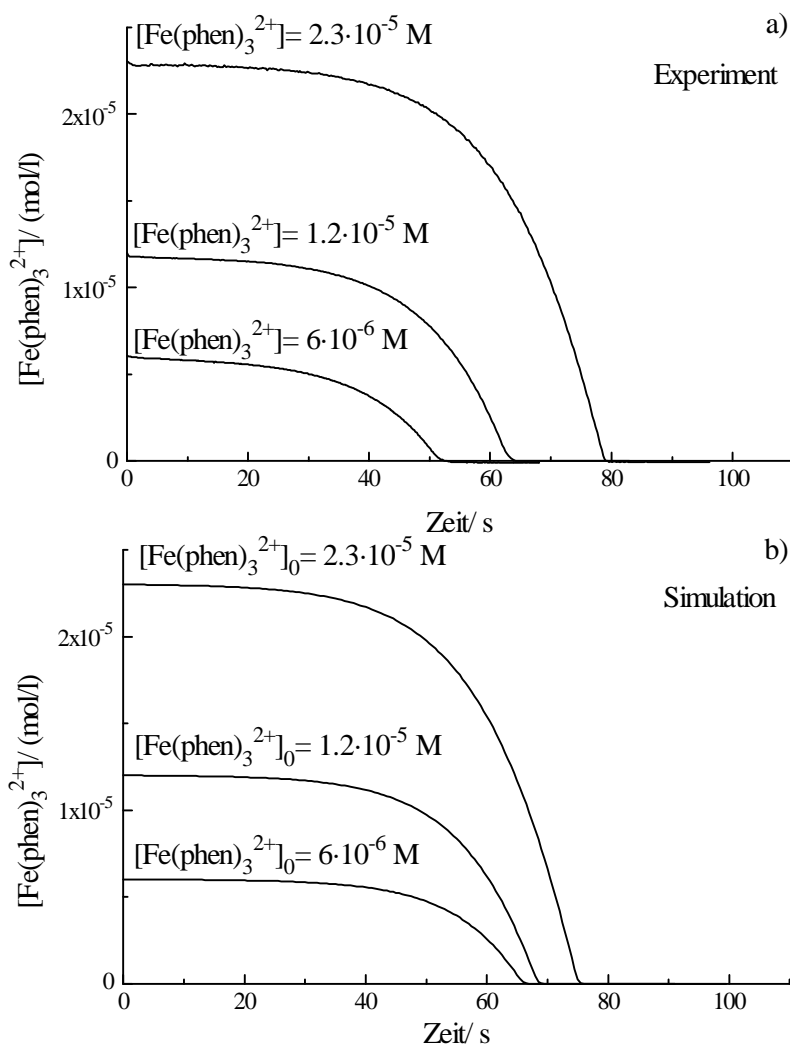


Abbildung 2.13. Autokatalytische Reaktion mit verschiedenen Konzentrationen von Ferroin.

$[\text{BrO}_3^-]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ mol/l}$. a) Experiment; b) Simulation.

2.7.1. Inhibierender Effekt von Bromid

Wegen der schnellen Reaktion R2 wird die Autokatalyse durch Bromid inhibiert. Die Induktionszeit verlängert sich in Anwesenheit von Bromid, bis das Bromid völlig verbraucht wird.

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Bromid auf die autokatalytische Reaktion überprüft, wobei die verschiedenen Bromidmengen vor dem Beginn der Reaktion durch Bromat in die Ferroin-Lösung zugegeben wurden. Da die Reaktion von Ferroin mit Brom, das sich nach der Reaktion R1 in diesem System bildet, eine merkliche Rolle spielt, wurde das Einleiten von Stickstoff sofort nach der Zugabe von Bromat eingestellt. Der Stickstoff strömte jedoch über die Oberfläche der Lösung, um das Eindringen von Luftsauerstoff zu verhindern. In Abb.2.14 ist der Verlauf der Ferroin-Konzentration bei der autokatalytischen Reaktion ohne und mit Bromid dargestellt.

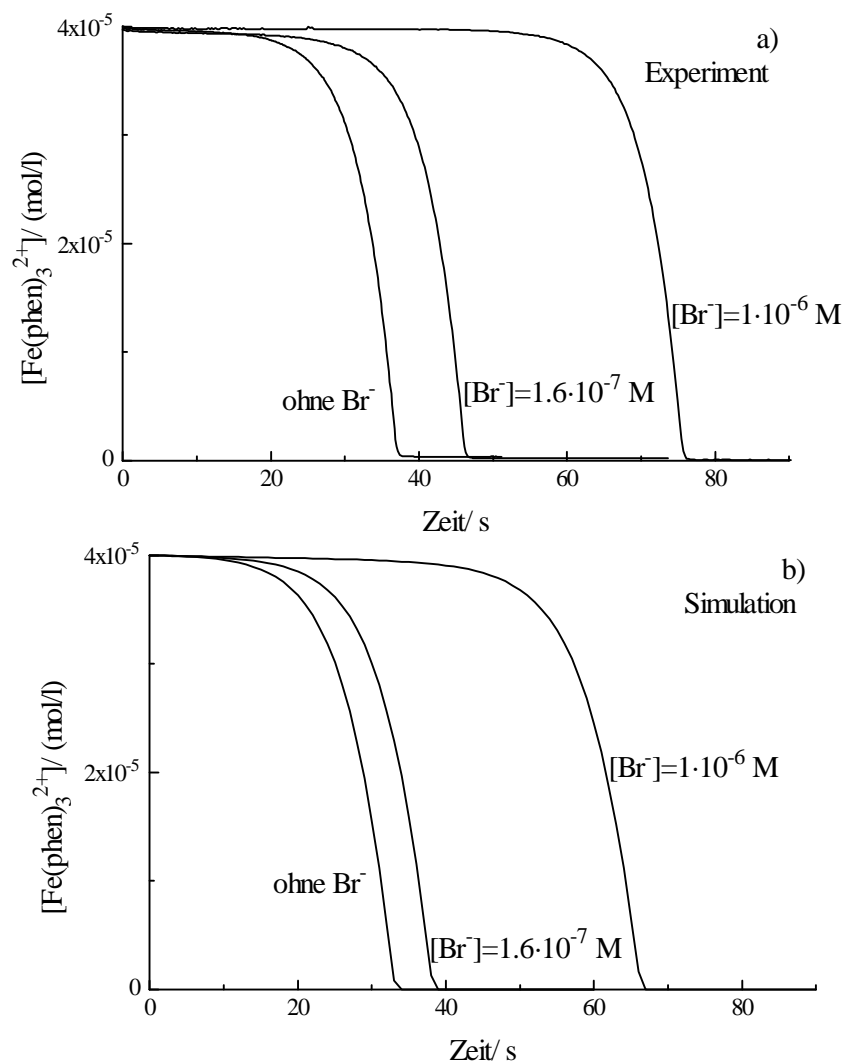
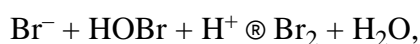


Abbildung 2.14. Inhibierender Einfluß von Bromid auf die autokatalytische Reaktion.

$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; ohne Bromid, mit $[\text{Br}^-]_0 = 1.6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$ und $[\text{Br}^-]_0 = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$. a) Experiment; b) Simulation nach dem Modell R1–R7, R17–R20 und Z2.5, Z2.6.

Die Veränderung der Bromid-Konzentration im Laufe der Reaktion wurde mit Hilfe einer bromid-selektiven Elektrode verfolgt. Wie von Noszticzius u.a. [56, 55] gezeigt wurde, wird das Elektrodenpotential auch durch Hypobromit infolge der Reaktion beeinflusst:



die sich an der Elektrodenoberfläche abspielt. Berücksichtigt man diesen Effekt, so kann die Veränderung der Konzentrationen von beiden Verbindungen beobachtet werden.

Die Kalibrierung der Elektrode erfolgte durch die Zugabe der bestimmten Mengen von KBr in 1M H_2SO_4 . Das Hypobromit wurde durch AgNO_3 ersetzt, weil die Ag^+ -Ionen den gleichen Effekt wie HOBr hervorrufen [56]. Die Kalibrationskurve ist in Abb.2.15 zu sehen. Für die Steigung der Ausgleichsgeraden ergaben sich die folgenden Werte: $dU/dp\text{Br} = -59.3 \text{ mV}$ und $dU/dp\text{Ag} = 58.4 \text{ mV}$, die dem Nernst-Wert (-59.16 mV bzw. 59.16 mV) sehr ähnlich sind. Bei den Konzentrationen nied-

riger als $1 \cdot 10^{-6}$ mol/l weicht die Abhängigkeit des Potentials von pBr oder pAg von der Linearität ab.

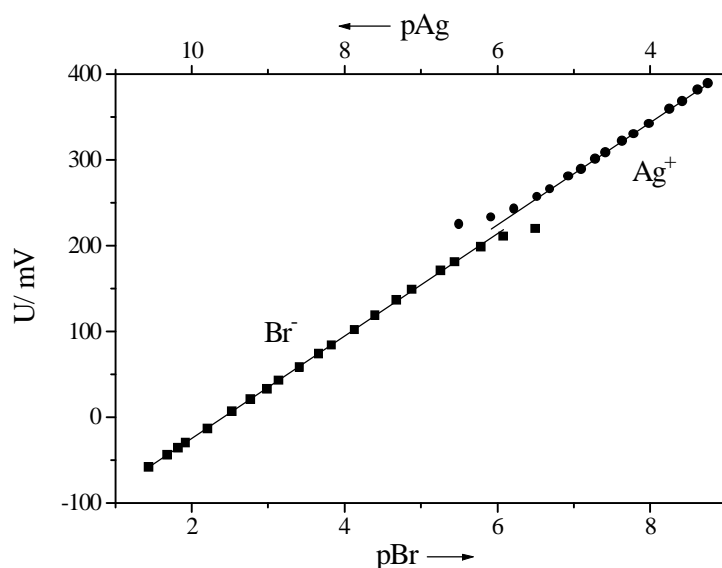


Abbildung 2.15. Abhängigkeit des Elektrodenpotentials von Konzentrationen von Br^- (Vierecke) und Ag^+ (Punkte).

Die Kalibrierung wurde in der Meßzelle mit einem Volumen von 15 ml in 1M H_2SO_4 bei dem ständigen Einleiten von N_2 bei 20°C durchgeführt. $\text{pBr} = -\log([\text{Br}^-]/(\text{mol/l}))$; $\text{pAg} = -\log([\text{Ag}^+]/(\text{mol/l}))$.

Im Experiment wird die Potentialdifferenz $\Delta U = U - U_0$ registriert, wo U_0 das Elektrodenpotential in 1M H_2SO_4 vor dem Experiment ist. Bei der Simulation wurden folgende Gleichungen benutzt:

$$\Delta U_{\text{Br}^-} = \begin{cases} 0 & [\text{Br}^-] \leq 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \\ -59,3 \text{ mV} - \log \frac{[\text{Br}^-]}{[\text{Br}^-]_0} & [\text{Br}^-] \geq 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \end{cases} \quad (2.7)$$

$$\Delta U_{\text{HOBr}} = \begin{cases} 0 & [\text{HOBr}] \leq 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \\ 58,4 \text{ mV} - \log \frac{[\text{HOBr}]}{[\text{HOBr}]_0} & [\text{HOBr}] \geq 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} \end{cases} \quad (2.8)$$

$$\Delta U = \Delta U_{\text{Br}^-} + \Delta U_{\text{HOBr}} \quad (2.9)$$

Wegen der Lichtempfindlichkeit der bromidselektiven Elektrode wurde in den entsprechenden Experimenten ein zusätzliches Interferenzfilter mit der Wellenlänge, bei der die Messung erfolgte (516 nm), vor der Meßzelle installiert. Die Veränderung der Ferroin-Konzentration und des Elektrodenpotentials im Laufe der autokatalytischen Reaktion in Anwesenheit von Bromid ist in Abb.2.16 dargestellt.

Während das Modell R1–R7, R17–R20 die autokatalytische Reaktion mit kleinen Bromid-Konzentrationen (Abb.2.14) gut beschreibt, treten bei größeren Bromid-Konzentrationen (Abb.2.16) auffällige Abweichungen in der Induktionszeit zwischen dem Experiment und der Simulation auf. Im Ex-

periment beobachtet man einen zusätzlichen inhibierenden Effekt, der im Modell nicht berücksichtigt ist.

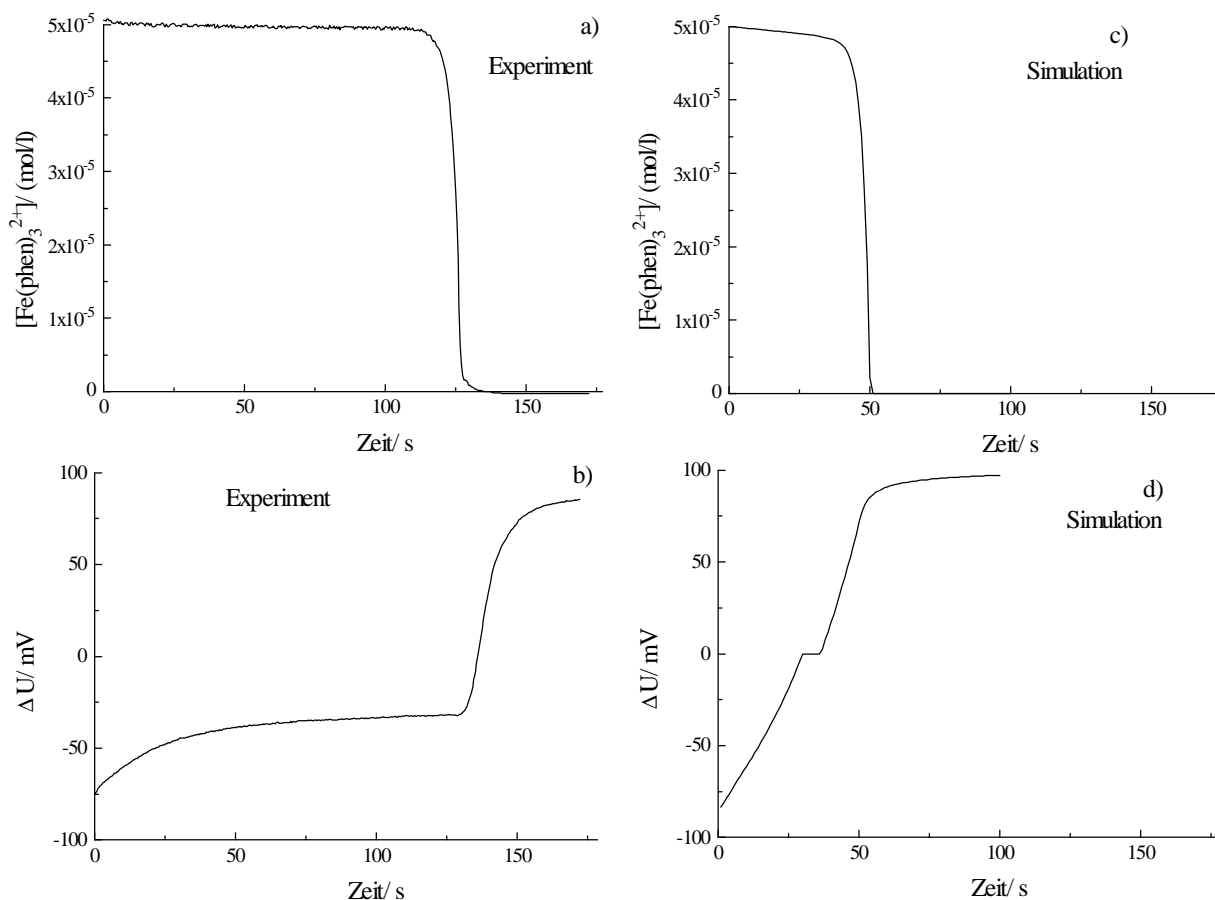


Abbildung 2.16. Autokatalytische Reaktion in Anwesenheit von Bromid.

Experimentelle (a) und (b) und berechnete (c) und (d) Veränderung der Ferroin-Konzentration bzw. des Potentials der bromidselektiven Elektrode. $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.01$ mol/l, $[\text{Br}^-]_0 = 1.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.95$ mol/l.

2.7.2. Lichtempfindlichkeit der Systeme Ferroin–Bromat und $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ –Bromat

Die Lichtempfindlichkeit der $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ -katalysierten BZ-Reaktion ist gut bekannt [42, 67–69]. Das sichtbare Licht kann die Veränderung der Amplitude und der Periode und sogar die vollständige Inhibierung der Oszillationen in dieser Reaktion verursachen. Über den Einfluß von Licht auf das oszillierende Ferroin-System wurde auch berichtet [68]. Wir haben die Lichtempfindlichkeit der autokatalytischen Reaktionen Ferroin–Bromat und $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ –Bromat überprüft.

In diesen Experimenten wurde die autokatalytische Reaktion unter verschiedener Belichtung durchgeführt. Erstens wurde das Reaktionsgemisch nur durch die in das faseroptische Spektrophotometer eingebaute Halogenlampe belichtet, was den normalen Bedingungen in all unseren Experimenten entspricht. Zweitens wurde ein zusätzliches Interferenzfilter mit der Wellenlänge, bei der die Messung erfolgte (516 oder 450 nm), vor der Meßzelle installiert, so daß das Reaktionsgemisch nur durch Licht in einem engen Frequenzbereich belichtet wurde. In einer dritten Experi-

mentenserie wurde die Reaktionslösung durch eine externe Halogenlampe zusätzlich belichtet.

In diesen drei Fällen wurden keine bedeutenden Unterschiede zwischen den Induktionszeiten der autokatalytischen Reaktion mit Ferroin festgestellt. Im Gegensatz dazu zeigt das $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ -System eine deutliche Lichtempfindlichkeit. Die Induktionszeit der Autokatalyse wird wesentlich kürzer bei der stärkeren Belichtung (Abb.2.17). Besonders drastisch ändert sich der Reaktionsverlauf in der Anwesenheit von Bromid (Abb.2.17-b). Bei dem System $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ -Bromat-Bromid findet man bei Belichtung eine viel kürzere Induktionsperiode und gleichzeitig eine starke Abnahme der Katalysatorkonzentration im Laufe der Induktionsperiode. In der Simulation der Dunkelreaktion wird eine Induktionszeit erhalten, die um einen Faktor 2 zu klein ist.

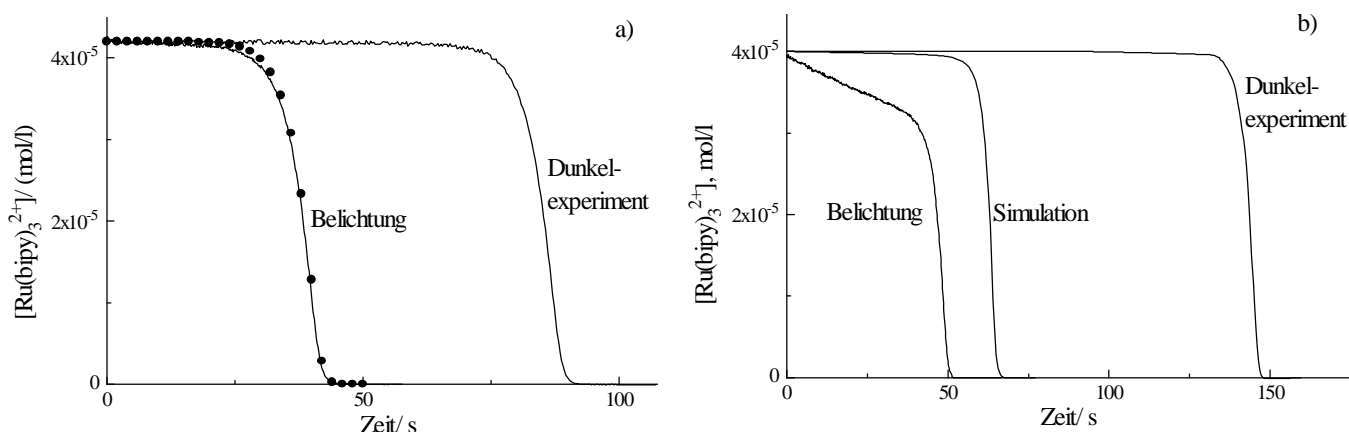


Abbildung 2.17. Einfluß von Licht auf das autokatalytische $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ -System.

a). System $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ -Bromat; $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_0 = 4.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Durchgezogene Linien: Experimente mit dem zusätzlichen Filter $\lambda = 450 \text{ nm}$ (Dunkelexperiment) und ohne Filter (Belichtung); Punkte: Simulation der Dunkelreaktion nach dem Modell R1–R7 mit der Konstanten $k_6 = 4 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ [51]. b). System $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ -Bromat-Bromid; $[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_0 = 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.01 \text{ mol/l}$, $[\text{Br}^-]_0 = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Experimente mit dem Zusatzfilter $\lambda = 450 \text{ nm}$ (Dunkelexperiment) und mit der starken Belichtung durch eine externe Halogenlampe. Die Simulation wurde nach dem Modell R1–R7 unter Berücksichtigung der Reaktion von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ mit Brom [51] durchgeführt.

Abb.2.17 zeigt, daß die autokatalytische Reaktion mit $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ photochemisch beschleunigt wird. Ähnlich wie bei dem Ferroin-Bromat-Bromid-System beobachtet man bei dem Dunkel-experiment eine zusätzliche Inhibierung, die im Modell nicht berücksichtigt ist.

2.7.3. Einfluß der H^+ -Konzentration

Die Geschwindigkeit der Autokatalyse hängt stark von der H^+ -Ionen-Konzentration ab. $[\text{H}^+]$ ist in jede Geschwindigkeitskonstante der Teilreaktionen R1–R7 einbezogen (Tab.2.2). Bei der Berechnung des Reaktionsverlaufes in 1M H_2SO_4 wurde für $[\text{H}^+]$ der Wert 1.29 mol/l verwendet [70]. Außerdem haben wir die Gültigkeit des Modells in anderen $[\text{H}^+]$ -Bereichen überprüft, wobei die

autokatalytische Reaktion in 0.5M und 0.33M H_2SO_4 durchgeführt wurde. Bei der Simulation wurden $[\text{H}^+] = 0.64 \text{ mol/l}$ bzw. $[\text{H}^+] = 0.43 \text{ mol/l}$ benutzt. Abb.2.18 stellt die experimentelle und berechnete Extinktionsveränderung bei der autokatalytischen Reaktion mit verschiedenen $[\text{H}^+]$ dar. Sowohl im Experiment als auch bei der Simulation verursacht die Verminderung der H^+ -Konzentration eine wesentliche Verlangsamung der Reaktion. Im Experiment ist dieser Effekt jedoch ausgeprägter.

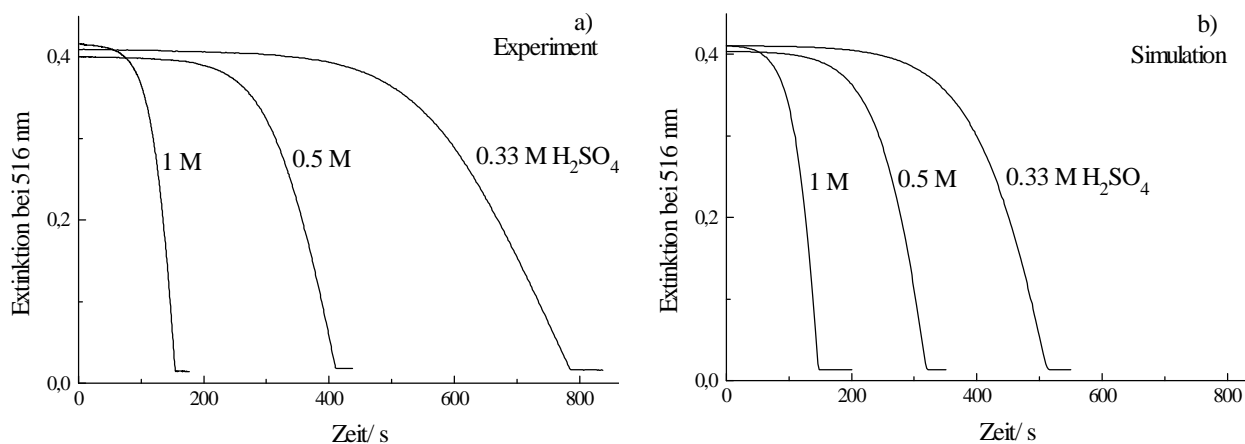


Abbildung 2.18. Autokatalytische Reaktion mit verschiedenen Konzentrationen von Schwefelsäure (1 mol/l, 0.5 mol/l und 0.33 mol/l).

$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Schichtdicke ist 1.9 cm.

2.8. Zersetzung des Bromats

Wie bereits erwähnt wurde, ist nach dem Modell R1–R16 die Disproportionierung des Bromats in saurem Medium R7 für den Start der autokatalytischen Reaktion verantwortlich, denn in dieser Reaktion werden die notwendigen Mengen von HBrO_2 gebildet. Der Einfluß dieser Reaktion macht sich insbesondere im System $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ –Bromat bemerkbar, in dem die Induktionszeit der Autokatalyse desto kleiner wird, je länger sich das Bromat vor der Einspritzung des Katalysators in der Schwefelsäure befindet [51]. Im autokatalytischen System mit Ferroin ist diese Reaktion von geringerer Bedeutung, weil die $\text{BrO}_2\cdot$ Radikale in der schnelleren Reaktion R20



gebildet werden, was zum Starten der autokatalytischen Reaktion führt. Die Induktionszeit der Autokatalyse bleibt fast unverändert, wenn Bromat eine kurze Zeit vor dem Ferroin eingespritzt wird (Abb.2.19). Wird das Bromat einige Stunde vor dem Ferroin eingespritzt, dann startet die Autokatalyse ohne Induktionszeit (Abb.2.19, 4. Kurve).

Die Disproportionierung des Bromats scheint mit einem auf $\Delta G_f = 122.09 \text{ kJ/mol}$ abgeschätztem [71] Wert der freien Energie der HBrO_4 -Bildung thermodynamisch extrem ungünstig zu sein. Deshalb schlagen wir eine weitere Erklärung für die Bildung der $\text{BrO}_2\cdot$ Radikale in einer Lösung des Bromats in Schwefelsäure vor. Bromat kann das Wasser in saurem Medium zu Sauerstoff oxidieren:



R21

wobei $\text{BrO}_2\cdot$ ein Zwischenprodukt der Bromatreduktion ist.

Dies ist thermodynamisch günstiger als die Disproportionierung:

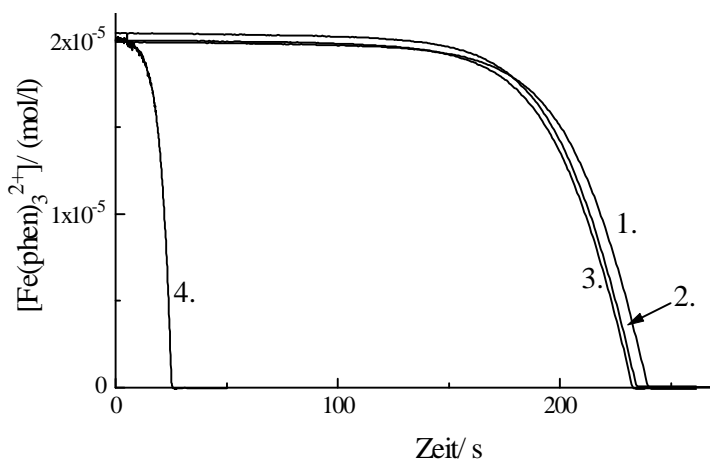
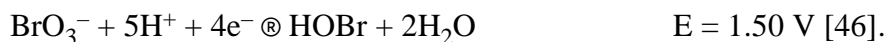


Abbildung 2.19. Abhängigkeit der Induktionszeit der Autokatalyse vom Zeitintervall Δt zwischen Bromat- und Ferroineinspritzung.

$[\text{BrO}_3^-]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. 1) $\Delta t = 0 \text{ s}$; 2) $\Delta t = 30 \text{ s}$; 3) $\Delta t = 50 \text{ s}$; 4) $\Delta t = 1 \text{ Stunde}$.

In den entsprechenden Experimenten wurde die Sauerstoffentwicklung in 1M Bromat-Lösung in 1 und 2M Schwefelsäure mit Hilfe einer Sauerstoffelektrode gemessen. Die Kalibrierung der Elektrode erfolgte in zwei Schritten. Der Nullpunkt wurde in einer Sauerstoff-Null-Lösung, d.h. 3% Natriumsulfatlösung, eingestellt. Die Steilheit wurde in luftgesättigtem Wasser kalibriert. Leider zeigte es sich, daß die sauerstoffspezifische Elektrode in einem so aggressiven Medium wie Bromat in Schwefelsäure unreproduzierbar funktioniert. Dies macht direkte Messungen unmöglich. Im alkalischen Medium hat Bromat nicht so starke oxidative Eigenschaften. Deshalb mußten wir vor jeder Messung die saure Bromat-Lösung neutralisieren. Alle Experimente wurden in einer Glove-Box unter Stickstoffschutzatmosphäre durchgeführt. 100 ml 1 bzw. 2 M Schwefelsäure wurden zuerst von der gelösten Luft mittels Einleiten von Stickstoff binnen ca. 15–20 min befreit. Anschließend wurden 15.1g NaBrO_3 in die Lösung zugegeben, was zu einer 1M Bromat-Lösung führt. Da die Sauerstoffentwicklung in diesem System langsam verläuft, wurden die Lösungen 20 bis 40 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde die Reaktion durch Zugabe von 55 ml 4 bzw. 8 M NaOH unterbrochen. Im resultierenden alkalischen Medium ($[\text{OH}^-]_{\text{ende}} = 0.1\text{M}$) konnten die Messungen mit der Sauerstoffelektrode durchgeführt werden. Für Kontrollzwecke wurde ein Experiment unter identischen Bedingungen durchgeführt, in dem die Bromat-Lösung durch eine 1M Na_2SO_4 Lösung in 1M H_2SO_4 ersetzt wurde. Da in einer Sulfat-Schwefelsäure-Lösung keine Sauerstoffentstehung zu erwarten ist, wurde die in dieser Lösung angezeigte Sauerstoffmenge als Null-Wert in unseren Experi-

menten angenommen. Nach der Sauerstoffmessung wurde das UV-VIS-Spektrum der zu untersuchenden Lösung aufgenommen (Abb. 2.20). Die Ergebnisse sind in der Tab.2.3 zusammengestellt. In einer weiteren Serie der Experimente wurde die Veränderung des UV-VIS-Spektrums des Bromats in Schwefelsäure verschiedener Konzentration im Laufe der Zeit von ca. 20 Tagen verfolgt.

Tabelle 2.3. Entwicklung des Sauerstoffs in Bromat-Schwefelsäure-Lösung. Die Sauerstoffkonzentration wird als Differenz zwischen Sauerstoffmenge in Bromat- und entsprechender Sulfat-Lösung unter Berücksichtigung der Verdünnung bei der Neutralisation ausgerechnet. Die Konzentration des Hypobromits wurde spektrophotometrisch bestimmt und unter Berücksichtigung der Verdünnung ausgerechnet.

Nummer der Lösung	[H ₂ SO ₄]/(mol/l)	Reaktionszeit/Stunden	Sauerstoffmenge/(mg/l)	[O ₂]/(mol/l)	[BrO ⁻]/(mol/l)
1	2	3	4	5	6
1.	1	20	0.45	1.05·10 ⁻⁵	4.83·10 ⁻⁵
2.	1	20	0.46	1.09·10 ⁻⁵	5.02·10 ⁻⁵
3. Na ₂ SO ₄	1	20	0.21	–	–
4.	1	41	1.26	4.6·10 ⁻⁵	7.34·10 ⁻⁵
5.	1	41	1.06	4.2·10 ⁻⁵	6.70·10 ⁻⁵
6. Na ₂ SO ₄	1	41	0.19	–	–
7. Na ₂ SO ₄	1	41	0.09	–	–
8.	1	41	1.41	5.04·10 ⁻⁵	8.00·10 ⁻⁵
9.	1	41	1.48	5.32·10 ⁻⁵	8.58·10 ⁻⁵
10 Na ₂ SO ₄	1	41	0.25	–	–
11.	2	20	6.1	2.45·10 ⁻⁴	1.00·10 ⁻⁴
12.	2	20	5.3	2.10·10 ⁻⁴	8.57·10 ⁻⁵
13.	2	20	5.4	2.14·10 ⁻⁴	8.78·10 ⁻⁵
14 Na ₂ SO ₄	2	20	0.50	–	–
15.	2	41	8.9	3.75·10 ⁻⁴	9.94·10 ⁻⁴
16 Na ₂ SO ₄	2	41	0.31	–	–

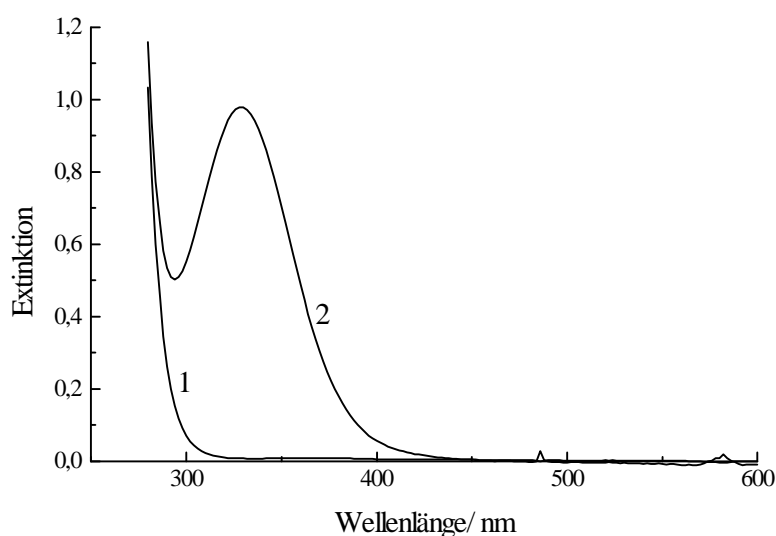


Abbildung 2.20. UV/VIS-Spektrum des Bromats in alkalischer Lösung.

Schichtdicke ist 5 cm. 1) die Bromat-Lösung wurde in Wasser angesetzt und nach einigen Stunden alkalisch gemacht. 2) die Bromat-Lösung wurde in 2M H₂SO₄ angesetzt und nach 41 Stunden alkalisch gemacht. [BrO₃⁻] = 1M.

Referenz: wäßrige Lösung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$.

In Abb. 2.20 sind das UV-VIS-Spektrum der Bromat-Lösung Nr.15 nach der Sauerstoffmessung und das Spektrum einer wäßrigen Bromat-Lösung dargestellt. Der Extinktionsmaximum bei 330 nm deutet darauf hin, daß sich in saurerer Lösung des Bromats entsprechend Gleichung R21 auch hypobromige Säure bildet. Dies ist in der wäßrigen Lösung nicht der Fall. Der Extinktionskoeffizient von BrO^- beträgt im alkalischen Medium $303 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [72]. Mit diesem Wert wird die Konzentration des Hypobromits berechnet (Tab.2.3, Spalte 6).

Verfolgt man die Absorptionsänderung einer sauren NaBrO_3 -Lösung, so sieht man zunächst ein kleines Absorptionsmaximum bei 480 nm (Abb.2.21), das für $\text{BrO}_2\cdot$ charakteristisch ist. Die Konzentration von $\text{BrO}_2\cdot$ wird mit dem Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{BrO}_2\cdot} = 1000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [18] berechnet. Allmählich steigt die Extinktion bei 330 nm und später bei 390 nm, was auf die Bildung von hypobromiger Säure und von Brom hinweist (Abb.2.22). Die Extinktion bei 330 und 390 nm hängt folgendermaßen von den Konzentrationen an HOBr als an Br_2 ab:

$$E_{330} = d \left([\text{HOBr}] \epsilon_{\text{HOBr}}^{330} + [\text{Br}_2] \epsilon_{\text{Br}_2}^{330} \right) \text{ und}$$

$$E_{390} = d \left([\text{HOBr}] \epsilon_{\text{HOBr}}^{390} + [\text{Br}_2] \epsilon_{\text{Br}_2}^{390} \right)$$

wo $\epsilon_{\text{HOBr}}^{330} = 30 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{Br}_2}^{330} = 27 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\text{HOBr}}^{390} = 5 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{Br}_2}^{390} = 179 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [73]. Daraus kann man $[\text{HOBr}]$ und $[\text{Br}_2]$ wie folgt berechnen:

$$[\text{HOBr}] = \frac{E_{390} \epsilon_{\text{Br}_2}^{330} - E_{330} \epsilon_{\text{Br}_2}^{390}}{d (\epsilon_{\text{HOBr}}^{390} \epsilon_{\text{Br}_2}^{330} - \epsilon_{\text{HOBr}}^{330} \epsilon_{\text{Br}_2}^{390})} \quad (2.10)$$

$$[\text{Br}_2] = \frac{E_{330} - d [\text{HOBr}] \epsilon_{\text{HOBr}}^{330}}{d \epsilon_{\text{Br}_2}^{330}} \quad (2.11)$$

Die zeitliche Veränderung der Konzentrationen von HOBr und Br_2 , die nach den Gleichungen 2.10 und 2.11 bestimmt wurden, ist in Abb.2.23 dargestellt.

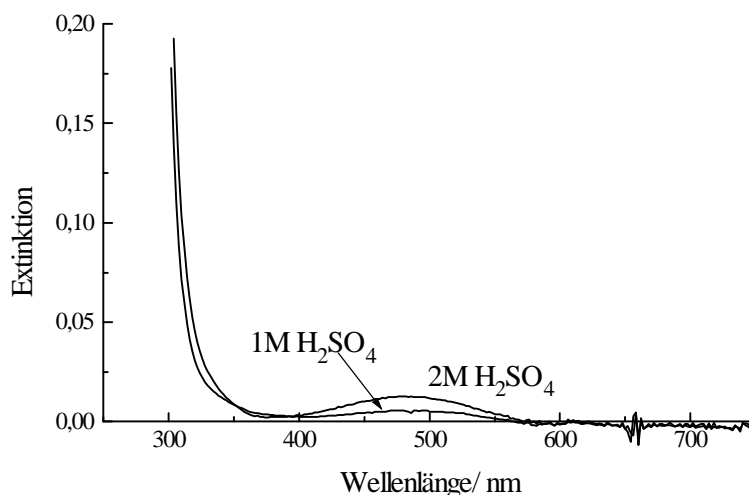


Abbildung 2.21. Extinktionsspektren der frisch angesetzten Lösungen des Bromats in 1M und 2M H_2SO_4 . Schichtdicke ist 10 cm. Referenz: 1 bzw. 2M H_2SO_4 .

Die aus der Extinktion bei 480 nm berechnete Konzentration von $\text{BrO}_2\cdot$ beträgt $6 \cdot 10^{-7} \text{M}$ in 1M H_2SO_4 bzw. $1.3 \cdot 10^{-6} \text{M}$ in 2M H_2SO_4 . Diese Werte sind wesentlich kleiner als die in der Simulation zu erwartenden $3.5 \cdot 10^{-5}$ bzw. $5.8 \cdot 10^{-5} \text{M}$, sind jedoch ausreichend für den Start der autokatalytischen Reaktion.

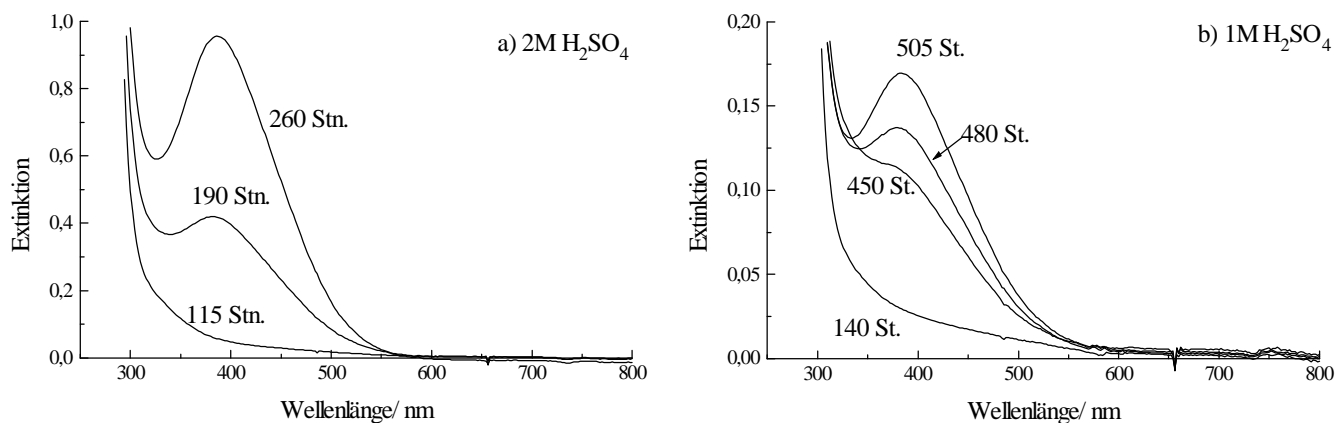


Abbildung 2.22. Zeitliche Veränderung der Extinktionsspektren des Bromats in a) 2M und b) 1M H_2SO_4 .

Schichtdicke 10 cm. Referenz: 1 bzw. 2M H_2SO_4 .

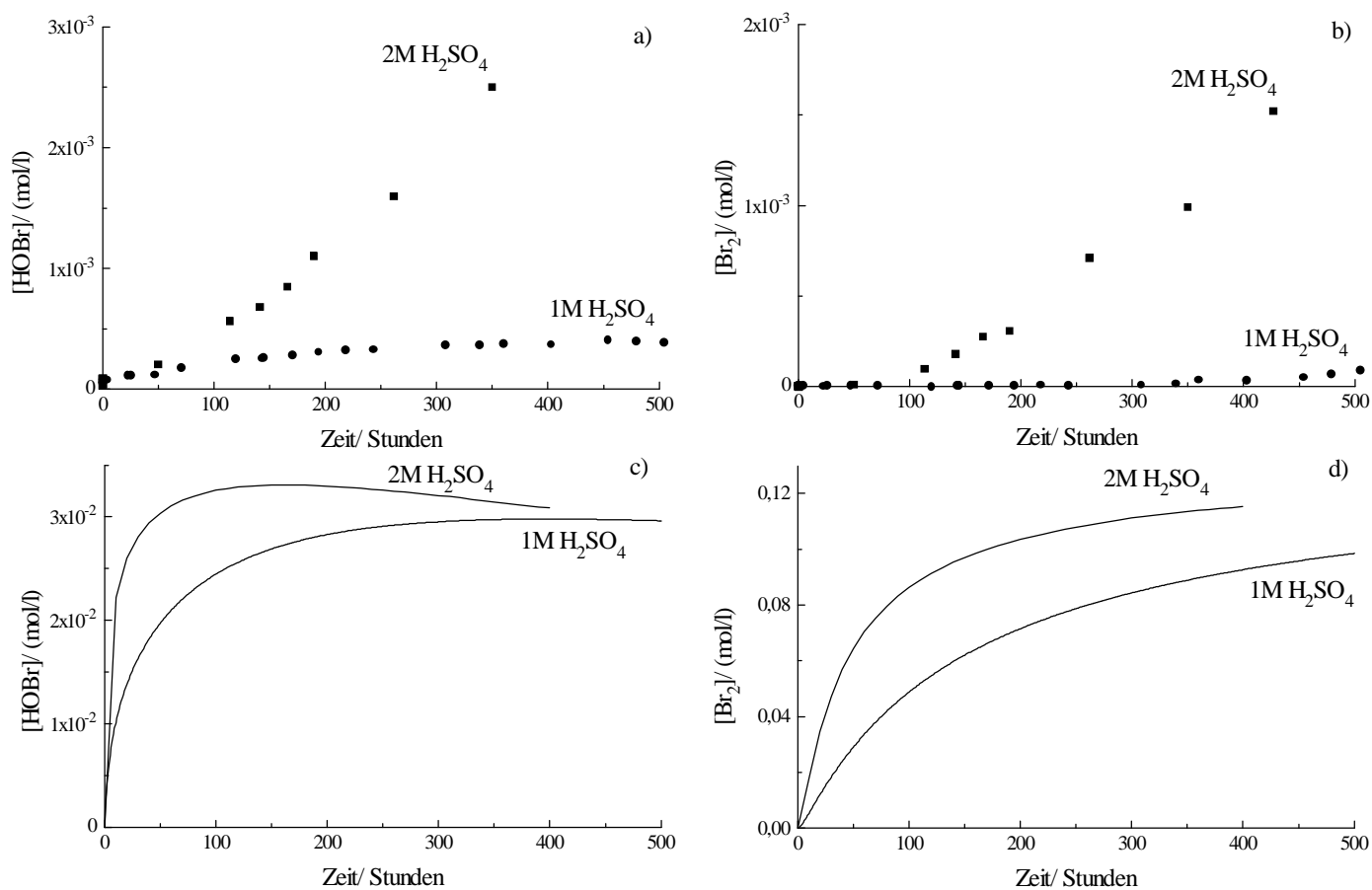
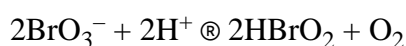


Abbildung 2.23. Anstieg der Konzentration der hypobromigen Säure und des Broms in Bromat-Schwefelsäure-System im Experiment (a und b) und in der

Simulation entsprechend dem Mechanismus R1–R5, R7 (c bzw. d).

Nach einem schnellen Teil der Reaktion, bei dem sich HOBr und Br₂ rasch bilden, erreicht die Konzentration der hypobromigen Säure einen stationären Wert und fängt wegen der Disproportionierung an, langsam zu sinken. Ein solcher stationärer Wert der Konzentration des Broms wird erst viel später erreicht. Beim Simulieren des Systems Bromat–Schwefelsäure nach dem Modell R1–R5, R7 bekommt man einen ähnlichen, jedoch viel schnelleren Verlauf der Konzentrationskurven. Die experimentellen Werte der Konzentrationen bleiben immer viel kleiner als die in der Simulation. Denkbar ist, daß die für Beschreibung der autokatalytischen Reaktion ermittelten Geschwindigkeitskonstante der Schritte R1–R5 [22] auf die Reaktionszeiten von Hunderten Stunden nicht ohne weiteres übertragen werden dürfen.

Leider gestatten es die Ergebnisse der Sauerstoffmessungen wegen der Instabilität der Sauerstoffelektrode in saurer Bromat-Lösung nicht, Schlüsse über die Stöchiometrie der Oxidation des Wassers durch Bromat zu ziehen. Man kann jedoch bemerken, daß die Geschwindigkeit der Sauerstoffbildung stärker von der H⁺-Ionen-Konzentration abhängt, als eine Funktion von [H⁺]², wie es man z.B. nach der Reaktion



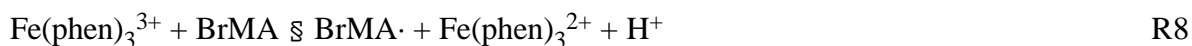
erwarten würde. Im Experiment beobachtet man in 2M H₂SO₄ in 20 Stunden nach dem Reaktionsanfang eine O₂-Konzentration, die um einen Faktor 20 größer ist als in 1M H₂SO₄, und in 40 Stunden um einen Faktor von 10. (An dieser Stelle muß bemerkt werden, daß der in der Messung Nr.15 in 2M H₂SO₄ erhaltene Wert von 8.9 mg/l etwas höher ist als die O₂-Sättigungskonzentration in Wasser an der Luft. Dies bedeutet, daß die tatsächliche Menge des ausgeschiedenen Sauerstoffs noch größer sein könnte, jedoch nicht registriert wurde). Eine so starke Beschleunigung der Reaktion durch H⁺-Ionen kann man durch die Reaktion



erklären, die die Reaktionsordnung von 4 bezüglich H⁺ hat und eine Erhöhung der Sauerstoffmenge um einen Faktor von 16 bei dem Übergang von [H⁺] = 1M zu [H⁺] = 2M erwarten läßt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist komplex und schließt die Bildung der Zwischenprodukte HBrO₂, BrO₂·, HOBr und Br₂ ein.

2.9. Organischer Teil der BZ-Reaktion: Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure

Für die Beschreibung des organischen Teils der durch [Ru(bipy)₃]²⁺ katalysierten BZ-Reaktion wurde der Mechanismus R8–R10, der die Disproportionierung der Brommalonylradikale einschließt, vorgeschlagen. Damit konnten die Oszillationen gut simuliert werden [51]. Die letzten Befunde (Kap.3) weisen darauf hin, daß die Rekombinierung der Radikale eine entscheidende Rolle im Mechanismus spielt. Deshalb werden wir die Ferriin–Brommalonsäure-Reaktion in Rahmen des folgenden Modells betrachten:



wo $\text{BrAcA}\cdot$ das Bromacetylradikal und BrEETRA die Bromethentricarbonsäure bezeichnet. BrEETRA ist das Hauptreaktionsprodukt.

Die Reaktion R8 ist in den beiden Mechanismen ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt.

Die Kinetik dieser Reaktion wurde bereits in einigen Arbeiten [48, 74, 75] untersucht. Die Reaktion R8 wurde als Reaktion zweiter Ordnung [48] mit einer schnellen Rückreaktion [75] beschrieben. Ferriin erwies sich als ein weniger starkes Oxidationsmittel der Brommalonsäure verglichen mit Ce(IV) [74].

In dieser Arbeit wurden die kinetischen Untersuchungen der Reaktion R8 im Zweiwellenlängenmodus bei 601 oder 647 nm (Referenz 822 nm) und im Transmissionsmodus bei 516 nm durchgeführt. Wegen der niedrigeren Stabilität von Ferriin in 1M H_2SO_4 wurden Ferriin-Lösungen in 5M H_2SO_4 vorbereitet. Bei der Berechnung der Konzentration wurden die folgenden Extinktionskoeffizienten benutzt:

	516 nm	601 nm	647 nm
Ferriin	12000 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	200 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	20 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
Ferriin	400 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	900 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	650 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

Die Experimente wurden mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Ferriin und Brommalonsäure durchgeführt. Zwei typische Experimente sind in Abb.2.24 dargestellt. Sowohl mit einer kleinen als auch mit einer größeren BrMA -Konzentration kann man im Verlauf der Reaktion zwei Abschnitte unterscheiden. Nach einem relativ schnellen Teil verlangsamt sich die Reaktion deutlich. Dies kann nur durch die Rückreaktion des Ferriins mit Brommalonylradikalen nicht erklärt werden. Ein ähnlicher Verlauf der Reaktion von Ferriin mit Carbonsäuren wurde bereits im Falle der Methylmalonsäure [74] und der α -Ketoglutarsäure [49] beobachtet. Die von Tikhonova u.a. [49] vorgeschlagene Erklärung für diesen komplizierten Verlauf schließt den Einschub der Carbonsäure in die Koordinationssphäre des Eisens zu einem Zwischenkomplex ein.

Wie aus der logarithmischen Darstellung der kinetischen Kurve (Abb.2.24-c) zu sehen ist, kann der langsame Teil der Reaktion als Reaktion quasi-erster Ordnung betrachtet werden. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden wird die Geschwindigkeitskonstante $k'_8 = k_8[\text{BrMA}]$ ermittelt. Die Ergebnisse für einige Anfangsbedingungen sind in Tab.2.4 zusammengestellt. Der daraus folgende Mittelwert $k_8 = 0.06 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ wird bei der Simulation benutzt.

Bei den kleineren BrMA -Konzentrationen (wie z.B. im Experiment der Abb.2.24-a) wird die Reaktion so langsam, daß die Dissoziation des Ferriin-Komplexes nicht mehr vernachlässigt werden darf.

Tabelle 2.4. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion R8 von Ferriin mit Brommalonsäure.

[BrMA]/ (mol/l)	[Fe(phen) ₃ ³⁺] ₀ / (mol/l)	k'_8 /s ⁻¹	k_8 / (M ⁻¹ s ⁻¹)
0.12	$8.2 \cdot 10^{-5}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	0.07
0.1	$1 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	0.04
0.098	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-2}$	0.06
0.083	$6.6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0.05
0.072	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0.04
0.039	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-3}$	0.06
0.022	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	0.08

2.9.1. Rückreaktion R–8 von Ferroin mit Brommalonylradikalen

Um den Einfluß der Rückreaktion R–8 zu untersuchen, wurde die Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure in Gegenwart von Ferroin durchgeführt. Bestimmte Mengen von Ferroin wurden in das System vor dem Start der Reaktion zugegeben. Die Extinktionsmessung erfolgte bei 647 nm mit Hilfe der Zweiwellenlängemethode. Die Reaktion wurde durch die Einspritzung der Brommalonsäure in das Gemisch von Ferriin und Ferroin in 1M H₂SO₄ gestartet. Die Experimente mit verschiedenen Anfangskonzentrationen von Ferriin und Ferroin sind in Abb.2.25 dargestellt.

Wie aus Abb.2.25 zu ersehen ist, beeinflußt die Anwesenheit von Ferroin sowohl den schnellen als auch den langsamen Teil der Reaktion. Die Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure wird durch Ferroin deutlich verlangsamt. Das Ferriin wird jedoch vollständig zu Ferroin reduziert. Die Simulation nach dem Modell R8–R10 beschreibt den Verlauf der Reaktion nicht gut. Die besten Ergebnisse werden in der Simulation mit einem Wert von $k_{-8} = 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ erhalten.

2.9.2. Bestimmung der Stöchiometrie der Bromid-Bildung

Die Änderung der Bromid-Konzentration im Laufe der Reaktion wurde mit einer bromidselektiven Elektrode gleichzeitig mit der Extinktionsmessung verfolgt. Da die Brommalonsäure etwas Bromid als Verunreinigung enthält, wurde die Reaktion durch die Zugabe von Ferriin in eine BrMA-Lösung gestartet. Das Anfangspotential der Elektrode in der reinen Brommalonsäure wurde registriert. Wegen der Lichtempfindlichkeit der bromidselektiven Elektrode wurde ein zusätzlicher Interferenzfilter mit einer Wellenlänge von 516 nm vor der Meßzelle installiert. Die Kinetik wurde im Transmissionsmodus aufgenommen. Die Kalibrierung der Elektrode ist im Kap.2.7.1 beschrieben. Das Elektrodenpotential hängt wie folgt von der Bromid-Konzentration ab:

$$U = -143.4 \text{ mV} + 59.3 \text{ mV} \cdot \text{pBr}$$

In Abb.2.26 ist die Änderung der Extinktion und des Elektrodenpotentials im Laufe der Ferriin–BrMA-Reaktion dargestellt. Während die Ferriin-Konzentration in diesem Experiment um $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ sinkt, nimmt das Elektrodenpotential von 61 mV um ca. 11 mV ab, was einer Zunahme der Bromid-Konzentration um $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ entspricht. Die Reaktion war zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht zu Ende.

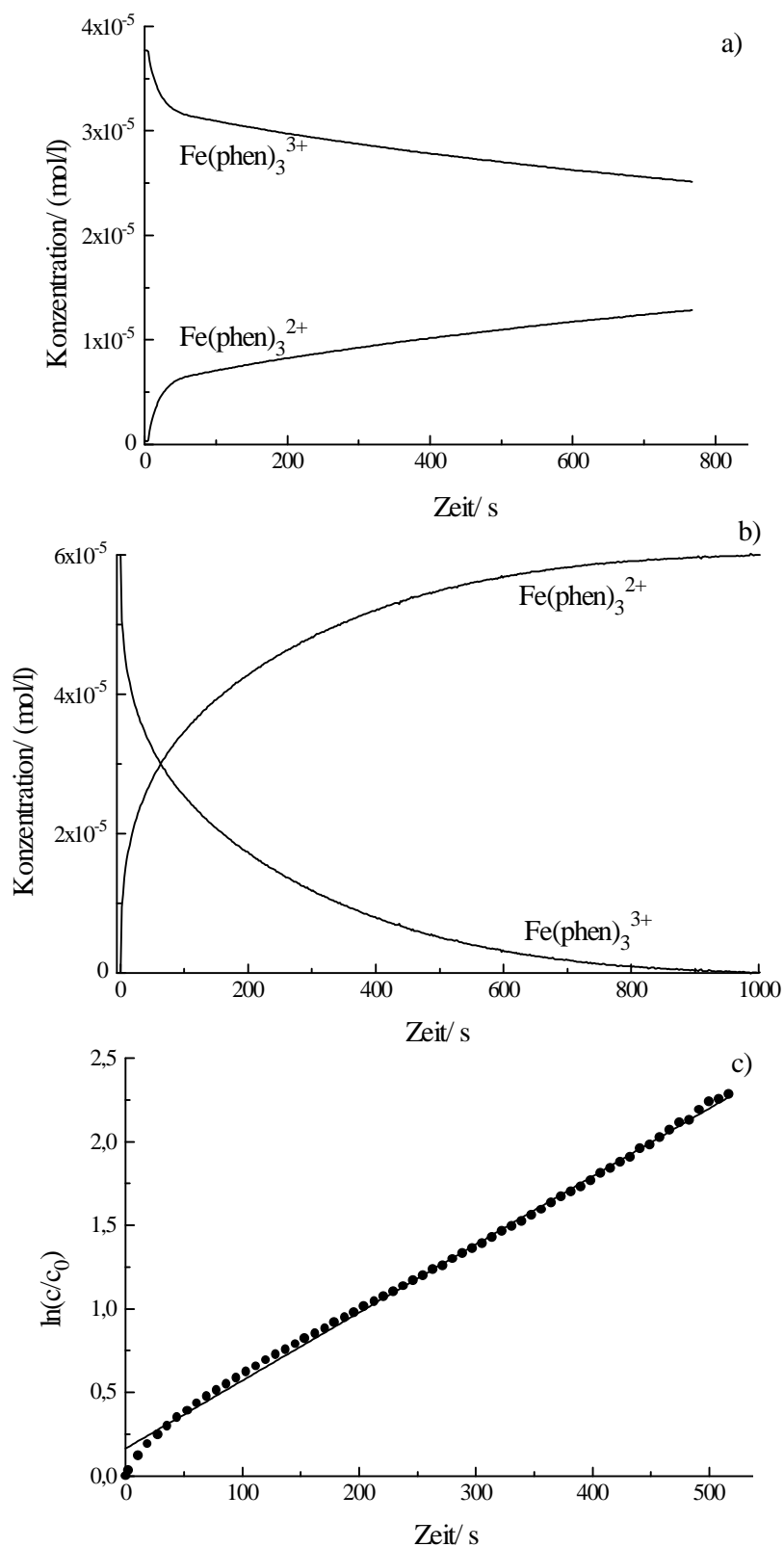


Abbildung 2.24. Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure mit verschiedenen Anfangskonzentrationen.

a) $[\text{Fe(phen)}_3^{3+}]_0 = 3.8 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[\text{BrMA}] = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/l; b) $[\text{Fe(phen)}_3^{3+}]_0 = 6 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[\text{BrMA}] = 8.3 \cdot 10^{-2}$ mol/l; c) Logarithmische Darstellung von b), Punkte: Experiment, durchgezogene Linie: lineare Regression; $c = [\text{Fe(phen)}_3^{3+}]$, $c_0 = [\text{Fe(phen)}_3^{3+}]_0$.

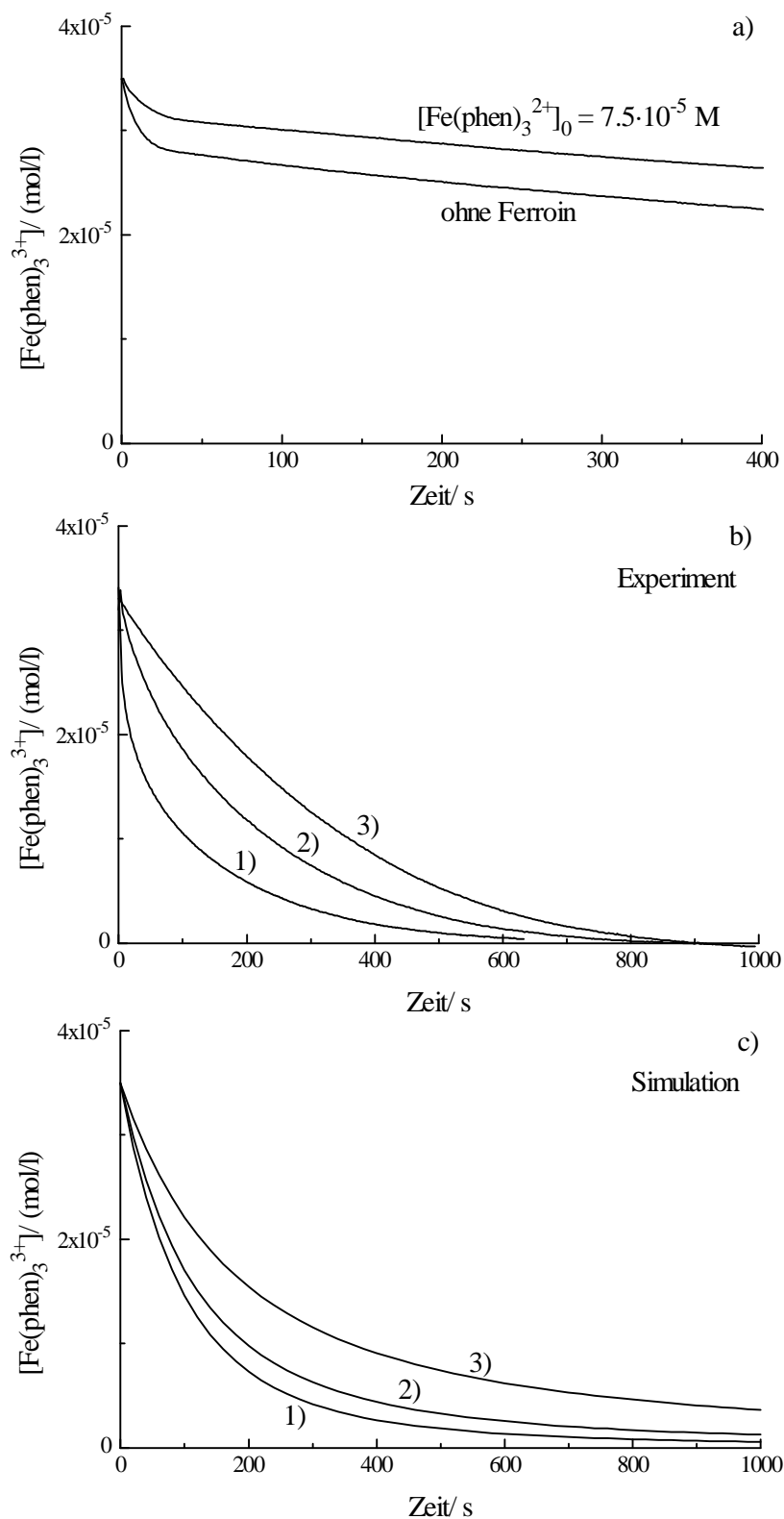


Abbildung 2.25. Einfluß von Ferroin auf die Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure.

a) Zeitliche Veränderung der Ferriin-Konzentration im Experiment mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0 = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ohne Zugabe von Ferroin und mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 7.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$; b) Experiment mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0 = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}] = 0.098 \text{ mol/l}$ ohne Zugabe von Ferroin (1), mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 2.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (2) und mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 8.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ (3); c) Simulation von b) nach dem Modell R8–R10 mit $k_8 = 0.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_{-8} = 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Um genauere Erkenntnisse über die Bromid-Bildung zu gewinnen, wurde das Bromid mit Silbernitrat unter Einleiten von Stickstoff titriert. Der Titrationsendpunkt wurde mit Hilfe der bromidselektiven Elektrode bestimmt. Da das Elektrodenpotential von der Bromid- und Silberionen-Konzentration logarithmisch (Abb.2.15) abhängt, ändert sich das Potential in der Nähe des Äquivalentspunktes sehr stark. Eine typische Titrationskurve ist in Abb.2.27 gezeigt. Die Bromidverunreinigung in der Brommalonsäure wurde durch unabhängige Titration der Stammlösung von BrMA bestimmt. Die Ergebnisse der Titration sind in Tab.2.5 zusammengestellt.

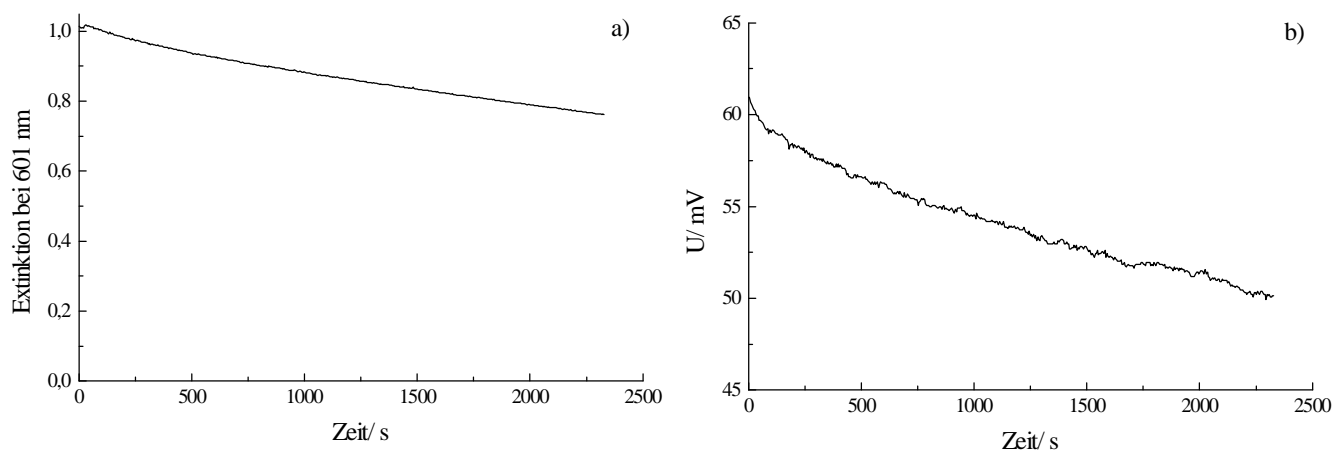


Abbildung 2.26. Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure.

$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0 = 5,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}] = 0,012 \text{ mol/l}$. a) Zeitliche Veränderung der Extinktion bei 601 nm; die Schichtdicke ist 1,9 cm; b) Veränderung des Potentials einer bromidselektiven Elektrode. Die Anfangsspannung $U_0 = 61 \text{ mV}$ ist auf die Verunreinigung von Bromid in Brommalonsäure zurückzuführen.

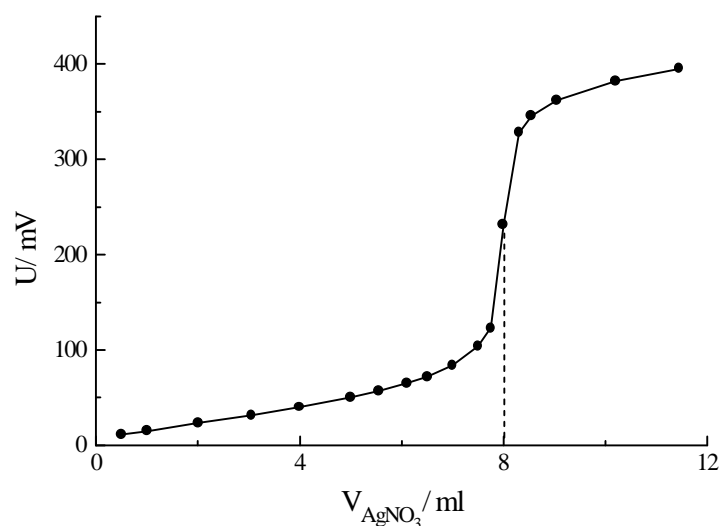


Abbildung 2.27. Titration des Reaktionsgemisches $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0 = 5,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}] = 0,077 \text{ mol/l}$ mit $5 \cdot 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$.

Der Wendepunkt der Titrationskurve ist Äquivalentspunkt. Die zu diesem Moment zugegebene Menge von AgNO_3 (8 ml, d.h. $4 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}$) wurde für die Fällung von $4 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}$ Bromid verbraucht, was einer Bromid-Konzentration von $2,58 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in dieser Lösung entspricht.

Die Ergebnisse der Titration zeigen, daß sich bei der Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure unerwartet viel Bromid bildet. Diese Menge überschreitet wesentlich die Bildung von Bromid im Ruthenium- [51] und im Cer-System [35], in denen ein Mol Bromidionen pro zwei Mol Katalysator gebildet wird. Dieselbe Stöchiometrie wäre auch nach dem Mechanismus der Rekombinierung der Brommalonylradikale zu erwarten, die zu Bromethentricarbonsäure als Hauptprodukt führt (Kap.3). Im Ferriin–BrMA-System wurden jedoch im Gegensatz zum Cer–BrMA-System weitere Produkte, z.B. Mesoxalsäure beobachtet.

Tabelle 2.5. Bestimmung der Stöchiometrie der Bromid-Bildung im System Ferriin–Brommalonsäure.

$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0 /$ (mol/l)	$[\text{BrMA}] /$ (mol/l)	$[\text{Br}^-]_0 /$ (mol/l) (Verunreinigung in BrMA)	$[\text{Br}^-]_{\text{end}} /$ (mol/l) (nach der Reaktion mit Ferriin)	$\Delta[\text{Br}^-] / [\text{Fe}^{3+}]_0$
$5 \cdot 10^{-5}$	0.06	$3.29 \cdot 10^{-3}$	$3.46 \cdot 10^{-3}$	3.4
$5.5 \cdot 10^{-5}$	0.077	$2.32 \cdot 10^{-3}$	$2.58 \cdot 10^{-3}$	4.7
$7.6 \cdot 10^{-5}$	0.12	$1.35 \cdot 10^{-3}$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	4.6
$1.3 \cdot 10^{-4}$	0.10	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$1.66 \cdot 10^{-3}$	4.1
$3.2 \cdot 10^{-4}$	0.125	$1.65 \cdot 10^{-3}$	$2.67 \cdot 10^{-3}$	3.2
$4 \cdot 10^{-4}$	0.12	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-3}$	3.0

2.10. Gesamte oszillierende Reaktion Bromat–Brommalonsäure–Ferriin

In den vorigen Kapiteln wurden der anorganische und der organische Teile der BZ-Reaktion mit Ferriin als Katalysator getrennt untersucht. Es wurden einige wesentliche Besonderheiten des Ferriin-Systems festgestellt, die dieses System vom analogen System mit *tris*(2,2'-Bipyridyl)-Ruthenium(II) unterscheiden. Sie sollten sich auch in der Kinetik der gesamten oszillierenden Reaktion bemerkbar machen. In diesem Kapitel werden die Oszillationen im System Bromat–Brommalonsäure–Ferriin untersucht und mit dem Modell R1–R20 sowie mit dem Ruthenium-System verglichen.

2.10.1. Experimentelle Oszillationen

Als erstes haben wir dieselbe Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ausgewählt, die im Falle von Ruthenium-Bipyridyl [51] als Standardsystem untersucht wurden. Es wurden 370 µl einer $2.3 \cdot 10^{-3}$ M Ferriin-Lösung in ein Gemisch von 3 ml 0.05M BrMA, 1.5 ml 1M BrO_3^- und 12 ml 1M H_2SO_4 eingespritzt. Die Anfangskonzentrationen betragen: $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.089$ mol/l, $[\text{BrMA}]_0 = 8.9 \cdot 10^{-3}$ mol/l und $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.89$ mol/l. Die zeitliche Extinktionsveränderung wurde bei 516 nm verfolgt. Außerdem wurde ein ähnliches Experiment mit $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ anstelle von $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ durchgeführt, wobei die Extinktionsmessung bei 450 nm erfolgte. Abb. 2.28 zeigt die beobachteten Oszillationen in den beiden Systemen.

Wie in Abb.2.28 zu sehen ist, unterscheiden sich die Oszillationen in diesen Systemen drastisch. Die Oszillationen der Ferriin-Konzentration haben eine viel geringere Amplitude im Vergleich mit denen

der Ruthenium(II)-Konzentration. Der Katalysator neigt im Ferriin-System dazu, im oxidierten Zustand zu bleiben. Während die Oszillationen im Ruthenium(II)-System nach 2000 s wegen des Verbrauchs der Brommalonsäure aufhören, bleiben sie im Ferriin-System fast doppelt so lange Zeit aktiv. Beide Systeme weisen keine Induktionsperiode auf.

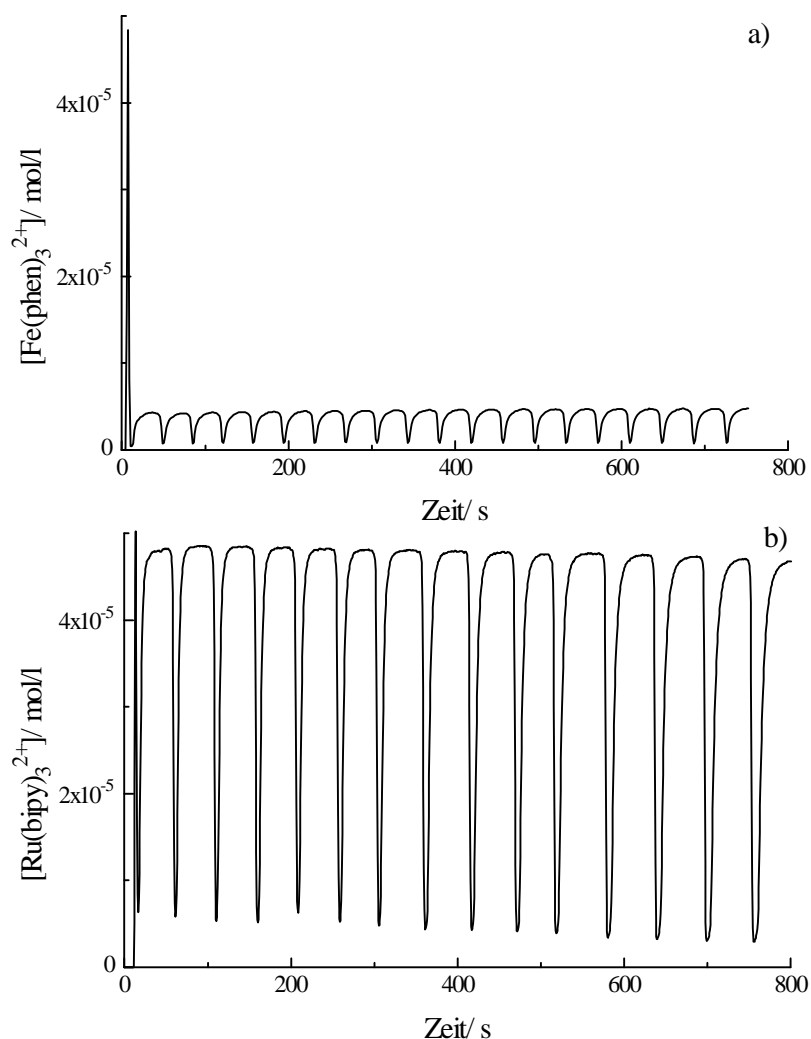


Abbildung 2.28. Oszillierende BZ-Systeme mit BrO_3^- und BrMA;
Katalysator a) Ferriin und b) $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$.

$$[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.089 \text{ mol/l}, [\text{BrMA}]_0 = 8.9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}, [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 =$$

$$[\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}, [\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.9 \text{ mol/l}.$$

Die obengenannten Unterschiede im Verhalten der beiden Systeme können durch die viel geringere Geschwindigkeit der Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure erklärt werden. Während die beiden Systeme nahezu gleiche Geschwindigkeiten der autokatalytischen Reaktion aufweisen, ist die Reaktion von Ru(III) mit BrMA ca. 500 mal so schnell wie dieselbe Reaktion von Ferriin. Deswegen startet die Autokatalyse im Ferriin-System bereits, bevor der Katalysator vollständig reduziert wird, ganz im Gegensatz zum Ruthenium(II)-System.

Wie in Kap.2.7.1 gezeigt wurde, wird die autokatalytische Reaktion durch Bromid inhibiert. Um den

Einfluß von Bromid auf die oszillierende Reaktion zu überprüfen, haben wir in einem weiteren Experiment (Abb.2.29) eine zusätzliche Bromidmenge in das System in dem Moment eingespritzt, als sich der Katalysator im oxidierten Zustand befand. Dies sollte die autokatalytische Reaktion unterdrücken und die vollständige Reduktion von Ferriin ermöglichen. Tatsächlich wurde die Autokatalyse dadurch über eine längere Zeit inhibiert (Abb.2.29). Die Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure kam jedoch bald zum Stillstand, und die Extinktion erreichte nicht das Niveau des reinen Ferroins.

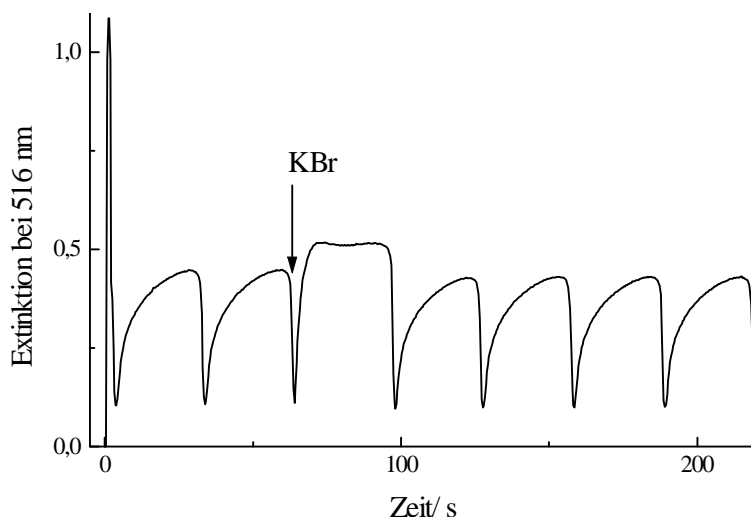


Abbildung 2.29. Effekt der Zugabe von Bromid in das oszillierende System.

$[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.1 \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}]_0 = 0.09 \text{ mol/l}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.
Der Pfeil zeigt den Zeitpunkt der Einspritzung von $250 \mu\text{l}$ 0.2M KBr ($[\text{Br}^-] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$) auf. Der steile Anstieg der Extinktion nach der Bromideinspritzung ist durch die Bildung von Brom bedingt.

Die gewünschte Amplitudenerhöhung wurde durch eine Vergrößerung der BrMA-Konzentration und eine Verminderung der Bromat-Konzentration erreicht (Abb.2.30). Gleichzeitig mit der Extinktion wurde die Potentialveränderung ΔU einer bromidselektiven Elektrode gemessen (Die Kalibrierung der Elektrode ist im Kap.2.7.1 beschrieben). Das Anfangspotential entspricht der Verunreinigung an Bromid in der Brommalonsäure. Nach der Einspritzung von Bromat steigt das Potential wegen des Verbrauchs von Bromid durch Bromat auf $U_0 = 225 \text{ mV}$ ($\Delta U = 0$) an. In diesem Moment wird Ferriin eingespritzt.

In den Systemen mit einer kleinen Bromat-Konzentration wird eine Induktionsperiode beobachtet, die dem Start der autokatalytischen Reaktion vorausgeht. Das Elektrodenpotential steigt in diesem Moment wegen der HOBr -Bildung an. Die Autokatalyse führt jedoch nicht zur vollständigen Oxidation von Ferriin zu Ferriin, weil die Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure anfängt, bevor Ferriin völlig verschwindet. Der steile Anstieg der Ferriin-Konzentration wird von einer ebenso schnellen Bromidbildung begleitet (Senkung des Elektrodenpotentials). Dem schnellen Teil der Ferriin-Reduktion folgt eine deutliche Verlangsamung der Reaktion. Unmittelbar nach dem vollständigen Verbrauch von Bromid durch Bromat (Anstieg des Elektrodenpotentials), fängt die Autokatalyse erneut an. Je kleiner in einem solchen System die Anfangskonzentration von Bromat gewählt wird,

desto größer wird die Amplitude der Oszillationen und umso kleiner wird ihre Frequenz.

Auch im gesamten oszillierenden System macht sich der komplexe Mechanismus der Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure bemerkbar. In diesem Zusammenhang haben wir den Verlauf der Ferriin-BrMA-Reaktion, die im Kap.2.9 unabhängig untersucht worden war, mit dem entsprechenden Teil der Gesamtreaktion verglichen (Abb.2.31).

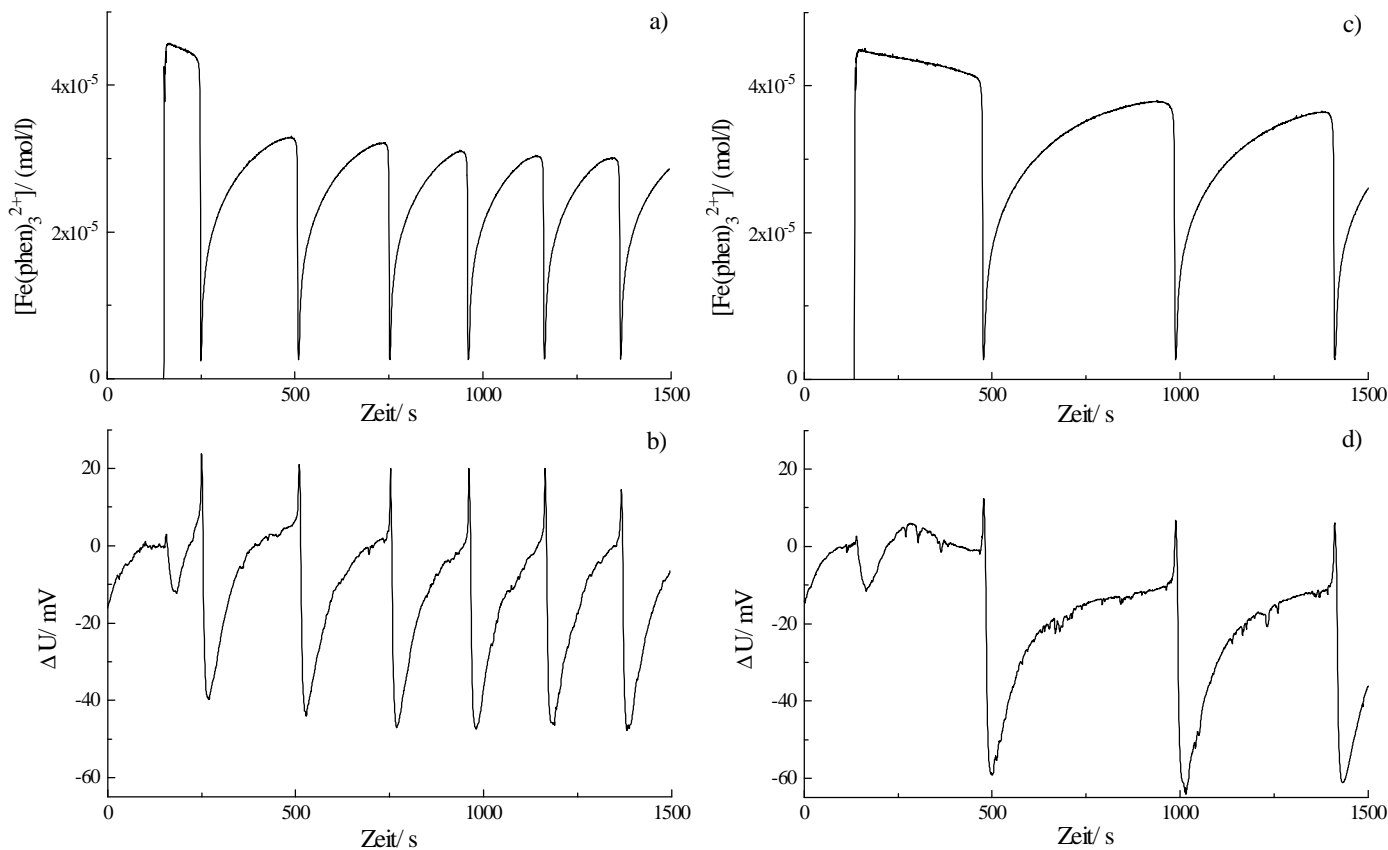


Abbildung 2.30. Oszillationen in den Systemen mit verschiedenen Bromat-Konzentrationen.

Änderung der Ferroinkonzentration und des Elektrodenpotentials im System mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}]_0 = 0.086 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.94 \text{ mol/l}$. a) und b) $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.034 \text{ mol/l}$. c) und d) $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.025 \text{ mol/l}$.

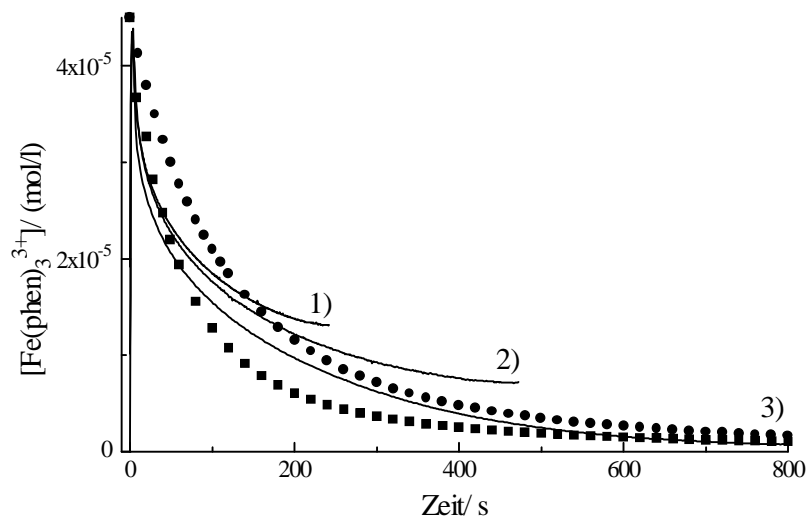


Abbildung 2.31. Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure.

Durchgezogene Linien: 1). der der Ferriin–BrMA-Reaktion entsprechende Ausschnitt aus dem Experiment der Abb.2.30-a; $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[\text{BrMA}]_0 = 0.086$ mol/l, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.034$ mol/l; 2). ähnlicher Ausschnitt der Abb.2.30-c; dieselbe Konzentrationen außer $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.025$ mol/l; 3). Reaktion von Ferriin mit Brommalonsäure, $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0 = 4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[\text{BrMA}]_0 = 0.086$ mol/l. In diesem Experiment wurde die Extinktionsmessung bei 647 nm durchgeführt. Punkte: Simulation nach dem Modell R8–R10 mit $k_8 = 0.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_{-8} = 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$. Vierecke: Simulation mit $k_8 = 0.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ und $k_{-8} = 1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Abb.2.31 zeigt, daß sowohl im Oszillationsexperiment als auch im Experiment mit Ferriin und Brommalonsäure der Reaktionsverlauf deutlich von einem exponentiellen Abfall abweicht. Wie bereits im Kap.2.9 diskutiert wurde, ist die Beschreibung dieser Reaktion durch Modell R8–R10 mangelhaft. Der Anfangsteil der Reaktion verläuft etwas schneller als eine berechnete Reaktion mit der Konstanten $k_8 = 0.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Wählt man eine größere Konstante $k_8 = 0.2 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, so wird der berechnete Endteil der Reaktion langsamer als experimenteller.

Die BrMA-Konzentration beeinflusst die Amplitude der Oszillationen in ähnlicher Weise wie die Bromat-Konzentration. Dies ist in Abb.2.32 dargestellt.

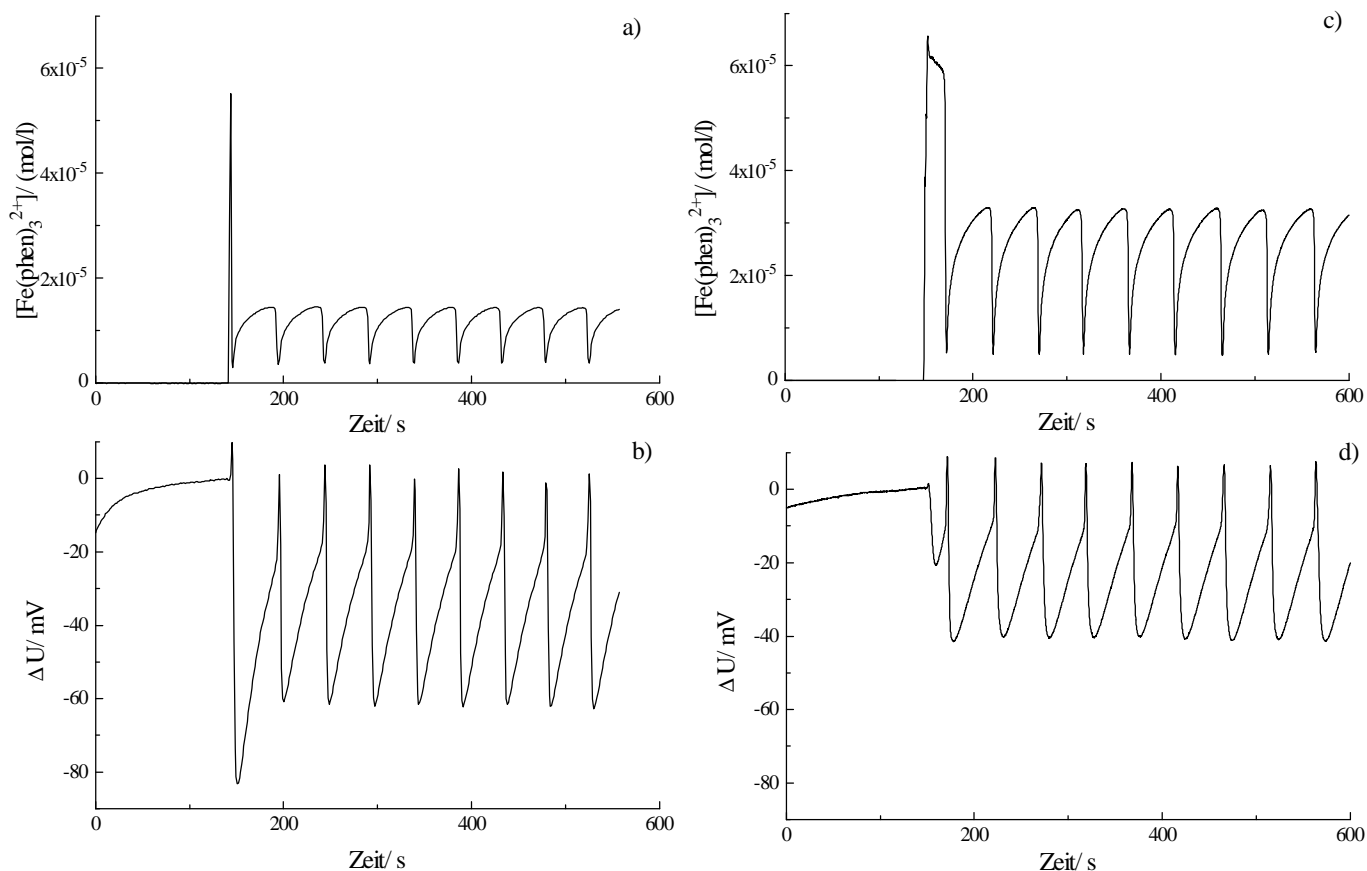


Abbildung 2.32. Oszillationen in den Systemen mit verschiedenen Konzentrationen der Brommalonsäure.

Änderung der Ferriin-Konzentration und des Elektrodenpotentials in Systemen mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 7 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.09$ mol/l, $[\text{H}_2\text{SO}_4] =$

0.94 mol/l. a) und b) $[\text{BrMA}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$. c) und d) $[\text{BrMA}]_0 = 0.09 \text{ mol/l}$.

Bei der größeren BrMA-Konzentration startet die Reaktion Ferriin–BrMA bereits bei kleinerer Ferriin-Konzentration. Dies führt zur Verminderung der Bromid-Bildung, weil die Menge des gebildeten Bromids von der Ferriin-Konzentration abhängt (Kap.2.9.2). So fängt diese Reaktion im System mit $[\text{BrMA}]_0 = 0.09 \text{ mol/l}$ schon bei $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ (Abb.2.32-c) an, d.h. bei $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}] \approx 6.3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, und führt zu einem Wert $\Delta U \approx -40 \text{ mV}$ (Abb.2.32-d), während die im Falle von $[\text{BrMA}]_0 = 0.02 \text{ mol/l}$ erst bei $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] \approx 3.8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}] \approx 6.62 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ startet und zu $\Delta U \approx -60 \text{ mV}$ führt. Also je größer die BrMA-Konzentration in einem System ist, desto kleiner ist die Amplitude der Potentialoszillationen in diesem System. Die Amplitude der Konzentrationsoszillationen wird dagegen größer.

Derselbe Effekt wird auch bei Systemen mit verschiedenen Ferriin-Konzentrationen beobachtet (Abb.2.33). Die Verminderung der Ferriin-Konzentration im System führt zur Senkung der Amplitude der Potentialoszillationen.

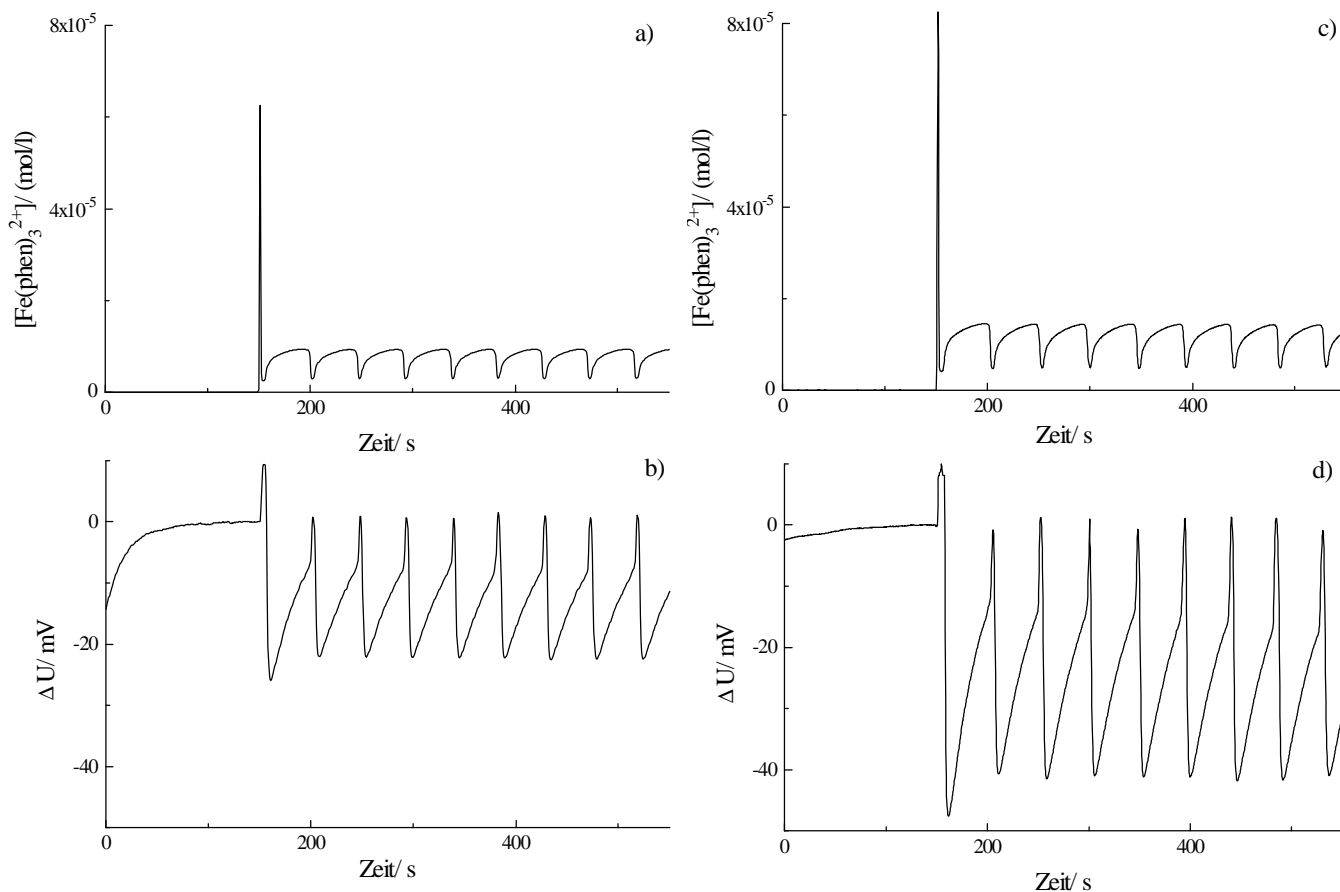


Abbildung 2.33. Oszillationen in den Systemen mit verschiedenen Ferriin-Konzentrationen.

Veränderung der Ferriin-Konzentration und des Elektrodenpotentials in den Systemen mit $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.09 \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}]_0 = 0.01 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.93 \text{ mol/l}$. a) und b) $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. c) und d) $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 1.1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

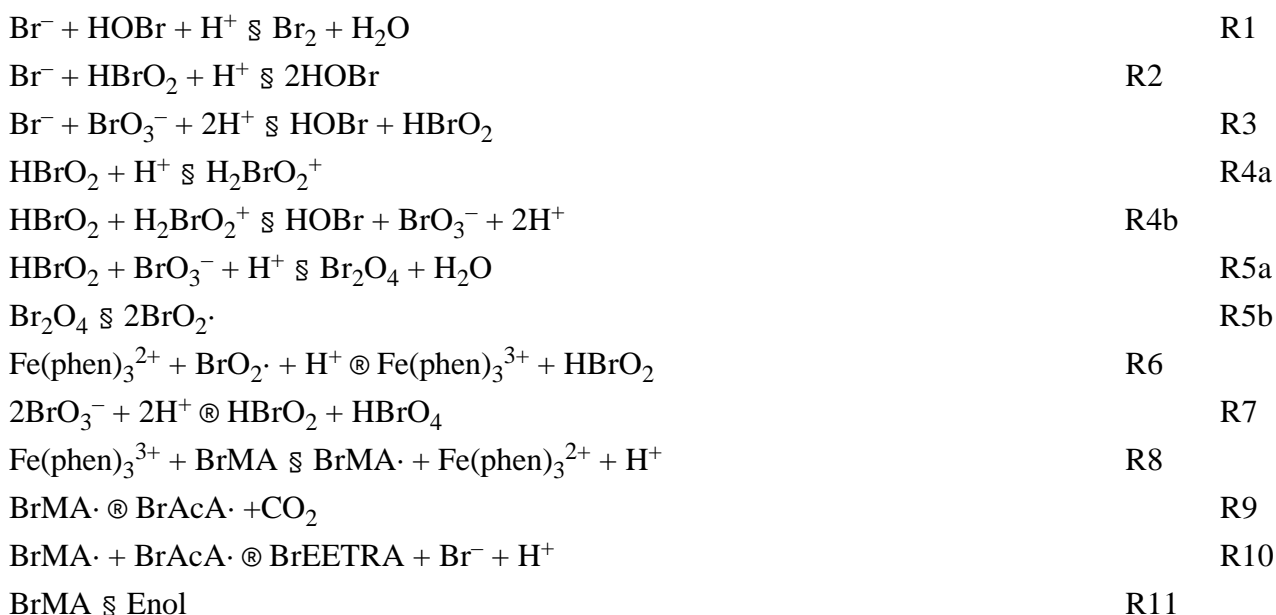
Alle oben beschriebene Experimente wurden wegen der Lichtempfindlichkeit der bromidselektiven Elektrode mit einem Zusatzfilter (516 nm) durchgeführt, der vor der Meßzelle installiert wurde. Letztlich haben wir die Lichtempfindlichkeit der Gesamtreaktion überprüft. Dabei wurde die Potentialänderung im Laufe der Reaktion in voller Dunkelheit gemessen. In einem weiteren Experiment wurde die Extinktionsänderung bei voller Beleuchtung registriert. Zwischen diesen Experimenten und den Experimenten mit Zusatzfilter wurden keine Unterschiede beobachtet.

2.10.2. Simulation der oszillierenden Reaktion

Die Simulation der oszillierenden Reaktion Bromat–Brommalonsäure–Ferroin basiert auf das für das Ruthenium-System vorgeschlagene Modell [51], das zwei Rückkopplungsschleifen einschließt. In der ersten Rückkopplungsschleife [27] hemmt das im organischen Teil gebildete Bromid den autokatalytischen Prozeß durch eine Reaktion mit HBrO_2 (R2). Außerdem wird die Autokatalyse durch Entfernung der $\text{BrO}_2\cdot$ -Radikale gemäß R14 mit den organischen Radikalen ($\text{BrMA}\cdot$) inhibiert. Dieser Prozeß bildet die zweite Rückkopplungsschleife [26].

Für die Beschreibung des Ferroin-Systems haben wir einige zusätzliche Reaktionen von Ferroin mit Oxobromverbindungen berücksichtigt, die bei der Autokatalyse wichtig sind. Der Mechanismus der organischen Teilreaktionen wurde auf Grund der Befunde des Kap.3 modifiziert. Danach führt die Oxidation von BrMA zur Bildung von Bromethentricarbonsäure als Hauptprodukt. Die zweite Rückkopplungsschleife wird traditionell als eine Entfernung der $\text{BrO}_2\cdot$ -Radikale durch die Rekombinierung mit den $\text{BrMA}\cdot$ -Radikalen beschrieben [51, 26]. Im Ferroin-System verschwinden jedoch die Brommalonylradikale schnell infolge der Decarboxylierung. Wir haben deshalb vorgeschlagen, daß in der zweiten Rückkopplungsschleife neben der Brommalonylradikalen auch Bromacetylradikale auftreten.

Das Modell schließt somit 30 Reaktionsschritte ein. Die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab.2.6 zusammengestellt.



Enol + Br ₂ ® Br ₂ MA + H ⁺ + Br ⁻	R12
Enol + HOBr ® Br ₂ MA + H ₂ O	R13
BrMA· + BrO ₂ · ® BrMABrO ₂	R14a
BrAcA· + BrO ₂ · ® BrAcABrO ₂	R14b
BrMABrO ₂ ® Br ⁻ + Produkte + H ⁺	R15a
BrAcABrO ₂ ® Br ⁻ + Produkte + H ⁺	R15b
BrMABrO ₂ ® HBrO ₂ + BrTA	R16a
BrAcABrO ₂ ® HBrO ₂ + Produkte	R16b
BrTA ® MOA + Br ⁻ + H ⁺	R16c
Fe(phen) ₃ ²⁺ + HBrO ₂ + H ⁺ ® Fe(phen) ₃ ³⁺ + BrO· + H ₂ O	R17a
Fe(phen) ₃ ²⁺ + BrO· + H ⁺ ® Fe(phen) ₃ ³⁺ + HOBr	R17b
Fe(phen) ₃ ²⁺ + Br ₂ § Fe(phen) ₃ ³⁺ + Br ₂ ⁻ ·	R18a
Br ₂ ⁻ · § Br ⁻ + Br·	R18b
Fe(phen) ₃ ²⁺ + Br· § Fe(phen) ₃ ³⁺ + Br ⁻	R18c
Fe(phen) ₃ ²⁺ + HOBr + H ⁺ ® Fe(phen) ₃ ³⁺ + Br· + H ₂ O	R19a
2Br· ® Br ₂	R19b
Fe(phen) ₃ ²⁺ + BrO ₃ ⁻ + 2H ⁺ ® Fe(phen) ₃ ³⁺ + BrO ₂ · + H ₂ O	R20

Tabelle 2.6. Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für das Schema R1–R20

Hinreaktion	Verweis	Rückreaktion	Verweis
$k_1 = 8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[22]	$k_{-1} = 80 \text{ s}^{-1}$	[22]
$k_2 = 2.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[22]	$k_{-2} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[22]
$k_3 = 1.2 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$	[20]	$k_{-3} = 3.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[20]
$k_{4a} = 2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[23]	$k_{-4a} = 1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	[23]
$k_{4b} = 1.7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[23]	$k_{-4b} = 0$	[23]
$k_{5a} = 33 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	[28]	$k_{-5a} = 2.2 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	[20]
$k_{5b} = 7.5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	[20]	$k_{-5b} = 1.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[20]
$k_6 = 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	(a)	$k_{-6} = 0$	(a)
$k_7 = 7 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$	[27]	$k_{-7} = 0$	[27]
$k_8 = 0.1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(a)	$k_{-8} = 5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	(a)
$k_9 = 1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	(a)	$k_{-9} = 0$	(a)
$k_{10} = 1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(a)	$k_{-10} = 0$	(a)
$k_{11} = 1.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	[53]	$k_{-11} = 800 \text{ s}^{-1}$	[53]
$k_{12} = 3.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[53]	$k_{-12} = 0$	[53]
$k_{13} = 6.6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[53]	$k_{-13} = 0$	[53]
$k_{14a} = 4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	[51]	$k_{-14a} = 0$	[51]
$k_{14b} = 4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(a)	$k_{-14b} = 0$	(a)
$k_{15a} = 0.62 \text{ s}^{-1}$	[51]	$k_{-15a} = 0$	[51]
$k_{15b} = 0.62 \text{ s}^{-1}$	(a)	$k_{-15b} = 0$	(a)
$k_{16a} = 0.46 \text{ s}^{-1}$	[51]	$k_{-16a} = 0$	[51]

Tabelle 2.6. Fortsetzung

Hinreaktion	Verweis	Rückreaktion	Verweis
$k_{16b} = 0.46 \text{ s}^{-1}$	(a)	$k_{-16b} = 0$	(a)
$k_{16c} = 1.5 \text{ s}^{-1}$	[51]	$k_{-16c} = 0$	[51]
$k_{17a} = 550 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ (a)	(a)	$k_{-17a} = 0$ (a)	(a)
$k_{17b} = 1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ (a)	(a)	$k_{-17b} = 0$ (a)	(a)
$k_{18a} = 2.5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a)	(a)	$k_{-18a} = 4.2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(a)
$k_{18b} = 1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (a)	(a)	$k_{-18b} = 1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(a)
$k_{18c} = 2 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a)	(a)	$k_{-18c} = 0.1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (a)	(a)
$k_{19a} = 3 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$ (a)	(a)	$k_{-19a} = 0$ (a)	(a)
$k_{19b} = 1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	[61]	$k_{-19b} = 0$	[61]
$k_{20} = 0.02 \text{ M}^{-5}\text{s}^{-1}$ (a)	(a)	$k_{-20} = 0$ (a)	(a)

(a) diese Arbeit

Für die Geschwindigkeitskonstanten k_{14b} , k_{15b} und k_{15c} wurden dieselben Werte gewählt, wie für die analogen Reaktionen mit Brommalonylradikalen.

Die Ergebnisse der Simulation der oszillierenden Reaktion mit Ferroin sind in Abb.2.34 dargestellt.

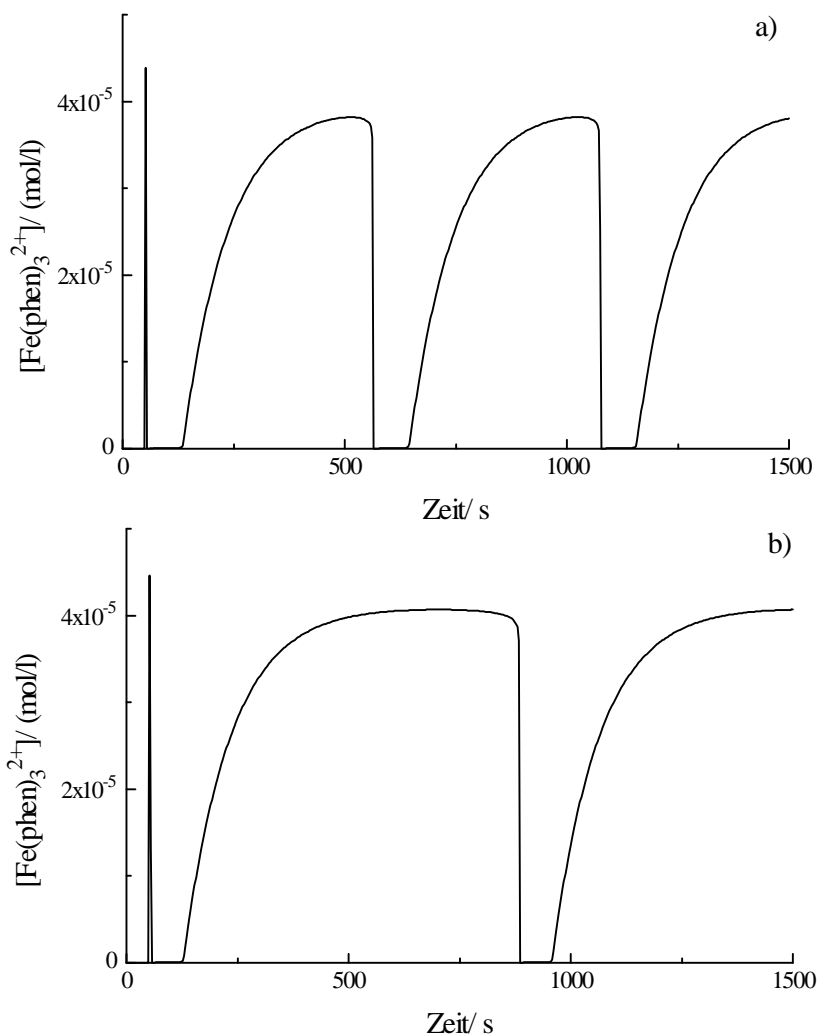


Abbildung 2.34. Simulation der oszillierenden BZ-Reaktion mit Ferroin als Katalysator.

Die Simulation wurde nach dem Modell R1–R20 durchgeführt. $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}]_0 = 0.086 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.94 \text{ mol/l}$. a) $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.034 \text{ mol/l}$. b) $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.025 \text{ mol/l}$. Entsprechende Experimente sind in Abb. 2.30 dargestellt.

Die modellierten Oszillationen existieren im Bromatkonzentrationsbereich von 0.015 bis 0.05 mol/l, während im Experiment dieser Bereich viel breiter ist.

Die berechneten Oszillationen mit $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.02\text{--}0.04 \text{ mol/l}$ weisen eine ähnliche Amplitude und Frequenz wie die experimentellen Oszillationen (Abb.2.30) auf. Im Experiment wird jedoch die Autokatalyse wesentlich früher gestoppt als in der Simulation. So findet man bei den berechneten Oszillationen eine Phase, in der die Ferroin-Konzentration Null ist und die BrO_2 -Konzentration dennoch zu hoch ist, um den Start der Reaktion Ferroin–BrMA zu initiieren. Bei den großen Ferroin-Konzentrationen springt die Autokatalyse im Experiment dagegen etwas früher als in der Simulation an. Es handelt sich also um ein Zusammenspiel zweier Faktoren, die einerseits die Autokatalyse bei kleiner Ferroin-Konzentration verlangsamen und sie andererseits bei großer Ferroin-Konzentration verstärken.

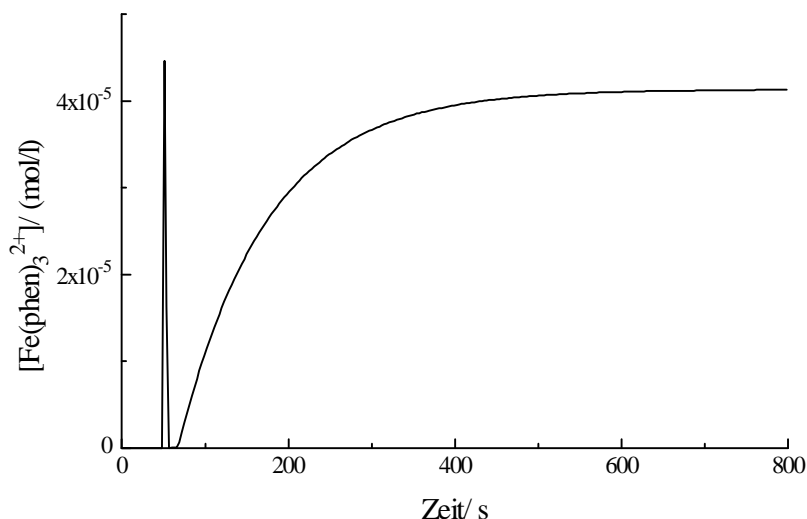


Abbildung 2.35. Simulation der BZ-Reaktion Bromat–BrMA–Ferroin nach dem Modell R1–R20 unter der Annahme einer zusätzlichen Entfernung von 2 BrO_2 -Radikalen und einer zusätzlichen Ablösung 2 Br^- durch organische Radikale.

$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 = 4.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $[\text{BrMA}]_0 = 0.086 \text{ mol/l}$, $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.025 \text{ mol/l}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.94 \text{ mol/l}$. (Vergleiche Abb.2.34-b)

Eine Verlangsamung der Autokatalyse könnte durch eine erhöhte Entfernung von BrO_2 -Radikalen durch organische Radikale erreicht werden. Es kann angenommen werden, daß bei der Reaktion R14b nicht eines, sondern mehrere BrO_2 -Radikale abgefangen werden. Diese Annahme steht im Einklang mit dem komplexen Mechanismus der Reaktion von Ferroin mit BrMA. Es wurde in Kap.3

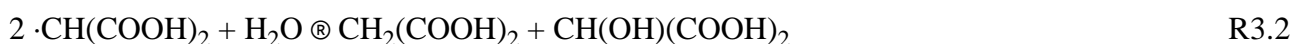
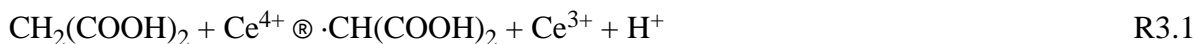
gezeigt, daß diese Reaktion zwei Reaktionswege hat, wobei einer direkt zu CO_2 führt. Es konnten keine organischen Produkte gefunden werden. Dieser Reaktionsweg sollte über aktive kurzlebende organische Radikale als Zwischenprodukte verlaufen, die nach und nach die BrO_2 -Radikale abfangen können. Es liegt nahe, daß durch die Weiterreaktion des Rekombinierungsproduktes (als BrAcABrO_2 im Reaktionsschema bezeichnet) in R15b nicht nur ein Bromidion freigesetzt wird, sondern mehrere. Dies würde gleichzeitig die Radikalkontrolle und die Bromidkontrolle stärken. Bei der Simulation wird die Autokatalyse bereits bei der Annahme des Abfangens von 2 zusätzlichen BrO_2 je BrAcA -Radikal und der gleichzeitigen Ablösung von 2 zusätzlichen Bromidionen wesentlich unterdrückt (Abb.2.35).

Wird die Reaktion R14b aus dem Mechanismus gestrichen, so werden keine Oszillationen bei der Simulation beobachtet. Dies betont die Rolle der zweiten Rückkopplungsschleife. Eine vollständige Übereinstimmung der Simulation mit der Vielfalt der Experimente wird jedoch nicht erreicht.

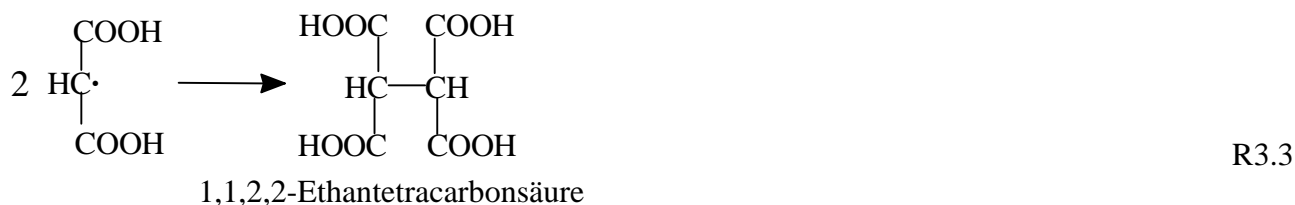
3. HPLC-Untersuchung des organischen Teils der BZ-Reaktion.

Der organische Teil der BZ-Reaktion hat als eine Quelle der Kontrollzwischenprodukte Bromidionen, Malonyl- und Brommalonylradikale eine besondere Bedeutung für den ganzen Mechanismus der Reaktion.

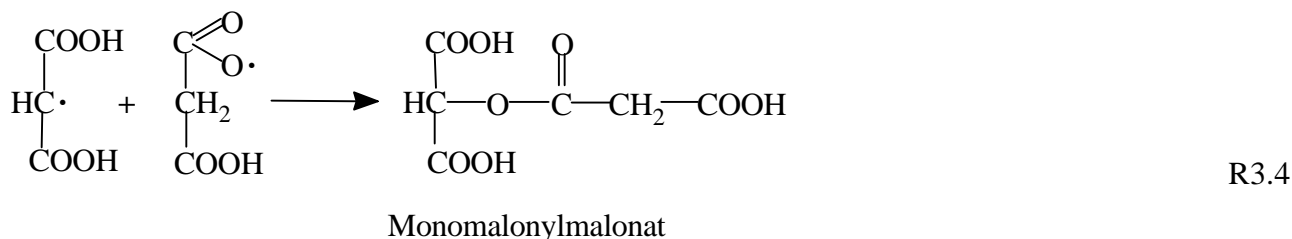
Bis vor kurzem wurde die Disproportionierungsreaktion der Malonylradikale als Hauptreaktionsschritt angesehen [76, 77]:



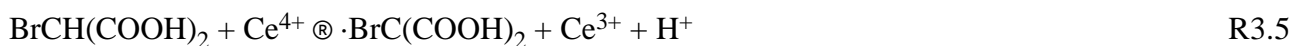
Die entstehende Tartronsäure wird wiederum zu Tartronylradikalen oxidiert, die an der entsprechenden Disproportionierungsreaktion teilnehmen. Nach dieser Theorie werden Tartronsäure, Oxalsäure, Glyoxalsäure und schließlich Ameisensäure als Produkte der Reaktion von Malonsäure mit Ce^{4+} erwartet. Das Auftreten dieser Produkte oder Zwischenprodukte konnte jedoch in späteren Arbeiten [36–39] ausgeschlossen werden. Andererseits wurden kürzlich zwei Rekombinationsprodukte der Malonylradikale entdeckt [39, 40]. In der Reaktion R3.1 entstehen zwei verschiedene Isomere des Malonylradikals, die zu zwei verschiedenen Produkten rekombinieren:



und



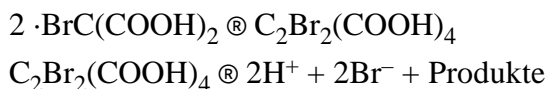
Für die gesamte BZ-Reaktion ist jedoch die Reaktion der Brommalonsäure mit dem Katalysator in oxidiertem Zustand von größerer Bedeutung, weil gerade diese Reaktion zur Bildung von Bromidionen führt. Außerdem sollten die Produkte der gesamten BZ-Reaktion zum großen Teil durch diese Reaktion bestimmt werden, da die durch die schnelle Bromierung der Malonsäure entstehende Brommalonsäure an den weiteren Reaktionen teilnimmt. Wie im Falle der Malonsäure sind nach dem GTF-Mechanismus [31] die folgenden Disproportionierungsreaktionen der Brommalonylradikale zu erwarten:



Die entstehende instabile Bromtartronsäure spaltet ein Bromidion mit der Bildung der Mesoxalsäure ab:



Die Ergebnisse der Untersuchung der Reaktion von Malonsäure mit Ce^{4+} stellen den Disproportionierungsmechanismus auch im Falle der Brommalonsäure in Frage. Dibromethantetracarbonsäure wurde als Rekombinierungsprodukt der Brommalonylradikale von Bugrim u.a. [78] vorgeschlagen:



Experimentelle Hinweise auf diese Säure und die Produkte ihrer Zerspaltung liegen jedoch nicht vor.

Die Produkte der Reaktion der Brommalonsäure mit Ce^{4+} werden in diesem Kapitel untersucht. Außerdem wird die entsprechende Reaktion mit Ferriin untersucht.

3.1 Experimente

Zur Identifizierung der Reaktionsprodukte wurde die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) verwendet. Alle Experimente wurden mit einem Shimadzu Gerät (LC-10AS Pumpe, CTO-10A Säulenofen, SPD-10A Zweiwellenlängen-UV-VIS-Detektor mit einer Bandbreite von 8 nm und einer 8 µl Meßzelle) durchgeführt, das mit der Ionenaustauschsäule (Merck, Polyspher® OA KC Säule mit einer Länge von 30 cm und einem Durchmesser von 9.5 mm) ausgestattet war. Die Säule wurde bei 45°C temperiert. Als Eluent wurde 0.01M H_2SO_4 mit einer Flußrate von 0.4 ml/min benutzt. Der Eluent und die zu untersuchenden Lösungen wurden durch ein Membranfilter (Sartorius, Zellulosenitrat, Porengröße 0.2 µm) filtriert. Die Ferriin bzw. Ferroin enthaltenen Lösungen wurden vor der Filtration zusätzlich mit dem Ionenaustauscher Varion KS III zwecks Entfernung der stark gefärbten Fe(phen)_3^{3+} - bzw. Fe(phen)_3^{2+} -Ionen geschüttelt. Der Eluent wurde außerdem mittels Vakuums entgast. Die Injektion erfolgte durch einen Injektor (Rheodyne 7010) mit einem Volumen von 20 µl in der Lösungsschleife. Der Detektor wurde auf die Wellenlänge von 220 nm eingestellt. Das Ausgangssignal wurde gleichzeitig mit zwei Mikrovoltmetern (Keithley 155) aufgenommen, die auf verschiedene Empfindlichkeit eingestellt wurden. Das analoge Signal wurde über einen Analog-Digital-Wandler digitalisiert.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden auf dem Bruker ARX-200 Spektrometer aufgenommen. Die Gaschromatographie-Massenspektroskopie-Experimente wurden mit dem Vakuum-Generator TRIO-2-Gerät mit der Säule DB-5 (30 m × 0.25 mm) durchgeführt. Der Temperaturanstieg wurde von 10°C/min bis 15°C/min variiert, die Injektionstemperatur betrug in den verschiedenen Experimenten 200–250°C.

3.2 Chemikalien

Kalium-Brommalonat wurde nach der Vorschrift von Försterling und Stuck [33] synthetisiert. Ka-

lium-1,1,2,2-Ethentetracarboxylat wurde aus 1,1,2,2-Ethentetracarbonsäure-tetraethylester (Fluka, purum) durch die Hydrolyse mit KOH in Methanol hergestellt. Kalium-1,1,2-Ethentricarboxylat wurde aus seinem Triethylester hergestellt, das wiederum aus 1,1,2,2-Ethentetracarbonsäure-tetraethylester nach der Methode von Patterson u.a. [79] synthetisiert wurde. Das in dieser Synthese verwendete wasserfreie Hydrazin wurde aus Hydrazin-Hydrat (Aldrich, 98%) durch Destillation mit NaOH hergestellt. Außerdem wurde Blei(IV)-Acetat (Merck) verwendet. Das Kalium-1,1,2-Ethentricarboxylat wurde aus seinem Triethylester (Aldrich, 99%) mittels Hydrolyse mit KOH in Methanol hergestellt.

Vor den NMR- und GC-MS-Experimenten wurden die Carbonsäuren aus den wäßrigen Lösungen mit Ether extrahiert und mit Diazomethan methyliert. Diazomethan wurde nach der Vorschrift von Ngan und Toofan [80] in einer Aldrich-Apparatur für die Diazomethan-Synthese [81] aus Diazald[®] (Aldrich, 99%) synthetisiert. Als Lösungsmittel in den NMR-Experimenten diente Deuteriochloroform mit 1% TMS (Fluka, puriss) und in GC-MS-Experimenten Diethylether (Fluka, puriss p.a.).

Ferriin-Lösungen wurden durch Auflösen von stöchiometrischen Anteilen von 1,10-Phenanthrolin (Fluka, puriss.p.a.) und $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ (p.a.) in Wasser hergestellt. Ferriin wurde durch die Oxidation von Ferriin mit Bleidioxid in Schwefelsäure hergestellt.

95%-ige Schwefelsäure (Merck), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (Riedel-deHaën, z.A.), Brom (Fluka, z.A.) und andere Chemikalien wurden ohne weitere Reinigung benutzt. In allen Experimenten wurde bidestilliertes Wasser verwendet.

3.3 HPLC-Untersuchung der Reaktion von BrMA mit Ce^{4+}

Bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Brommalonsäure und Ce^{4+} wurden 10 ml 0.1M Lösung von $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ in 1M H_2SO_4 tropfenweise zu 10 ml 0.2M Lösung von BrMA in 1M H_2SO_4 zugegeben. Da die Anwesenheit von Sauerstoff den Reaktionsmechanismus beeinflussen kann, wurden alle Lösungen mittels Einleiten von Stickstoff innerhalb von 20 min vor dem Experimentanfang von der gelösten Luft befreit. Das Einleiten von Stickstoff wurde weiter im Laufe des ganzen Experimentes fortgesetzt. Nachdem die gelbe Farbe von Ce^{4+} völlig verschwunden war, wurde eine Probe entnommen, 100 fach verdünnt und in die HPLC-Apparatur eingespritzt. Das resultierende Chromatogramm ist in Abb.3.1 dargestellt.

So sieht man im Chromatogramm außer dem Peak des Eduktes (BrMA) und dem Peak der Dibromessigsäure, die als Verunreinigung in der Brommalonsäure anwesend ist, einen neuen Peak bei 510 s, der dem Produkt der Reaktion zuzuordnen ist. Der Injektionspeak bei 480 s ist dem Bromid zuzuordnen, das sich in der Reaktion bildet.

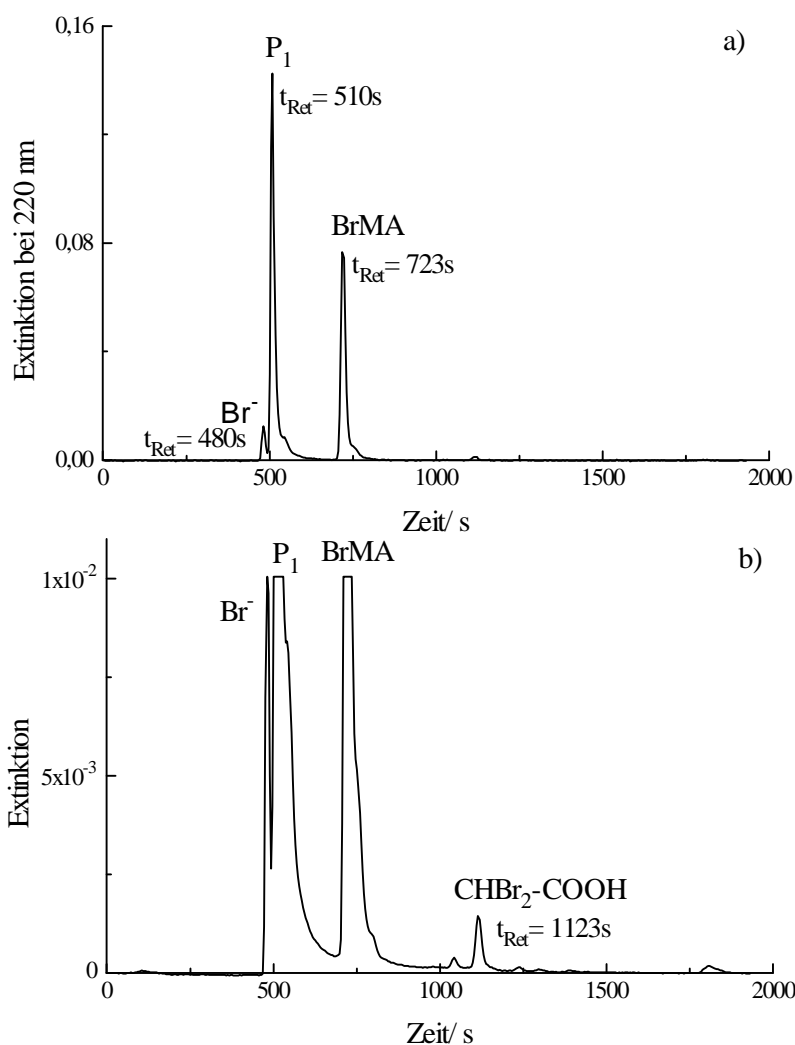


Abbildung 3.1. Chromatogramm des Reaktionsgemisches mit den Anfangskonzentrationen $[\text{BrMA}]_0 = 0.1\text{M}$ und $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.05\text{M}$ nach 100 facher Verdünnung.

a) und b) unterscheiden sich in der Empfindlichkeit.

Um die Stöchiometrie der Reaktion zu bestimmen, wurde eine Meßreihe mit verschiedenem $[\text{BrMA}]_0 : [\text{Ce}^{4+}]_0$ Verhältnis unternommen. Als Ausgangslösung wurden 50 ml 0.02M BrMA genommen, in die portionsweise 0.1M Ce^{4+} -Lösung zugegeben wurde. Nach jeder Zugabe, sobald die Ce^{4+} -Farbe verschwunden war, wurde eine Probe für die HPLC entnommen. Die Chromatogramme für jedes Konzentrationsverhältnis sind in Abb.3.2 dargestellt.

Aus Abb.3.2 kann man sehen, daß für vollständigen Verbrauch der Brommalonsäure ein 4–4.5-facher Überschuß an Ce(IV) notwendig ist.

In der Tab 3.1 sind die Peakhöhen von Brommalonsäure, Dibromessigsäure und von dem Produkt P_1 bei verschiedenen $[\text{BrMA}]_0$ und $[\text{Ce}^{4+}]_0$ zusammengestellt.

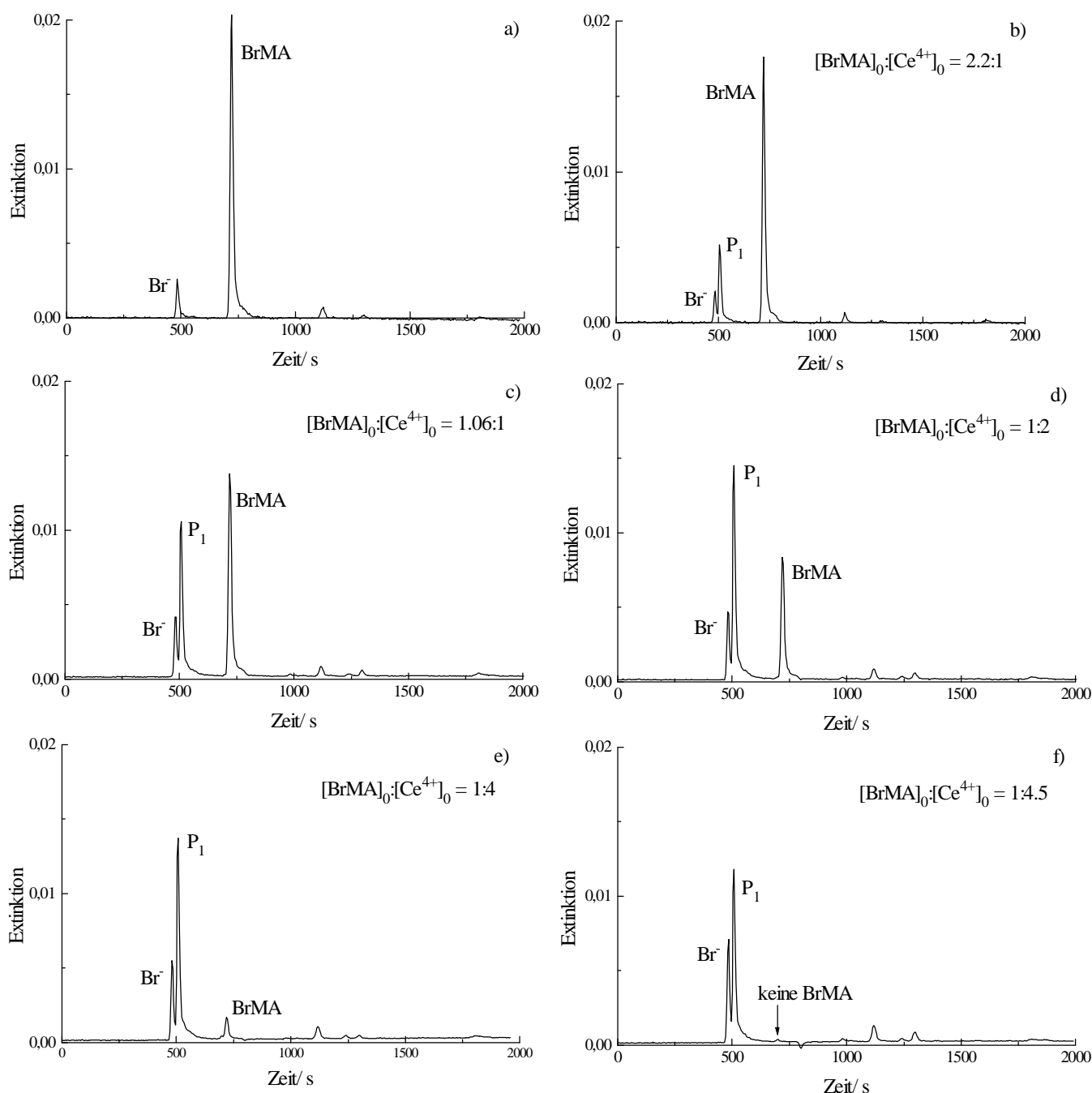


Abbildung 3.2. Bestimmung der Stöchiometrie des Verbrauchs von BrMA.

a) $[\text{BrMA}] = 0.02\text{M}$, ohne Ce^{4+} ; b) $[\text{BrMA}] = 0.0184\text{M}$, $[\text{Ce}^{4+}] = 8.3 \cdot 10^{-3}\text{M}$;
 c) $[\text{BrMA}] = 0.0169\text{M}$, $[\text{Ce}^{4+}] = 0.016\text{M}$; d) $[\text{BrMA}] = 0.0144\text{M}$, $[\text{Ce}^{4+}] = 0.0282\text{M}$;
 e) $[\text{BrMA}] = 0.0106\text{M}$, $[\text{Ce}^{4+}] = 0.0425\text{M}$; f) $[\text{BrMA}] = 0.0102\text{M}$,
 $[\text{Ce}^{4+}] = 0.0452\text{M}$. Die Verdünnung vor der Injektion war 1:100 in allen Experimenten.

Auf Grund der Ergebnisse, die in Abb.3.2 und Tab.3.1 dargestellt sind, kann man schließen, daß P_1 ein Endprodukt ist, das an der weiteren Reaktion mit Ce^{4+} nur unwesentlich teilnimmt. Gleichzeitig mit dem Produkt P_1 wird außerdem Bromid gebildet. Die Konzentration der Dibromessigsäure bleibt in der ersten Stufe der Reaktion unverändert, nimmt jedoch später zu. Dies kann darauf hinweisen, daß Dibromessigsäure ein Produkt entweder einer weiteren Reaktion von P_1 mit Ce^{4+} oder ein Pro-

dukt einer Selbstzersetzung von P_1 ist. Da der Extinktionskoeffizient der Dibromessigsäure relativ hoch ist und sich die Höhe des Dibromessigsäure-Peaks nur sehr wenig ändert, scheint diese Nebenreaktion von keiner großen Bedeutung zu sein.

Tabelle 3.1. Die Peakhöhen für P_1 (E_{P_1}), Dibromessigsäure (E_{Br_2AcA}) und Bromid (E_{Br^-}) in Abhängigkeit von der Anfangsbedingungen in den Experimenten a–f Abb.3.2. (Die Abnahme der Konzentration $[BrMA]_0$ ist durch die Verdünnung bei der Zugabe der nächsten Ce^{4+} -Portion bedingt).

Nr.	$[BrMA]_0/$ (mol/l)	$[Ce^{4+}]_0/$ (mol/l)	E_{P_1}	E_{Br_2AcA}	E_{Br^-}	$E_{P_1}/ [BrMA]_0$	$E_{Br_2AcA}/$ $[BrMA]_0$	$E_{Br^-}/$ $[BrMA]_0$
a	0.02	0	0	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0	0.036	0.125
b	0.0184	$8.3 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	0.283	0.036	0.109
c	0.0169	0.016	0.011	$6.3 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	0.651	0.037	0.249
d	0.0144	0.0282	0.015	$6.7 \cdot 10^{-4}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$	1.042	0.046	0.312
e	0.0106	0.0425	0.014	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	1.321	0.076	0.491
f	0.0102	0.0452	0.012	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	1.176	0.098	0.686

3.4. Eigenschaften des Produktes P_1

Wie man in den Abb 3.1 und 3.2 sieht, hat das Produkt P_1 eine Retentionszeit von 510s. Betrachtet man die Retentionszeiten verschiedener Carbonsäuren (Tab. 3.2), so kann man vermuten, daß P_1 eine starke bromhaltige Polycarbonsäure ist.

Tabelle 3.2. Retentionszeiten einiger Carbonsäuren unter den in dieser Arbeit angewendeten Bedingungen der HPLC-Experimente.

Säure	Retentionszeit, t_{Ret}/s
Injektionspeak	480
1,1,2,2-Ethentetracarbonsäure	500
Dibrommalonsäure	500
1,1,2,2-Ethantetracarbonsäure	600
Tribromessigsäure	600
1,1,2-Ethentricarbonsäure	700
Brommalonsäure	723
1,1,2-Ethantricarbonsäure	840
Malonsäure	1040
Dibromessigsäure	1123
Essigsäure	1510
Bromessigsäure	1810

Um diese Hypothese zu überprüfen, wurden einige chemische Eigenschaften von P_1 untersucht. Zunächst muß man jedoch das Produkt P_1 von anderen Komponenten des Reaktionsgemisches isolieren. Dies wurde nach zwei verschiedenen Methoden erreicht.

Nach der ersten Methode haben wir die Reaktion mit einem Überschuß an Ce^{4+} durchgeführt, um den vollständigen Verbrauch der Brommalonsäure zu gewährleisten. Es wurden 35 ml 0.1M $Ce(SO_4)_2$ Lösung tropfenweise zu 5 ml 0.2M BrMA zugegeben. Nach dem Ende der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch 3 mal mit jeweils 10 ml Ether extrahiert. Zur Ether-Phase wurden anschlie-

ßend 10 ml 0.01M H₂SO₄ zugegeben, und der Ether wurde aus dieser Lösung am Büchi-Rotationsverdampfer entfernt. Die erhaltene Lösung aller Reaktionsprodukte in 10 ml H₂SO₄ wurde in die HPLC-Säule eingespritzt, und der Peak P₁ wurde präparativ gesammelt.

Nach der zweiten Methode wurde die wäßrige Phase nach der Extraktion mit Ether ohne weitere Reinigung benutzt. Es erwies sich, daß das Produkt P₁ zum großen Teil in der wäßrigen Phase bleibt, während andere Verbindungen in den Ether wandern. Wie sich herausstellte, sind die Ergebnisse der Experimente mit dem in der HPLC präparativ gesammelten Produkt P₁ und dem in der wäßrigen Phase gebliebenen identisch. Deswegen haben wir der zweiten Methode Vorzug gegeben, da sie schneller und weniger zeitraubend ist.

3.4.1. Reaktion des Produktes P₁ mit Eisen(II)

Als erstes wollten wir feststellen, ob P₁ Brom enthält. Dafür wurde ein weiches Reduktionsmittel ausgewählt, und zwar Eisen(II) in alkalischem Medium. Es wurden zu 100 µl einer Lösung von P₁ (das Chromatogramm dieser Lösung nach der Verdünnung 1:100 ist in Abb.3.3-a dargestellt) zunächst 5ml H₂O und 1ml 0.1M Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ Lösung und dann unter Einleiten von Stickstoff 1ml 1M NaOH Lösung zugegeben. Nach 5 min wurde die Reaktion durch Zugabe von 0.5ml 1M H₂SO₄ beendet; dabei löst sich der im alkalischen Medium gebildete Niederschlag von Fe(OH)₂ auf. Schließlich wurde das Reaktionsgemisch auf 10 ml mit H₂O verdünnt und in die HPLC-Säule eingespritzt. Das Chromatogramm des Gemisches ist in Abb.3.3-b zu sehen.

Nach der Reaktion mit Fe(II) bekommt man einen neuen Peak bei 700 s. Eine solche Retentionszeit hat Ethentricarbonsäure (Abb.3.3-c). Nimmt man an, daß Ethentricarbonsäure das Produkt der Reduktion von P₁ ist, so kann man schließen, daß unser Produkt P₁ eine bromhaltige Verbindung mit einer Doppelbindung und drei Carboxylgruppen ist. Man muß außerdem bemerken, daß nach der Reaktion von P₁ mit NaOH unter ähnlichen Bedingungen, jedoch ohne Fe(II), keine neuen Peaks (auch nicht bei 700 s) erhalten wurden.

3.4.2. Hydrierung des Produktes P₁

Um festzustellen, ob unsere Verbindung tatsächlich eine Doppelbindung enthält, haben wir versucht, eine Addition von H₂ an diese Doppelbindung durchzuführen. Es ist zu erwarten, daß sich bei dieser Hydrierung Brom abspaltet. Im ersten Experiment (Addition von H₂ *in statu nascendi*) wurden 100 µl der P₁-Lösung auf 10 ml verdünnt (analog zu Abb.3.3-a) und nach der Zugabe von 50 mg Zink 10 min lang gerührt. Die Reaktion wurde durch das Abfiltrieren des Zinks unterbrochen, und das Reaktionsgemisch wurde in die HPLC-Säule eingespritzt. Das resultierende Chromatogramm ist in Abb. 3.4-a dargestellt. Im zweiten Experiment wurde Wasserstoff 10 min lang in die Lösung von P₁ in der Gegenwart von Platindioxid eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren von Pt erfolgte die Einspritzung in die HPLC-Säule. Das entsprechende Chromatogramm ist in Abb. 3.4-b gezeigt.

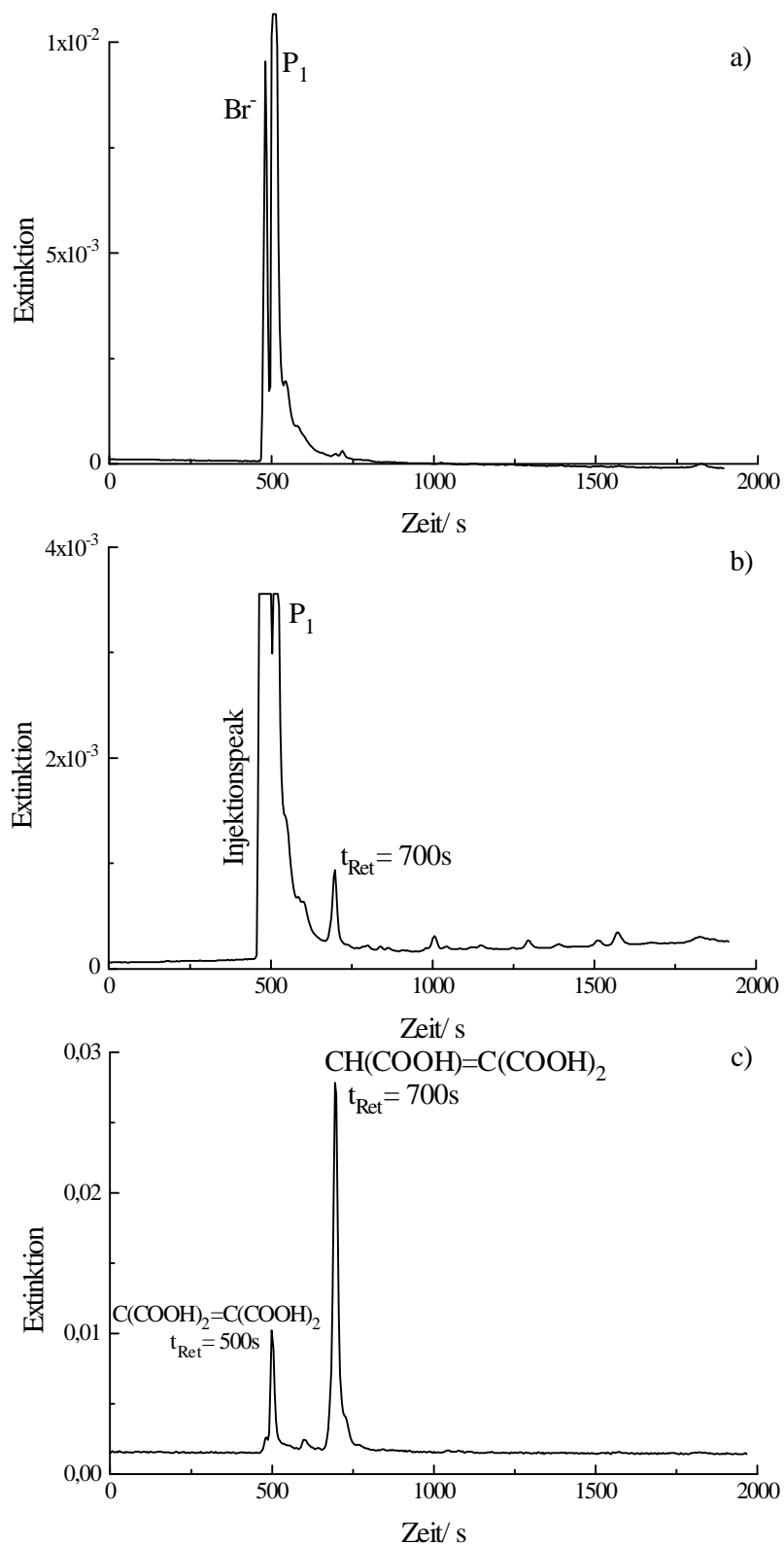


Abbildung 3.3. Reaktion von P_1 mit $\text{Fe}(\text{II})$.

a) Produkt P_1 in der wässrigen Phase nach der Extraktion des Reaktionsgemisches $\text{BrMA} + \text{Ce}^{4+}$ mit Ether; b) $\text{P}_1 + \text{Fe}(\text{II})$, der größere Injektionspeak ist durch eine höhere Konzentration von SO_4^{2-} bedingt; c) Ethentricarbonsäure, synthetisiert aus Tetraethylester der Ethentetracarbonsäure (s. Kap.4.7).

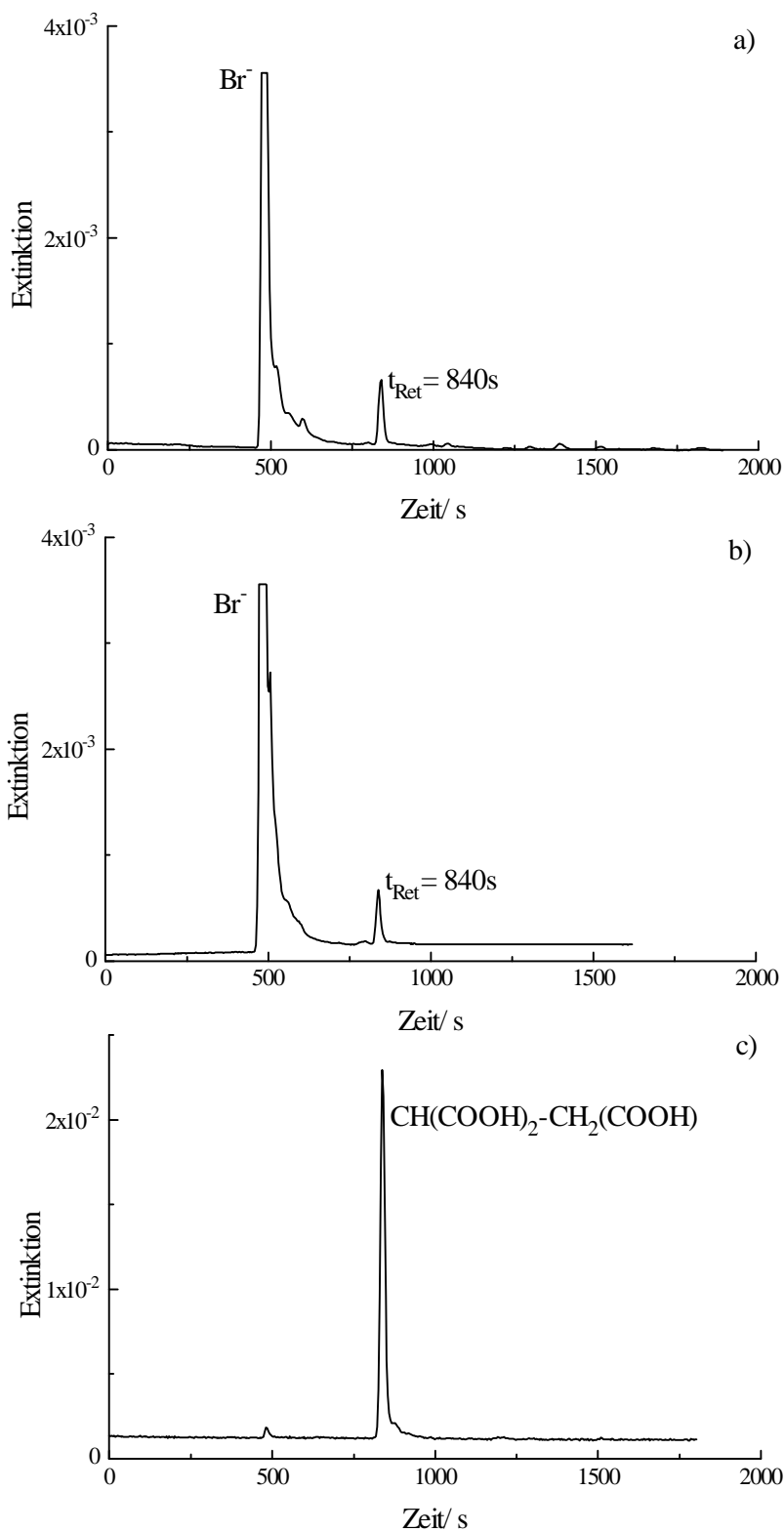


Abbildung 3.4. Hydrierung von P_1 mit a) Zn in H_2SO_4 und b) H_2 in Anwesenheit von PtO_2 . c) Chromatogramm einer $1 \cdot 10^{-3}$ M Lösung von Ethantricarbonsäure.

Die beiden Hydrierungsmethoden ergeben den gleichen Peak bei 840s. Genau dieselbe Retentionszeit hat 1,1,2-Ethantricarbonsäure (Abb.3.4-c). Die Tatsache, daß die Reduktionsreaktionen mit Eisen(II) bzw. mit Wasserstoff verschiedene Produkte liefern, läßt darauf schließen, daß das Produkt P_1 wirklich eine Verbindung mit einer Doppelbindung ist. Wäre bei der Reduktion mit H_2 nur Brom

abgespalten worden, dann bekäme man dasselbe Produkt wie in der Reaktion mit Eisen(II). In Wirklichkeit wird jedoch nicht nur Brom abgespalten, sondern auch die Doppelbindung hydriert.

3.4.3. Bestimmung der Konzentration von P_1

Da in der Reaktion mit Zn in H_2SO_4 das Produkt P_1 vollständig reduziert wird (Abb.3.4-a), ist es möglich, die Konzentration von P_1 abzuschätzen. Man nimmt an, daß 1 mol von P_1 nach der Hydrierung 1 mol Ethantricarbonsäure ergibt, d.h.



Die Ethantricarbonsäure hat in unseren HPLC-Experimenten einen Proportionalitätskoeffizient zwischen der Peakhöhe und der Konzentration von $21.6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, was z.B. Abb.3.4-c entnommen werden kann ($1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ Lösung ergibt einen Peak mit der Höhe $E = 2.16 \cdot 10^{-2}$, die Schichtdicke der Meßzelle ist 1 cm). In dem Experiment mit Zink (Abb.3.4-a) bekommt man einen Peak der Ethantricarbonsäure mit der Höhe von $E = 6 \cdot 10^{-4}$, das heißt, die Endkonzentration der Ethantricarbonsäure und folglich die Ausgangskonzentration von P_1 sind gleich $2.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Berücksichtigt man die Verdünnung vor der Einspritzung in die HPLC-Apparatur, so bekommt man eine Ausgangskonzentration von P_1 von $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Um die tatsächliche Konzentration von P_1 im Reaktionsgemisch $BrMA + Ce^{4+}$ ausrechnen zu können, braucht man die Extraktionsrate von P_1 , weil die in diesem Experiment benutzte Lösung von P_1 die wäßrige Phase nach der dreifachen Extraktion des 40 ml Reaktionsgemisches mit jeweils 10 ml Ether ist. Die Extraktionsrate wurde wie folgt bestimmt. Eine Lösung von P_1 ergibt eine Peakhöhe $E_{\text{vor Extr}} = 3.1 \cdot 10^{-2}$. Nachdem 10 ml dieser Lösung 3 mal mit jeweils 10 ml Ether extrahiert wurden, bekommt man einen Peak P_1 mit einer Höhe $E_{\text{nach Extr}} = 0.6 \cdot 10^{-2}$ (Abb.3.5) (in den beiden Fällen wurden die Lösungen vor der Einspritzung 1:100 verdünnt).

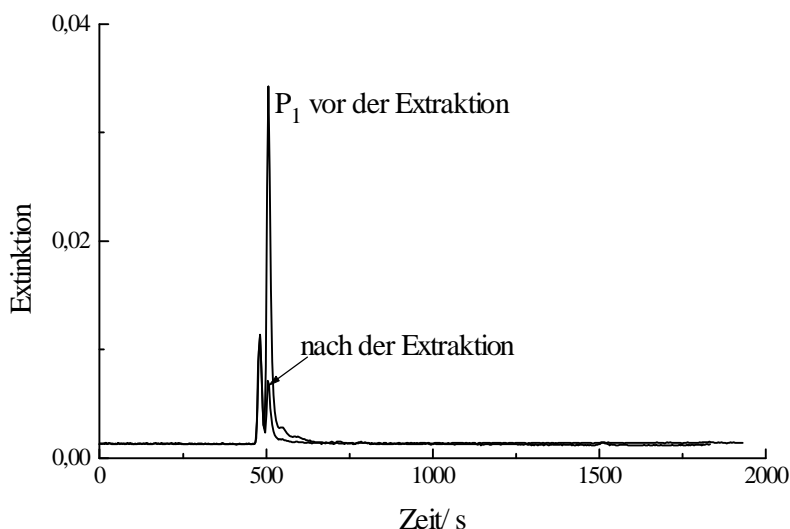


Abbildung 3.5. Peak P_1 vor und nach der Extraktion mit Ether.

10 ml Lösung wurden 3 mal mit je 10 ml Ether extrahiert.

Daraus kann man den Schluß ziehen, daß

$$\frac{[P_1]_{H_2O}}{[P_1]_0} = \sqrt[3]{\frac{E_{\text{vor Extr}}}{E_{\text{nach Extr}}}} = 0.58$$

wo $[P_1]_0$ die Anfangskonzentration von P_1 und $[P_1]_{H_2O}$ die Konzentration von P_1 in der wässrigen Phase nach der Extraktion mit dem Ether ist. Dann ist die Extraktionsrate K gleich

$$K = \frac{[P_1]_{\text{Ether}}}{[P_1]_{H_2O}} = \frac{0.42}{0.58} = 0.72.$$

Für das Experiment mit Zink wurde 40 ml Reaktionsgemisch mit je 10 ml Ether 3 mal extrahiert, nachdem die Konzentration von P_1 in der wässrigen Phase $[P_1]_{\text{end}} = 2.8 \cdot 10^{-3}$ mol/l war. Die Anfangskonzentration $[P_1]_0$ (d.h. die Konzentration nach der Reaktion von BrMA mit Ce^{4+} vor der Extraktion mit Ether) kann dann aus der Gleichung

$$[P_1]_{\text{end}} = [P_1]_0 \cdot \frac{V_{H_2O}^3}{(V_{H_2O} + KV_{\text{Ether}})^3}$$

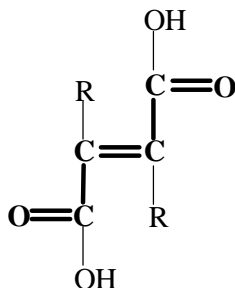
berechnet werden, wo V_{H_2O} und V_{Ether} die Volumina der wässrigen (40 ml) bzw. der Ether-Phase (10 ml) sind. Auf diese Weise bekommt man eine Konzentration von P_1 von $4.6 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Ausgangskonzentration der Brommalonsäure betrug im entsprechenden Experiment 0.025 mol/l.

3.5. Identifizieren des Produktes P_1

3.5.1. UV-Spektrum von P_1

Obwohl UV-Spektren nicht gerade "Fingerabdrücke" von organischen Verbindungen sind, können sie wichtige Hinweise über die Struktur der Verbindung liefern. Wir haben das Spektrum des Produktes P_1 in 1M H_2SO_4 aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ether extrahiert und in 10 ml 0.01M H_2SO_4 gesammelt. Anschließend wurde die Lösung in die HPLC-Säule eingespritzt und das Produkt P_1 wurde präparativ gesammelt. Die Konzentration der Schwefelsäure in der Lösung von P_1 wurde auf 1M erhöht, um die Dissoziation der Säure zu unterdrücken. Das erhaltene UV-Spektrum ist in Abb.3.6 dargestellt.

Vergleicht man das UV-Spektrum von P_1 mit den Spektren einiger Carbonsäuren (Abb.3.7), so sieht man, daß eine breite Bande bei 240–250 nm für die Carbonsäuren mit einer Doppelbindung typisch ist. In solchen Carbonsäuren handelt es sich um ein konjugiertes π -System:



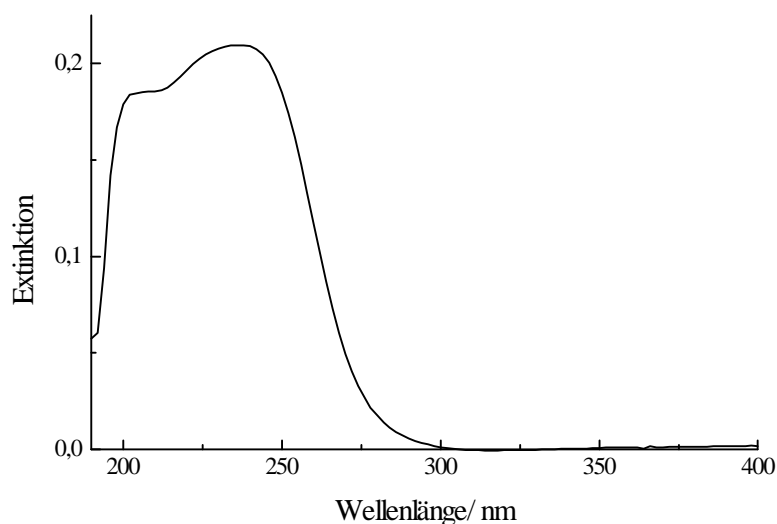


Abbildung 3.6. UV-Spektrum von P_1 . Referenz: $1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Schichtdicke ist 1 cm . Die Konzentration von P_1 wurde auf $3 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$ abgeschätzt.

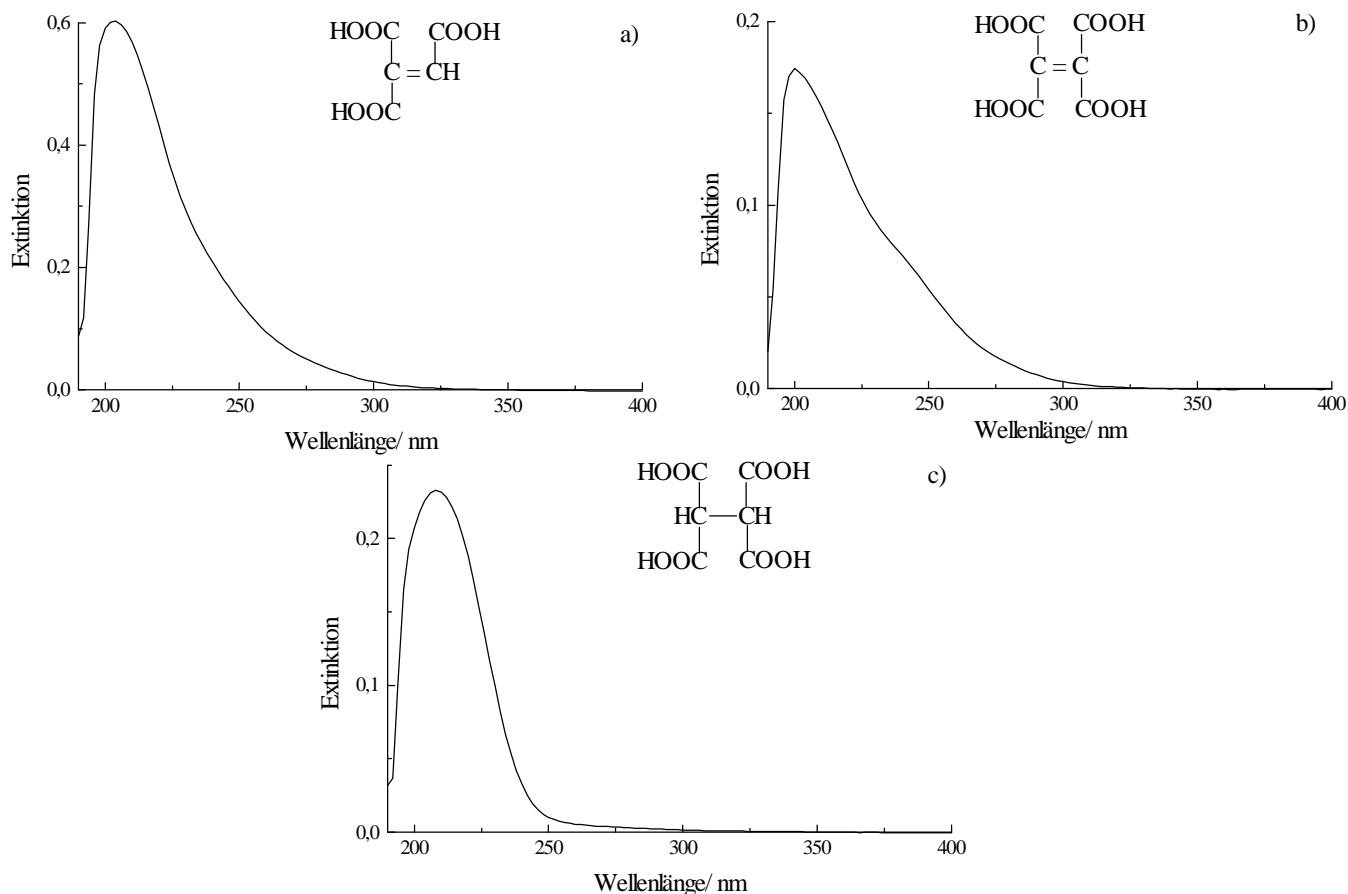


Abbildung 3.7. UV-Spektren der a) Ethentricarbonsäure, $c \approx 4 \cdot 10^{-4}\text{ mol/l}$, b) Ethentetracarbonsäure, $c = 2 \cdot 10^{-5}\text{ mol/l}$ und c) Ethantetracarbonsäure, $c = 1,1 \cdot 10^{-3}\text{ mol/l}$.

Schichtdicke ist 1 cm . Referenz: $1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

Die Anwesenheit konjugierter Systeme ist für die Verschiebung des Absorptionsmaximums in Richtung größerer Wellenlängen verantwortlich. Zum Beispiel hat ein Polyen mit drei konjugierten $\text{C}=\text{C}$ -

Doppelbindungen (Hexatrien) ein Maximum bei 257 nm. Ethentetracarbonsäure und Ethentricarbonsäure weisen eine breite Bande bei 240–250 nm auf, während Ethantetracarbonsäure, in der kein konjugiertes System der Doppelbindungen vorliegt, in diesem Bereich nicht absorbiert. Solche Überlegungen unterstützen den Gedanken, daß P₁ eine Carbonsäure mit einer Doppelbindung ist.

3.5.2. GC–MS-Untersuchung des Reaktionsgemisches

Gaschromatographie(GC)–Massenspektroskopie(MS) ist eine sehr fruchtbare Methode für die Identifizierung von Gemischen mehrerer organischer Verbindungen, da alle Gemischkomponenten zunächst mittels Gaschromatographie getrennt werden und anschließend für jede Komponente ein Massenspektrum aufgenommen wird. Die Bedingung ist jedoch, daß die Komponenten ausreichend flüchtig sein müssen, damit sie in der GC verdampft werden können. Die Carbonsäuren erfüllen diese Bedingung nicht. Deshalb mußten sie vor dem GC-Experiment in Methylester umgewandelt werden. Eine sehr verbreitete und bequeme Methode der Herstellung der Methylester aus der entsprechenden Carbonsäuren ist die Methylierung mit Diazomethan



Die Methylierung erfolgte in der Aldrich Apparatur für Diazomethan-Synthese [81]. Dabei wird Diazomethan aus *N*-Methyl-*N*-Nitroso-*p*-Toluolsulfonamid (Diazald[®]) durch Zugabe von 5M NaOH synthetisiert, und die zu untersuchenden Carbonsäuren werden anschließend in einer Folgereaktion methyliert. Die Carbonsäuren müssen vorher aus dem Reaktionsgemisch mit Ether extrahiert werden. Das methylierte Reaktionsgemisch wird dann in das GC–MS-Gerät eingespritzt. Das Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches ist in Abb.3.8 dargestellt.

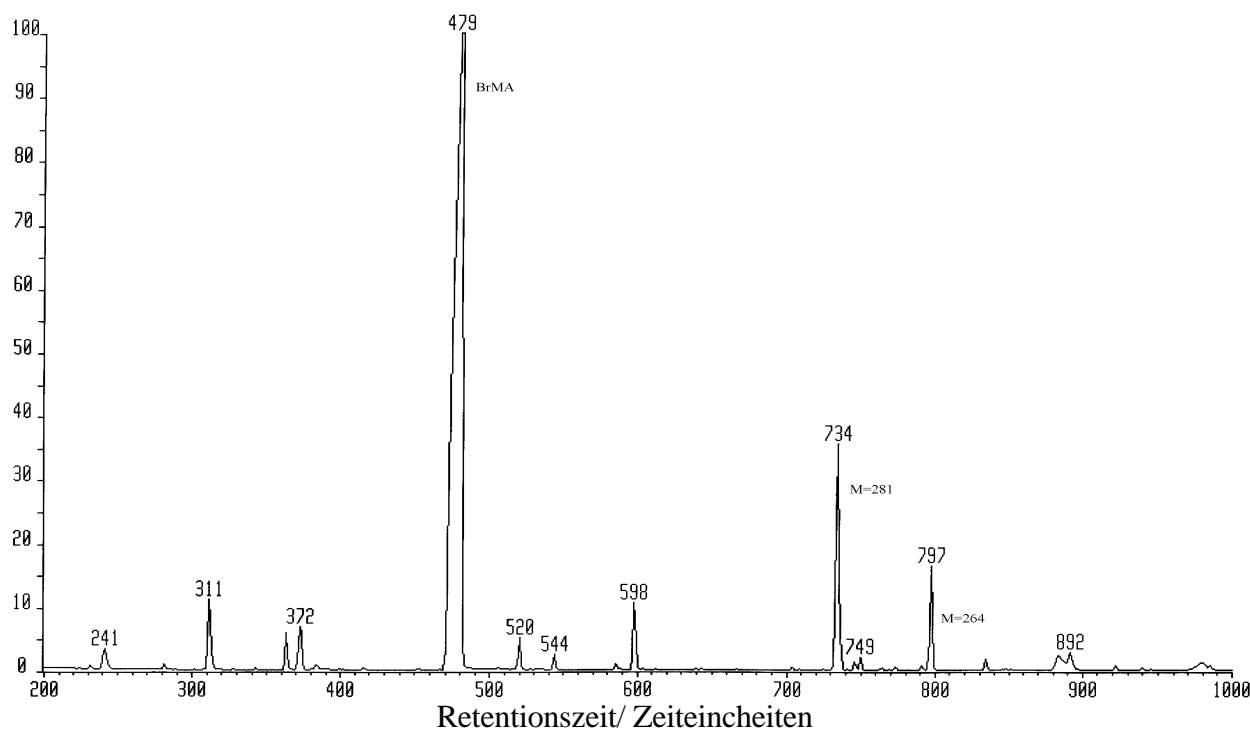
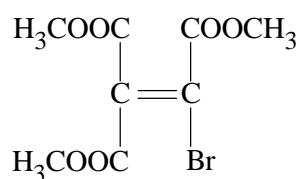


Abbildung 3.8. GC-Spektrum des Reaktionsgemisches.

Das Reaktionsgemisch wurde mit Ether extrahiert und anschließend mit Diazomethan methyliert.

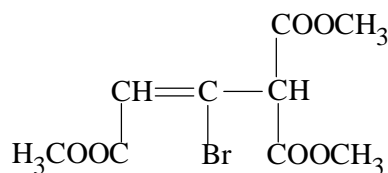
Der höchste Peak in GC-Spektrum hat eine Retentionszeit von 479 Zeiteinheiten (z.e.) (100 Zeiteinheiten = 50 min). Dieser Peak entspricht einer Verbindung mit der Masse des Moleküliions im Massenspektrum von 211, die Brom und COOCH₃ Gruppen (Bruchstücke mit einer Masse von 59) enthält: m/e 210 u. 212 (M⁺), 179 u. 181 (M⁺-OMe), 168, 151 u. 153 (M⁺-COOMe), 123, 107 u. 109, 101, 95, 87, 79 u. 81 (Br⁺), 69, 59 (COOMe⁺), 43. Dies deutet darauf hin, daß der Peak bei 479 z.e. dem Dimethylester der Brommalonsäure zuzuordnen ist.

Da das Brom zwei Hauptisotope, ⁷⁹Br und ⁸¹Br, hat, dessen relative Häufigkeiten nahezu gleich sind, ist die Anwesenheit von Doppelsignalen im Massenspektrum bromhaltiger Verbindung zu erwarten. Dies gilt für den zweithöchsten Peak in GC mit der Retentionszeit von 734 z.e. (Abb.3.9-a). Nimmt man an, daß das Bruchstück mit der größten Masse das Moleküliion ist, so kann man schließen, daß die Molekülmasse der entsprechenden Verbindung M = 281 ist. Die höchste Intensität hat das Signal mit der Masse 59. Zweifellos ist das die Gruppe COOCH₃. Das zweitintensivste Signal gehört dem Bruchstück mit der Masse 250 zu, das durch das Abspalten der Gruppe OCH₃ vom Moleküliion entsteht. Bei dem Abspalten von Brom bekommt man aus dem Moleküliion ein Bruchstück mit der Masse 201. Auf Grund dieser Überlegungen darf man schließen, daß die Verbindung mit der Retentionszeit 734 und der Masse 281 der Trimethylester der Bromethentricarbonsäure ist:



A

Die Entschlüsselung der Struktur der Verbindung mit der Retentionszeit 797 z.e. ist etwas schwieriger. Eine Masse von 264 (Abb.3.9-b) kann keine Verbindung haben, die ausschließlich aus den Elementen C, O, H und Br besteht. Dies führt zum Gedanken, daß die Masse 264 nicht dem Moleküliion gehört, sondern einem Bruchstück. Die Ester verlieren normalerweise als Erstes eine OCH₃-Gruppe. Wenn es hier auch der Fall ist, dann hat das Moleküliion eine Masse von 295 (264+31). Eine solche Masse kann der Verbindung



B

zugeschrieben werden. Nach der Abspaltung von Br entsteht dann ein Bruchstück mit der Masse 183, dessen Signal die höchste Intensität im Massenspektrum (Abb.3.9-b) hat.

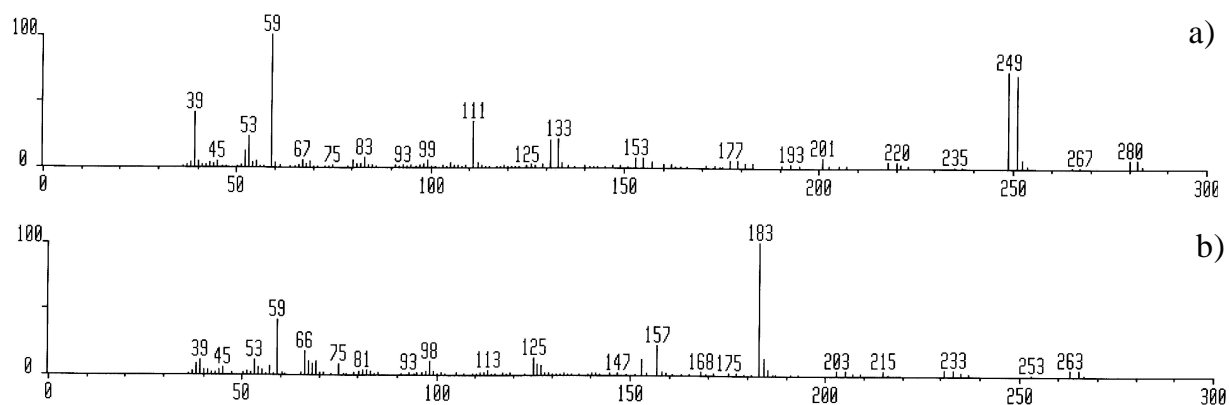


Abbildung 3.9. Massenspektren der Peaks mit der Retentionszeit a) 734 z.e. und b) 797 z.e.

Die restlichen GC-Peaks können entsprechend der Tab.3.3 zugeordnet werden.

Tabelle 3.3. Zuordnung der GC-Peaks.

Retentionszeit	Masse	Verbindung
241	151	Methylester der Bromessigsäure
311	132	Dimethylester der Malonsäure
363	150	unidentifizierte bromhaltige Verbindung
372	232	Methylester der Dibromessigsäure
479	211	Dimethylester der Brommalonsäure
520	225	unidentifizierte bromhaltige Verbindung
598	259	unidentifizierte bromhaltige Verbindung
734	281	Trimethylester der Bromethentricarbonsäure
797	264	Verbindung B nach der Abspaltung von OCH_3

Die Struktur **A** ist in gutem Einklang mit den chemischen Eigenschaften, die bei dem Produkt P_1 festgestellt wurden. Die Verbindung **B** ist möglicherweise ein Produkt der weiteren Reaktionen, die sich mit P_1 in der Gasphase bei der Einspritzung in die GC-MS abspielen. Andere Peaks in der Gaschromatographie sind jeweils entweder Verunreinigungen in der Brommalonsäure (wie z.B. Brom- und Dibrommalonsäure und Malonsäure) oder den Produkten weiterer Reaktionen von P_1 in der Gasphase zuzuordnen.

3.5.3. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von P_1

Bei der NMR-Untersuchung ist besonders wichtig, das Produkt P_1 von anderen Reaktionsteilnehmern zu isolieren. Nimmt man das ganze Reaktionsgemisch, so sieht man im Spektrum nur die Signale der Brommalonsäure. Außerdem war es notwendig, alle Carbonsäuren vorher zu methylieren, weil die Signale der Carboxylgruppen unspezifisch sind und eine chemische Verschiebung von ca. 10–12 ppm haben. Erstaunlicherweise gelang es nicht, ein Spektrum von P_1 nach der präparativen Ausscheidung in der HPLC und anschließender Extraktion mit Ether aufzunehmen. Es liegt

wahrscheinlich daran, daß die Extraktionsrate von P_1 mit dem Ether ziemlich gering ist. Deshalb haben wir eine weitere Methode für die Überführung von P_1 in die Ether-Lösung angewandt. Peak P_1 wird in der HPLC präparativ gesammelt und nachher aus der wäßrigen Lösung mit Kieselgel unter Kühlung (-10°C bis 0°C) adsorbiert. Kieselgel hat sauren Charakter, was zur bevorzugten Adsorption schwacher Carbonsäuren führt. Das Kieselgel wurde im Vakuumexikkator getrocknet. Das Desorbieren erfolgte bei der erhöhten Temperatur (ca. 40°C) in eine frisch hergestellte wasserfreie etherische Lösung von Chlorwasserstoff. Die Anwesenheit von HCl begünstigt die Umwandlung der Carbonsäuren in die Lösung. HCl und der Ether wurden nachher verdampft, und die ausgeschiedenen Carbonsäuren wurden mit Diazomethan methyliert. Nach dem Methylieren wurde Ether, der als Lösungsmittel dient, verdunstet, und die erhaltenen Ester wurden in deuteriertem Chloroform aufgelöst. Das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum ist in Abb.3.10 dargestellt. Zur Kontrolle wurde ein ^1H -NMR-Spektrum des nach dieser Methode hergestellten Brommalonsäure-Dimethylesters aufgenommen, das sich mit dem Spektrum des kommerziell erhältlichen Esters identisch erwies. Außerdem, wenn das Desorbieren des Produktes nicht in die HCl-Ether-Lösung, sondern in eine wäßrige 0.01M Lösung von H_2SO_4 erfolgte, werden keine neuen Peaks in der HPLC beobachtet. Dies sollte garantieren, daß bei dieser Prozedur keine Veränderung der zu untersuchten Verbindung stattfindet.

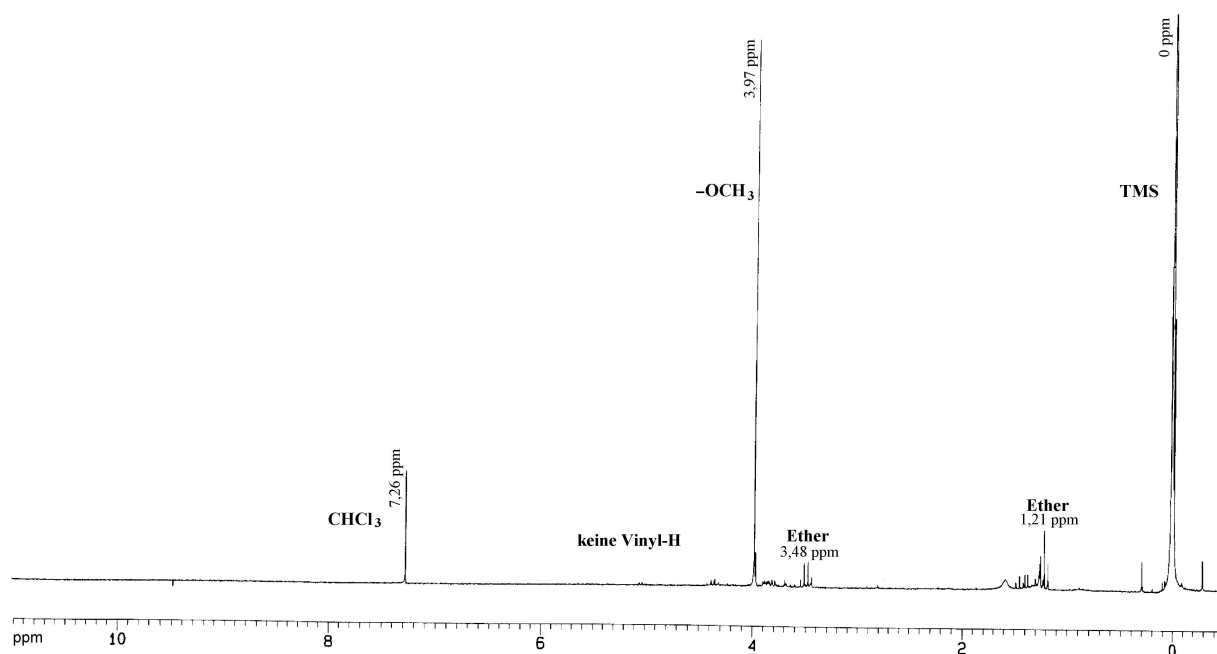


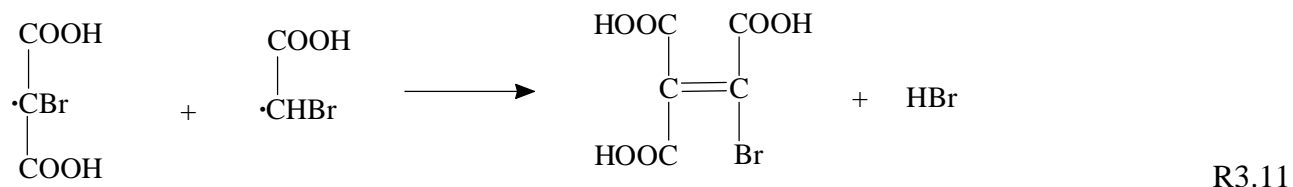
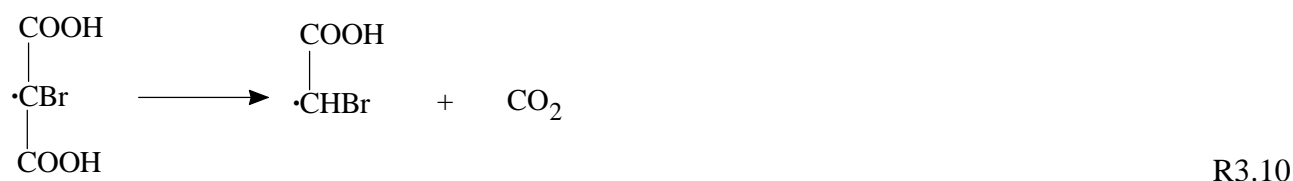
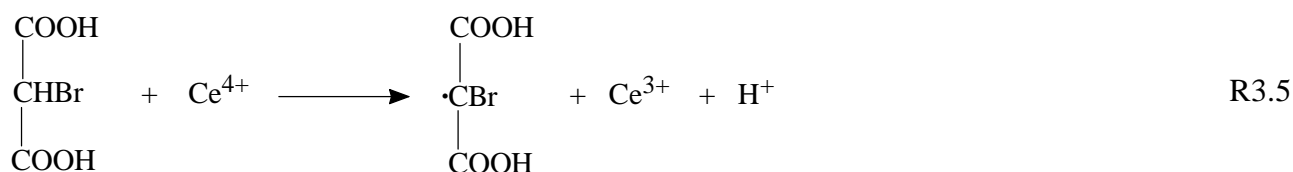
Abbildung 3.10. ^1H -NMR-Spektrum des methylierten Produktes.

Außer dem Signal mit einer chemischen Verschiebung $\delta = 7.26$ ppm (H in CHCl_3 , Verunreinigung im deuterierten Chloroform), dem Quadruplett $\delta = 3.48$ ppm (CH_2 -Gruppen des Ethers) und Triplet $\delta = 1.21$ ppm (CH_3 -Gruppen der Ethers) wird ein Signal bei $\delta = 3.97$ ppm beobachtet. Der Bereich von 3–4 ppm ist für Methylgruppen von Estern charakteristisch. Beispielsweise ergeben die Protonen der CH_3 -Gruppen des Brommalonsäure-Dimethylesters ein Signal bei 3.85 ppm und diejenigen des Malonsäure-Dimethylesters ein Signal bei 3.76 ppm. Im Spektrum des Bromethentricarbonsäure-Trimethylesters erwartet man drei Signale der Methylgruppen mit gleicher Fläche, denn alle drei COOCH_3 -Gruppen in dieser Verbindung haben eine nicht äquivalente Umgebung, wobei sich zwei

der Carboxylgruppen nur in der sterischen Position zu Brom (*cis*- und *trans*-) unterscheiden. Wir sehen jedoch ein Signal bei 3.97 ppm und ein kleines Signal bei 3.96 ppm. Dies könnte dadurch erklärt werden, daß die Methylierung einer solchen Tricarbonsäure unter so weichen Bedingungen nicht vollständig verläuft. Wichtig ist, daß im diskutierten Spektrum keine Signale der Vinyl- oder Alkylprotonen im Bereich der chemischen Verschiebungen von 5–7 ppm bzw. 1–2 ppm zu beobachten sind, was die vorgeschlagene Struktur **A** von P₁ bestätigt.

3.6. Mechanismus der Reaktion von Brommalonsäure mit Ce⁴⁺

Auf Grund aller oben dargelegten Befunde kann der Schluß gezogen werden, daß das Produkt der Reaktion von Brommalonsäure mit Ce⁴⁺ Bromethentricarbonsäure ist. Der Mechanismus der Bildung von Bromethentricarbonsäure in dieser Reaktion schließt wahrscheinlich folgende Reaktionsschritte ein:



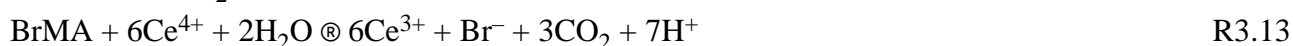
So entsteht nach der Oxidation der Brommalonsäure mit Ce⁴⁺ ein Brommalonylradikal, das zum Bromacetylradikal decarboxyliert. Anschließend verläuft eine Rekombination der Brommalonyl- und Bromacetylradikale mit der Abspaltung von HBr zur Bromethentricarbonsäure. Die gesamte Reaktion ist



Die Stöchiometrie der Reaktion R3.12 ist im guten Einklang mit den Ergebnissen von Försterling u.a. [35], die feststellten, daß in der Reaktion von BrMA mit Ce⁴⁺ unter Überschuß an BrMA 2 mol Ce⁴⁺ für die Bildung 1 mol Br⁻ verbraucht werden.

Wie in Kap.3.4.3 abgeschätzt wurde, beträgt die Endkonzentration der Bromethentricarbonsäure im Experiment mit einer Ausgangskonzentration der Brommalonsäure von 0.025 mol/l einen Wert von 4.6 · 10⁻³ mol/l. Berücksichtigt man, daß für die Bildung von 1 mol Bromethentricarbonsäure 2 mol Brommalonsäure notwendig sind, so kann man sehen, daß ca. 40% der Brommalonsäure nach R3.12

reagieren. Man kann annehmen, daß die restlichen 60% der Brommalonsäure nach einer parallelen Reaktion zu CO_2 oxidiert werden:



Die Existenz zweier verschiedenen Reaktionswege wurde vor kurzem in einem ähnlichen System festgestellt [82]. Methylmalonsäure wird durch Cer(IV) nach zwei parallelen Reaktionswegen über verschiedene Zwischenprodukte zu Essigsäure oxidiert.

Addiert man R3.12 + 3R2.13 (so daß 40% BrMA nach R3.12 reagieren und 60% BrMA nach R3.13), bekommt man eine Gesamtreaktion:



Eine solche Stöchiometrie stimmt mit dem im Kap.3.3 dargestellten Befund überein, daß für den vollständigen Verbrauch der Brommalonsäure ein vierfacher Überschuß an Ce(IV) notwendig ist.

3.7. HPLC-Untersuchung der Reaktion von BrMA mit $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$

Der Mechanismus der Reaktion der Brommalonsäure mit Ferriin ist etwas komplizierter als der mit Cer(IV) (Kap. 2.9). Deshalb war es auch sehr interessant, die Produkte dieser Reaktion mit Cer(IV) und mit Ferriin zu vergleichen. Für die HPLC-Untersuchung der Reaktion mit Ferriin wurden 1.5 ml 0.3M BrMA-Lösung in 1M H_2SO_4 mit 2.5 ml 0.0125M Ferriin-Lösung in 0.5M H_2SO_4 unter Einleiten von Stickstoff gemischt. Die erste Probeentnahme erfolgte 5 min nach dem Reaktionsanfang, als die Reaktion noch nicht zu Ende war. 1.45 ml Reaktionsgemisch wurden auf 100 ml mit Wasser verdünnt. Da Ferriin und Ferroin sehr intensiv gefärbt sind, mußten die Lösungen vor der Einspritzung in die HPLC-Säule mit einem Ionenaustauscher bearbeitet werden, so daß die $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ bzw. $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ gegen H^+ -Ionen ausgetauscht wurden. Das Chromatogramm des Reaktionsgemisches ist in Abb.3.11-a dargestellt. Die zweite Probe wurde nach dem Ende der Reaktion (ca. 1 Stunde nach dem Reaktionsanfang) entnommen. Das entsprechende Chromatogramm ist in Abb.3.11-b gezeigt.

Wie in Abb.3.11 zu sehen ist, ist Bromethentricarbonsäure (P_1) auch in der Reaktion mit Ferriin das Hauptprodukt. Die Peakhöhe von Bromethentricarbonsäure beträgt in diesem Experiment $E_{\text{P}_1} = 0.024$ oder nach der Multiplizierung mit dem Verdünnungsfaktor $E_{\text{P}_1} = 1.63$. Die Peakhöhe von P_1 im Experiment mit einer nahezu gleichen Cer(IV)-Konzentration betrug $E_{\text{P}_1} = 0.52$ (unter Berücksichtigung der Verdünnung) (Tab.3.1-b). Dies bedeutet, daß die Bildung der Bromethentricarbonsäure in der Reaktion mit Ferriin noch höher ist als in der Reaktion mit Cer(IV).

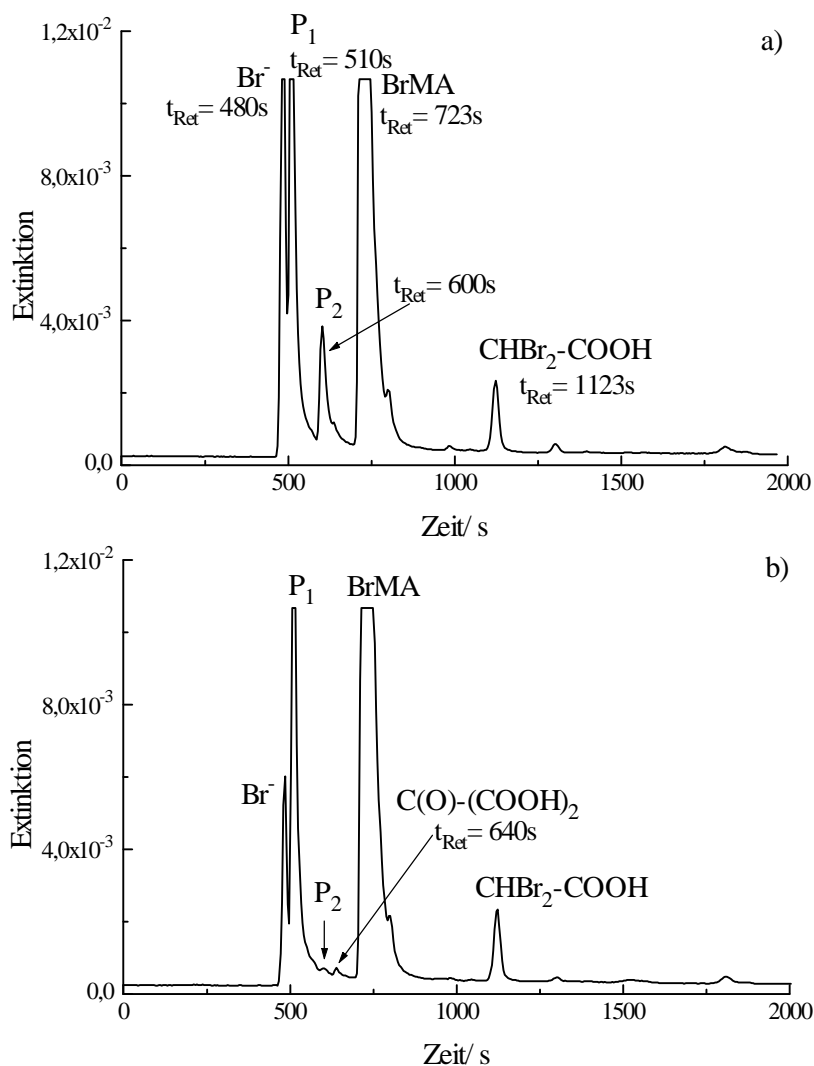


Abbildung 3.11. Chromatogramm des Reaktionsgemisches BrMA + Ferriin
 a) 5 min nach dem Reaktionsanfang und b) nach dem Ende der Reaktion.

Anfangskonzentrationen betragen $[\text{BrMA}]_0 = 0.1125 \text{ mol/l}$, $[\text{Fe(phen)}_3^{3+}]_0 = 7.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; Konzentrationen nach der Verdünnung: $[\text{BrMA}]_0 = 1.63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, $[\text{Fe(phen)}_3^{3+}]_0 = 1.13 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$.

Am Anfang der Reaktion kann außerdem ein Zwischenprodukt P_2 mit einer Retentionszeit von 600 s beobachtet werden, das im Laufe der Reaktion verbraucht wird. Am Ende der Reaktion kann man einen kleinen Peak bei 640 s sehen. Vergleicht man diese Retentionszeiten mit den Retentionszeiten einiger Carbonsäuren (Tab.3.2 und Abb.3.12), so kann man schließen, daß der Peak bei 640 s der Mesoxalsäure zuzuordnen ist. Eine Retentionszeit von 600 s haben mehrere Carbonsäure, unter anderen Oxalsäure und Tribromessigsäure.

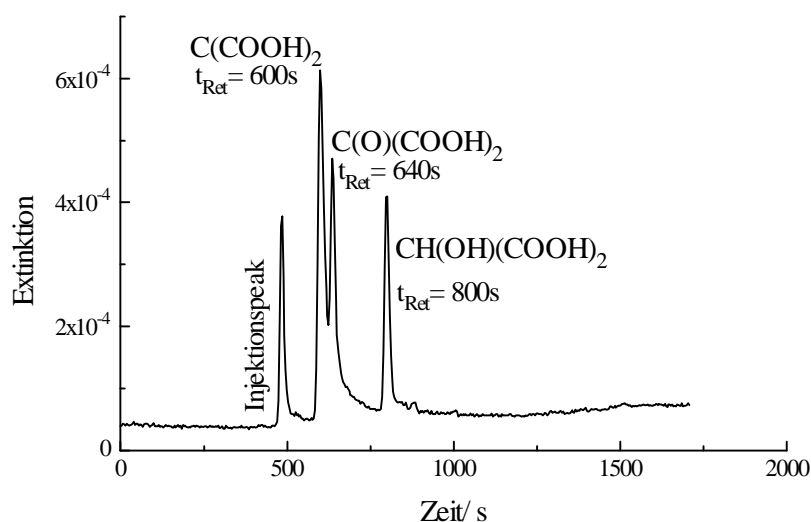


Abbildung 3.12. Chromatogramm des Gemisches einiger Carbonsäuren: Oxalsäure $[\text{C}(\text{COOH})_2] = 1.1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$, Mesoxalsäure $[\text{C}(\text{O})(\text{COOH})_2] = 8.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ und Tartronsäure $[\text{CH}(\text{OH})(\text{COOH})_2] = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$.

Um festzustellen, ob der Peak bei 600 s tatsächlich zur Mesoxalsäure gehört, wurde das Reaktionsgemisch 3 mal mit jeweils 20 ml Ether extrahiert. Das Chromatogramm der wäßrigen Phase nach der Verdünnung ist in Abb.3.13 dargestellt.

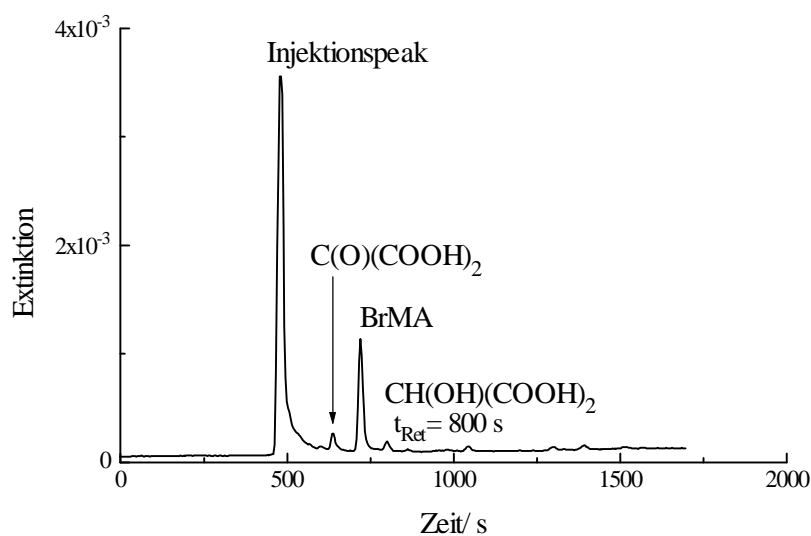


Abbildung 3.13. Chromatogramm des Reaktionsgemisches $[\text{BrMA}]_0 = 0.04 \text{ mol/l}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0 = 6.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ nach der Extraktion mit Ether und Verdünnung 1:125.

Die $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ -Ionen wurden mittels Ionenaustauscher vor dem Experiment entfernt.

Die Extraktionsrate der Mesoxalsäure mit Ether ist vernachlässigbar klein. Mit dem Proportionalitätskoeffizient zwischen der Peakhöhe und der Konzentration $k_{\text{MOA}} = 50 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ kann die Konzentration der Mesoxalsäure im Reaktionsgemisch ausgerechnet werden: $[\text{MOA}] = 3.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ nach der Verdünnung und $[\text{MOA}] = 4.25 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ vor der Verdünnung, was ca. 5 mal so viel ist, wie in der Lösung der Brommalonsäure vor der Reaktion mit Ferriin (Tab.3.4). Die Anwesenheit der

Mesoxalsäure in der wäßrigen Phase wurde durch Zugabe von Phenylhydrazin bestätigt. Im Cer-System mit einer ähnlichen Konzentration von Ce^{4+} (Abb.3.2-b) werden keine Spuren der Mesoxalsäure festgestellt.

Analog zum Cer-System (Abb.3.2) wurde eine Meßserie mit verschiedenen Konzentrationen von BrMA und Ferriin durchgeführt. Leider ist es unmöglich, einen Überschuß an Ferriin zu schaffen, ohne die Konzentration von BrMA drastisch zu vermindern. Deswegen wurden alle Experimente mit relativ kleinen Konzentrationen von Ferriin durchgeführt. Die Veränderung der Peakhöhen der Mesoxalsäure und Dibromessigsäure bei der Veränderung der Anfangskonzentrationen werden in der Tab.3.4 verfolgt. Die Bestimmung der Peakhöhe von P_1 war in den Experimenten mit der kleinen Konzentration $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0$ wegen der unvollständigen Auflösung des Peaks von P_1 und des Injektionspeaks nicht möglich.

Tabelle 3.4. Peakhöhen der Mesoxalsäure (E_{MOA}) und Dibromessigsäure ($E_{\text{Br}_2\text{AcA}}$) in Abhängigkeit von den Anfangskonzentrationen der Brommalonsäure und des Ferriins. (Die Konzentrationen sind unter der Berücksichtigung der Verdünnung angegeben).

$[\text{BrMA}]_0/$ (mol/l)	$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]_0/$ (mol/l)	E_{MOA}	$E_{\text{Br}_2\text{AcA}}$	$E_{\text{MOA}}/$ $[\text{BrMA}]_0$	$E_{\text{Br}_2\text{AcA}}/$ $[\text{BrMA}]_0$
$4 \cdot 10^{-3}$	0	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$5.9 \cdot 10^{-3}$	0.09	1.48
$1.7 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$2.5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	0.15	2.35
$6.6 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-3}$	0.3	2.42
$3.7 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	0.4	2.70
$3.5 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.57	3.43
$3 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-5}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.67	4.33

Man sieht, daß sowohl Mesoxalsäure als auch Dibromessigsäure sich im Laufe der Reaktion bilden und nicht nur als Verunreinigung der Brommalonsäure im System präsent sind. Für die Entstehung der Mesoxalsäure sind zwei Erklärungen denkbar. Erstens könnte die Mesoxalsäure in der Disproportionierungsreaktion der Brommalonylradikale (R3.6–3.7) gebildet werden. Andererseits können bei der Oxidation von Brommalonsäure analog dem Malonsäurefall [40] auch die Carboxylatradikale gebildet werden, so daß man die Bildung von Brommalonylbrommalonat $(\text{HOOC})_2\text{CBr}-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CHBr}(\text{COOH})$ erwarten kann. Wird diese Verbindung hydrolysiert, so entsteht die Bromtartronsäure, die wiederum schnell zur Mesoxalsäure hydrolysiert wird [53]. Es ist bekannt [76], daß die Mesoxalsäure schnell durch Cer(IV) zu CO_2 oxidiert wird. Deswegen wird sie bei den Produkten der Cer(IV)–BrMA-Reaktion nicht beobachtet. Eine solche Reaktionskette könnte der zweite Reaktionsweg sein, der im Falle von Cer(IV) 60% der Brommalonsäure verbraucht.

Um die Entstehung der Dibromessigsäure zu erklären, kann der Bromierungsmechanismus benutzt werden. In Kap.2.6 wurde gezeigt, daß Ferriin mit Bromid zu Brom reagiert. Das durch diese Reaktion im System BrMA–Ferriin entstehende Brom könnte Brommalonsäure zu Dibrommalonsäure (R11–12) bromieren, die schnell zu Dibromessigsäure decarboxyliert. Ähnlich kann die Tribromessigsäure (Peak bei 600 s) entstehen, die jedoch schnell zersetzt wird. Die Schwachseite dieser Hypothese ist, daß Dibrommalonsäure (Retentionszeit 500 s) in keinem Reaktionsschritt registriert

wurde. Andererseits ist es noch schwerer zu begründen, daß der Peak bei 600 s der Oxalsäure angehört. Es wurde früher gezeigt [83], daß Oxalsäure das Produkt der Oxidation der Mesoxalsäure durch Cer(IV) ist. Falls eine solche Reaktion auch mit Ferriin stattfindet, wäre die Oxalsäure am Ende der Reaktion beobachtet worden und nicht die Mesoxalsäure. In unserem System verschwindet der Peak bei 600 s dagegen schnell, während der Peak der Mesoxalsäure zunimmt.

Obwohl noch keine endgültigen Schlüsse über den Mechanismus der Reaktion der Brommalonsäure mit Ferriin zu ziehen sind, kann jedoch bemerkt werden, daß der Mechanismus dieser Reaktion ähnlich zum Cer-System eine Rekombination von Radikalen miteinbezieht, die zu Bromethentricarbonsäure führt. Die parallele Disproportionierung der Radikale ist jedoch nicht ausgeschlossen, was den Mechanismus dieser Reaktion mit Ferriin komplexer macht als mit Cer(IV).

4. Vorbereitung der Chemikalien.

4.1. Vorbereitung von Ferroin

Außer dem kommerziell erhältlichen Ferroin (0.025 M Lösung) wurden in dieser Arbeit Ferroin-Lösungen benutzt, die aus Ammoniumeisen(II)sulfat und *o*-Phenanthrolin vorbereitet wurden. Es wurden 0.2 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($5 \cdot 10^{-4}$ mol) und 0.3 g 1,10-Phenanthrolin ($1.5 \cdot 10^{-3}$ mol) in 50 ml aufgelöst, was zu einer 0.01 M Lösung von $\text{Fe}(\text{phen})_3\text{SO}_4$ führte. Das UV/VIS Absorptionsspektrum (Abb.4.1) ist mit dem der Literatur [84] entnommenen Spektrum identisch. Für das Absorptionsmaximum bei 510 nm ist ein Extinktionskoeffizient $\epsilon = 1.2 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ charakteristisch. Dieser Wert ist im guten Einklang mit den Literaturdaten [85, 58].

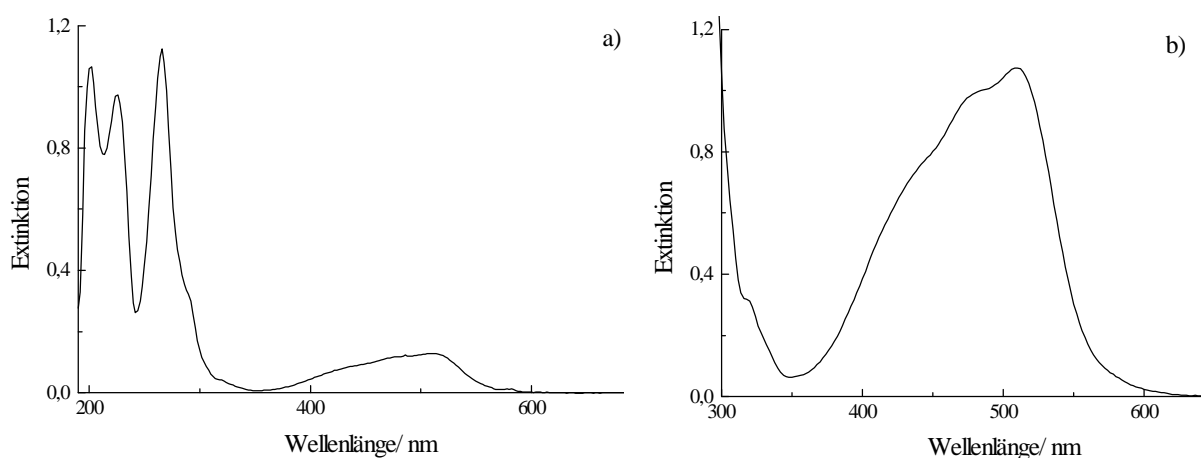


Abbildung 4.1. Das Absorptionsspektrum von *tris*(1,10-Phenanthrolin)Eisen(II) in Wasser.

a) $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Die Schichtdicke ist 1 cm. b) $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}] = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Die Schichtdicke ist 2 mm.

4.2. Herstellung von Ferriin

$\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ wurde durch Oxidation von Ferroin durch Bleidioxid hergestellt. Es wurden zwei verschiedene Methoden verwendet.

Nach der Vorschrift von Sutin und Gordon [85] wurde festes *tris*(1,10-Phenanthrolin)Eisen(III)Perchlorat hergestellt. Zu 10 ml 0.15M Ferroin-Lösung wurden 9 ml 5M HClO_4 zugegeben. 0.77 g Niederschlag von $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{ClO}_4)_2$ wurden abfiltriert, in 30 ml 0.5M H_2SO_4 aufgelöst. Nach der Zugabe von 0.6 g PbO_2 wurde das Gemisch bei der Zimmertemperatur gerührt, bis die Oxidation beendet war. Der Überschuss von Bleidioxid und Blei(II)sulfat wurden abfiltriert. Das Filtrat wurde in das Eisbad hingestellt, und 20 ml konzentrierte (70%) Perchlorsäure wurden tropfenweise zugegeben. Der ausgeschiedene blaue Niederschlag wurde umkristallisiert. Dafür wurde der Niederschlag in 50 ml 0.5M H_2SO_4 aufgelöst. Die Lösung wurde zusätzlich durch ein Membranfilter (Porengröße 0.45 μm) bei Kühlung filtriert. Danach wurde das feste *tris*(1,10-Phenanthrolin)Eisen(III)Perchlorat

durch tropfenweise Zugabe von 11 ml 5M HClO₄ ausgefällt. Der Niederschlag wurde an einer G4-Fritte gesammelt. Da die Kristalle luftempfindlich sind, wurden sie in 10 ml 5M H₂SO₄ aufgelöst und bei -10 °C aufbewahrt. Eine solche Stammlösung ist innerhalb einiger Monate stabil.

Außerdem wurden die Ferriin-Lösungen in H₂SO₄ nach der Vorschrift von Eimer und Medalia [86] vorbereitet. Zu einem Gemisch von 5 ml 0.025M Ferriin und 5 ml 1M H₂SO₄ wurden 0.035 g PbO₂ zugegeben. Nach dem Rühren im Eisbad innerhalb von 1 Stunde wurde die Lösung durch ein Membranfilter (Porengröße 0.45 µm) filtriert. Zum Filtrat wurden 5 ml konzentrierte (96%) eiskalte Schwefelsäure zugegeben. Eine solche Stammlösung wurde bei -10 °C aufbewahrt und war einige Tage stabil.

Die Absorptionsspektren von dem nach diesen zwei Methoden hergestellten Ferriin sind identisch. Für die Bestimmung der Ferriin-Konzentration wurde Absorptionsmaximum bei 600 nm mit dem Extinktionskoeffizient $\epsilon = 900 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ verwendet (Abb.4.2). Die Ferriin-Lösungen wurden nur dann in den Experimenten benutzt, wenn das Verhältnis zwischen den Extinktionskoeffizienten bei 600 und 510 nm zwischen 2 und 3 lag.

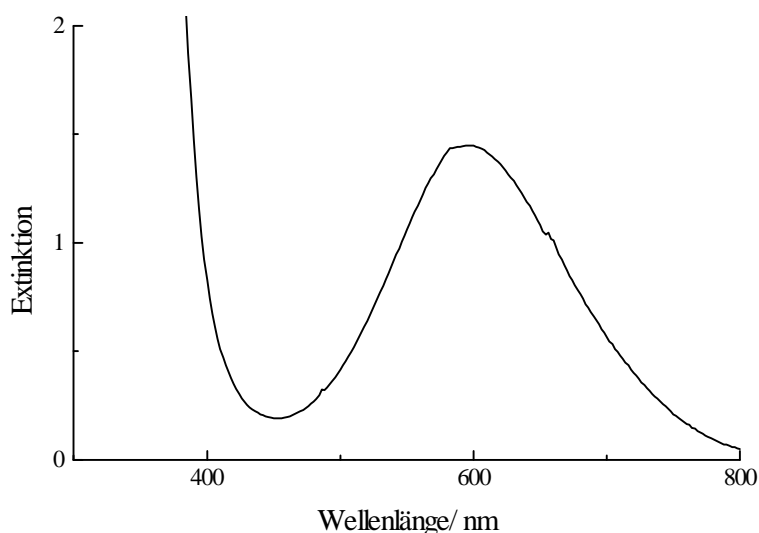


Abbildung 4.2. Das Absorptionsspektrum von *tris*(1,10-Phenanthrolin)Eisen(III) in 5M H₂SO₄.

[Fe(phen)₃³⁺] = 8·10⁻³ mol/l. Schichtdicke ist 2 mm. Ferriin wurde in Form von Perchloratsalz hergestellt und in 5M H₂SO₄ aufgelöst.

Eine Ferriin-Lösung in 1M H₂SO₄ ist instabil und wird langsam zu Ferriin reduziert. Abb.4.3 zeigt die zeitliche Änderung des Absorptionsspektrums von Ferriin in 1M H₂SO₄. Das Maximum bei 600 nm nimmt allmählich ab. Gleichzeitig erscheint die Absorptionsschulter bei 510 nm, die dem Ferriin zuzuordnen ist. Um die Reduktion von Ferriin zu vermeiden, wurden alle Lösungen in 5M H₂SO₄ angesetzt und bei -10 °C vor den kinetischen Experimenten aufbewahrt.

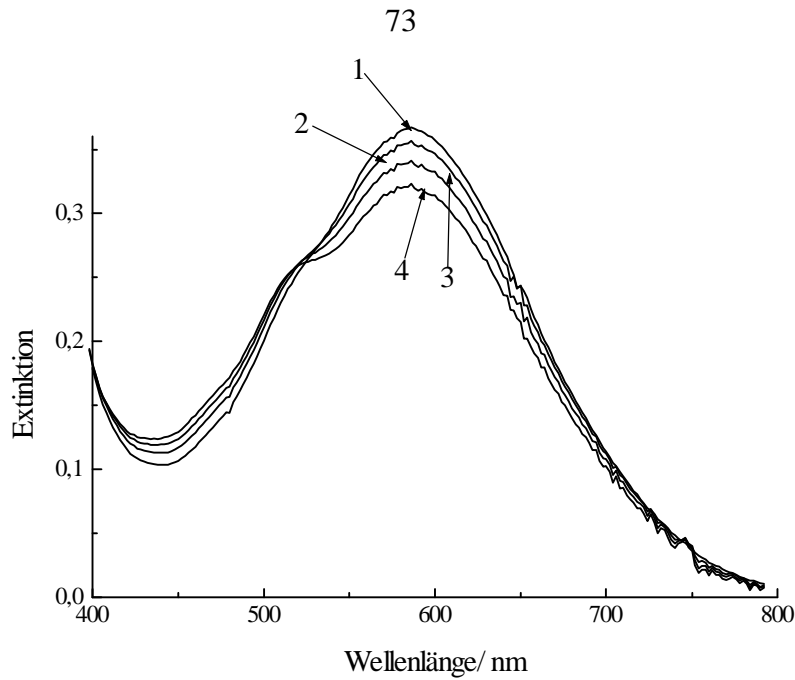


Abbildung 4.3. Zersetzung von $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ in $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ bei der Zimmertemperatur.

$[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}] = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$. Die Schichtdicke ist 1 cm . Die Extinktion im Wellenlängenintervall von 400 bis 800 nm wurde jede 20 min (Kurven $1 - 4$) gemessen. Die Ferriin-Lösung wurde durch eine 5 fache Verdünnung einer Stammlösung mit $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ in $5\text{M H}_2\text{SO}_4$ unmittelbar vor dem Experiment vorbereitet.

4.3. Herstellung der hypobromigen Säure

Die hypobromige Säure wurde nach der Vorschrift von Noszticzius u.a. [55] aus Natriumbromat im stark sauren Medium hergestellt:

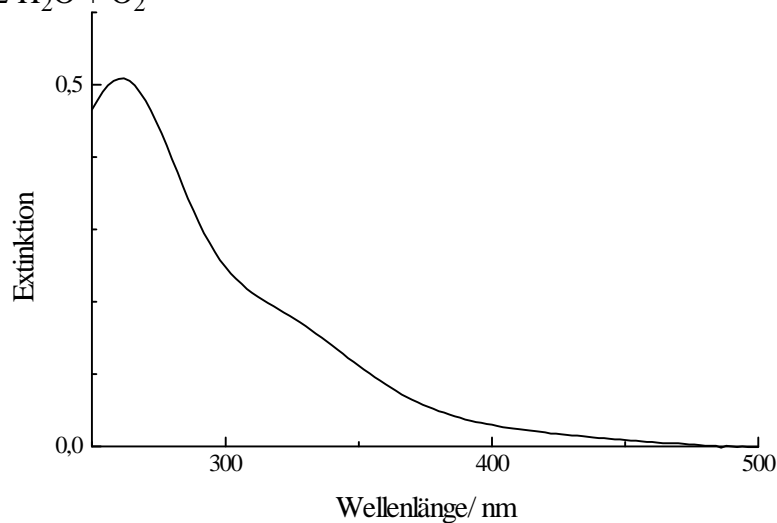
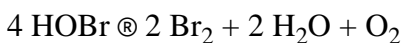
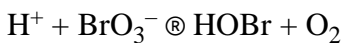


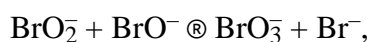
Abbildung 4.4. Das Absorptionsspektrum der hypobromigen Säure in $1\text{M H}_2\text{SO}_4$.

$[\text{HOBr}] = 5.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Die Schichtdicke ist 1 cm . Die in der oben beschriebene Synthese hergestellte Lösung wurde 5 fach verdünnt.

Es wurden 2 ml 1M NaBrO₃ zum Gemisch von 3 ml H₂O und 5 ml konzentrierte (96%) H₂SO₄ bei -10°C und bei ständigem Rühren tropfenweise zugegeben. Die Temperatur wurde allmählich auf 40°C erhöht. Nachdem die Sauerstoffentwicklung aufhörte, wurde das Gemisch auf 50 ml mit Wasser verdünnt. Zwecks Entfernung von Brom wurde Stickstoff eingeleitet. Die Konzentration von HOBr wurde spektroskopisch bei 262 nm [22] mit dem Extinktionskoeffizienten von 900 l·mol⁻¹·cm⁻¹ bestimmt. Das Absorptionsspektrum (Abb.4.4) ist in gutem Einklang mit dem Literaturspektrum [21, 73].

4.4. Herstellung von Natriumbromit

Das Natriumbromit wurde nach der Vorschrift von Nosztizius u.a. [55] hergestellt. Das Bromit entsteht als Zwischenprodukt bei der Reaktion von Brom mit einer Lauge, die nach dem folgenden Mechanismus abläuft [87]:



Es wurden 100 g Ba(OH)₂·8H₂O in 100 ml siedendem Wasser aufgelöst. Das ungelöste BaCO₃ wurde abfiltriert, und Bariumhydroxid wurde abgekühlt und gesammelt. Zu ca. 80 g Ba(OH)₂ wurde Brom bei 0 – -5°C beim Rühren zugetropft. Nachdem die flüssige Phase erschien, wurde die Temperatur auf -10 °C gesenkt. Nach der Zugabe von ca. 8 ml Brom wurde die pH-Messung angefangen. Der pH wurde zwischen 10.5 und 11.5 gehalten, wofür entweder zusätzliches Brom oder Bariumhydroxid zugegeben wurde. Gleichzeitig wurde die spektroskopische Verfolgung der Reaktion [88] durchgeführt. Dafür wurde eine Reaktionsprobe (ca. 0.2 ml) alle 10 bis 30 min entnommen und mit 3 ml 1M NaOH verdünnt, die Bariumionen wurden durch eine Zugabe von 2 ml 0.5M Na₂SO₄ und anschließende Zentrifugierung durch Natriumionen ausgetauscht. Das UV/VIS-Spektrum wurde im Wellenlängenbereich von 200 bis 800 nm aufgenommen. Die Entstehung einer Schulter bei 296 nm (Absorptionsmaximum des Bromits im alkalischen Medium [72]) wurde beobachtet (Abb.4.5). Als das Verhältniss E_{330}/E_{296} auf ca. 1.0–1.1 sank, wurde die Reaktion durch Zugabe von 9 g Ba(OH)₂ aufgegeben. Das gelbe kristalline Produkt wurde durch Filtration gesammelt. Für die Reinigung wurden ca. 20 g feuchtes Produkt in 100 ml Wasser aufgelöst. Die Lösung wurde dann bei 35°C im Vakuum auf 20 ml eingengt. Die gelben Kristalle von Bariumbromit fallen dabei aus. Sie wurden nach einer Abkühlung des Gefäßes auf 0°C und einer schnellen Erwärmung mit heißem Wasser gesammelt. Ca. 7 g feuchtes gelbes Bariumbromit wurden in 20 ml 0.1M NaOH gelöst. Diese Stammlösung wurde bei -10 °C aufbewahrt.

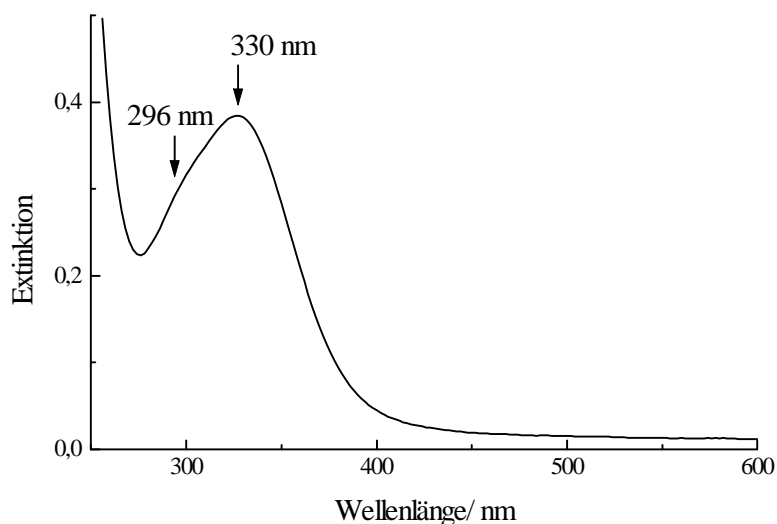


Abbildung 4.5. Absorptionsspektrum des Reaktionsgemisches, pH = 10.6. 330 nm und 296 nm sind die Absorptionsmaxima von Hypobromit bzw. Bromit in alkalischem Medium [72].

Die Verunreinigung von Bromid wurde mit frisch vorbereitetem Ag_2O beseitigt. 5 ml 0.1M AgNO_3 wurden mit 1 ml 1M NaOH gemischt. Der braune Niederschlag von Ag_2O wurde von seiner kolloiden Fraktion durch 4 bis 5 fache Spülung und Dekantieren mit 0.1M NaOH befreit. Anschließend wurden 2 ml $\text{Ba}(\text{BrO}_2)_2$ zum Niederschlag zugegeben und geschüttelt. An der Oberfläche von Ag_2O erscheint gelblicher Niederschlag von AgBr . Anschließend wurden 2 ml 0.5M Na_2SO_4 zugetan, um BaSO_4 zu fällen. Nach der Zugabe von 2 ml 0.1M NaOH wurde der Niederschlag abzentrifugiert. Die durchsichtige hellgelbe Lösung von NaBrO_2 wurde spektroskopisch analysiert (Abb.4.6). Die Lösung wurde nur dann benutzt, wenn das Verhältnis E_{296}/E_{330} zwischen 1.29 und 1.31 lag.

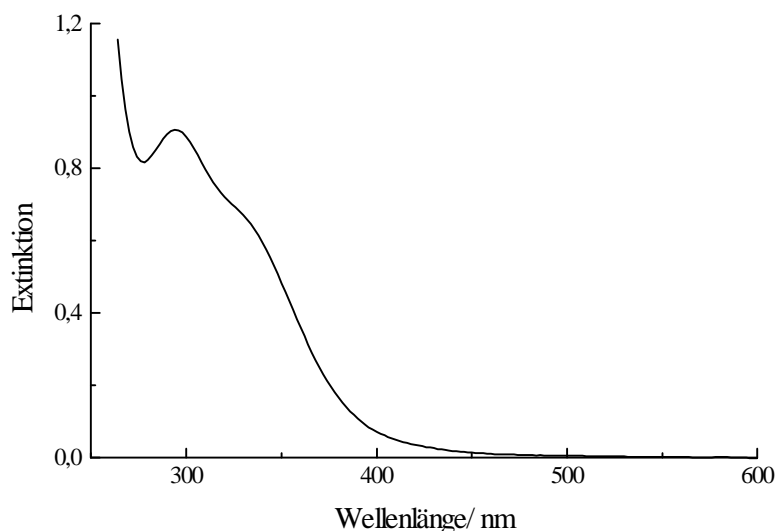


Abbildung 4.6. Das Absorptionsspektrum von Natriumbromit in 0.1M NaOH. $[\text{NaBrO}_2] = 0.04 \text{ mol/l}$. Die Schichtdicke ist 2 mm.

Der Bromatmenge wurde spektroskopisch abgeschätzt, wobei die zu untersuchende Lösung sauer gemacht wurde und die Extinktion bei 200 nm gemessen wurde. Der Gehalt von Bromat war

normalerweise nicht höher als 10%.

4.5. Herstellung der Brommalonsäure

Das Kaliumbrommalonat (K_2BrMA) wurde nach der Vorschrift von Försterling und Stuk [33] synthetisiert. Es wurden 10.2 g Malonsäure (0.098 mol) in 200 ml Diethylether aufgelöst und ins Eisbad gestellt. Eine Lösung von 5 ml Brom (0.098 mol) in 30 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde beim Rühren tropfenweise zugetan. Nach dem Zutropfenende (nach ca. 4 Stunden) wurden die Lösungsmittel in Vakuum verdunstet, wobei der Reaktionskolben im Eisbad blieb. Das gelbe Produkt wurde in 10 ml Wasser aufgelöst und in eine gesättigte Lösung von 30 g Kaliumacetat in 500 ml Ethanol übergebracht. Der weiße Niederschlag von K_2BrMA fiel sofort aus und wurde abfiltriert.

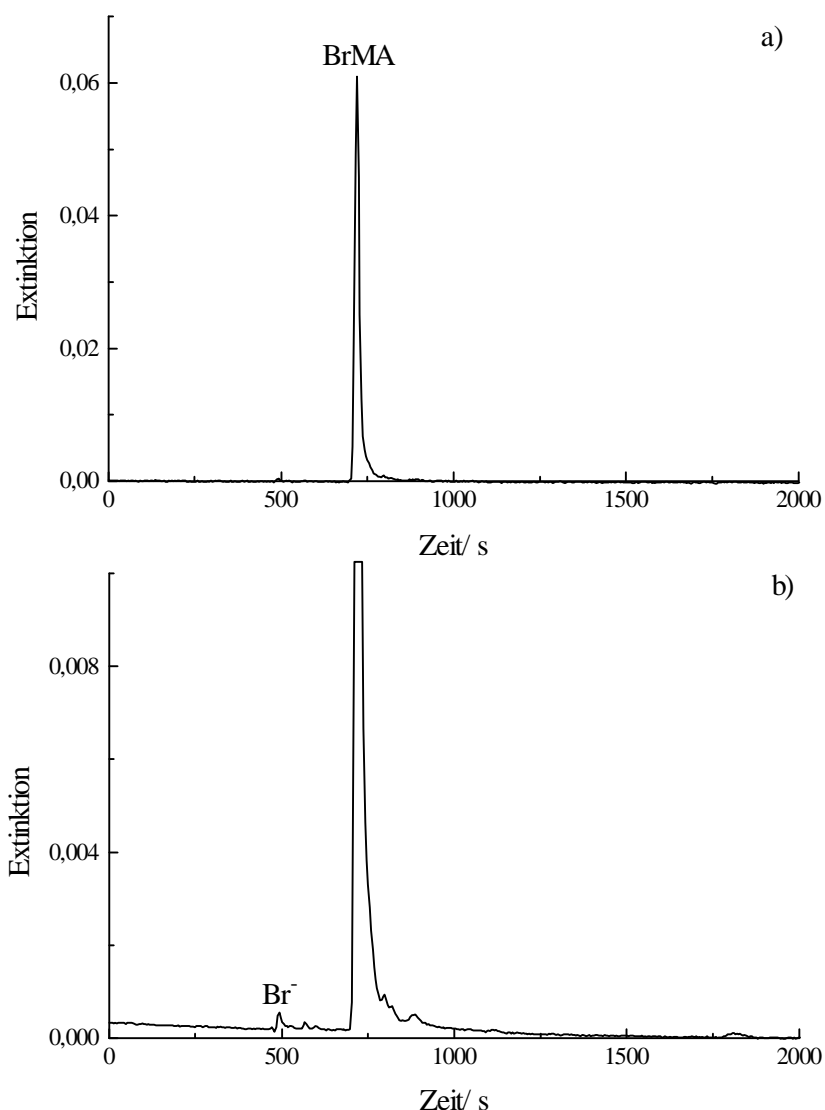


Abbildung 4.7. Chromatogramm der Brommalonsäure.

$[BrMA] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. a) und b) wurden gleichzeitig mit verschiedenen Empfindlichkeiten aufgenommen.

Das Produkt wurde durch dreifache Umkristallisierung gereinigt. Dabei wurde es in ca. 90 ml

Wasser aufgelöst, filtriert und mit 500 ml Ethanol sedimentiert. Der abfiltrierte Niederschlag wurde im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Produkt wurde mittels HPLC und UV/VIS-Spektroskopie analysiert. Ein typisches Chromatogramm ist in Abb.4.7 dargestellt. Neben dem Bromid, das mit dem Injektionspeak erscheint (Abb.4.7), kommen Dibrommalonsäure, Dibromessigsäure, Bromessigsäure und Tartronsäure als Verunreinigungen vor. Die Bromidmenge wurde mit Hilfe einer bromidselektiven Elektrode bestimmt. Die Bromidkonzentration betrug von 2 bis 6% der Brommalonsäurekonzentration.

Das UV-Spektrum (Abb.4.8) ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [53, 89, 90].

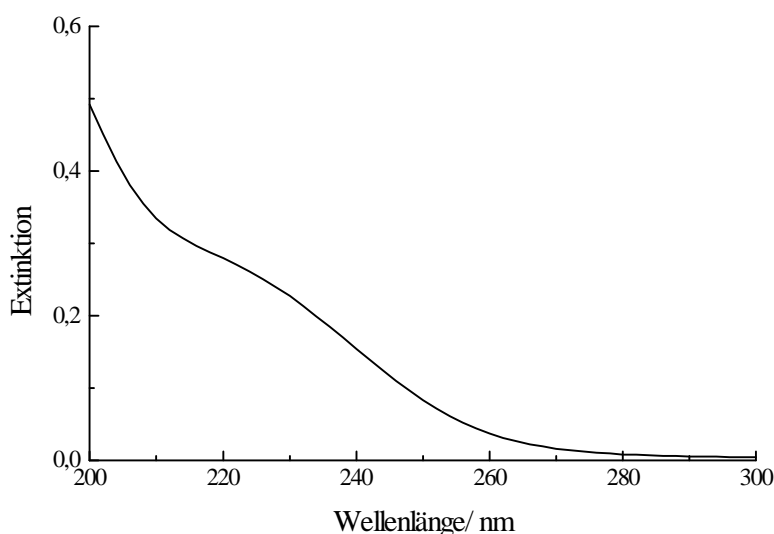


Abbildung 4.8. UV-Spektrum der Brommalonsäure in 1M H₂SO₄.

[BrMA] = $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Schichtdicke ist 2 mm.

4.6. Herstellung der Ethentetracarbonsäure

Das Kaliumethentetracarboxylat wurde durch Hydrolyse des Tetraethylesters der Ethentetracarbonsäure hergestellt. 6.32 g (0.02 mol) Tetraethylethentetracarboxylat wurden in 60 ml Methanol aufgelöst, und 60 ml 5M KOH in Methanol wurden tropfenweise beim Rühren und bei der Zimmertemperatur zugegeben. Das Rühren wurde für zusätzliche 6 Stunden fortgesetzt. Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet (Die Ausbeute war 7.8 g). Für die Reinigung wurde das Produkt in 40 ml Wasser aufgelöst und durch tropfenweise Zugabe von 40 ml Methanol beim Rühren wiederkristallisiert. Das Trockengewicht des Produktes betrug 3.2 g. Das Kaliumethentetracarboxylat wurde mit HPLC untersucht (Abb.4.9). Außer dem Peak von Ethentetracarbonsäure bei 500 s wurden keine Peaks der Verunreinigungen auch bei der größeren Empfindlichkeit festgestellt.

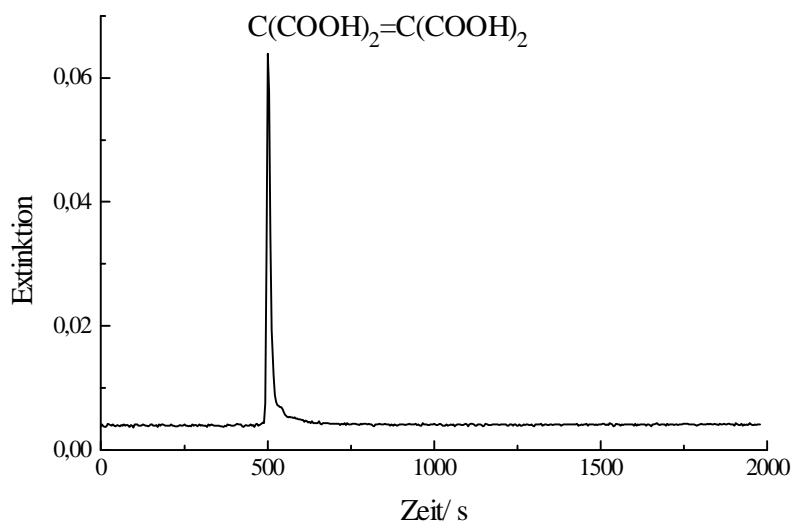
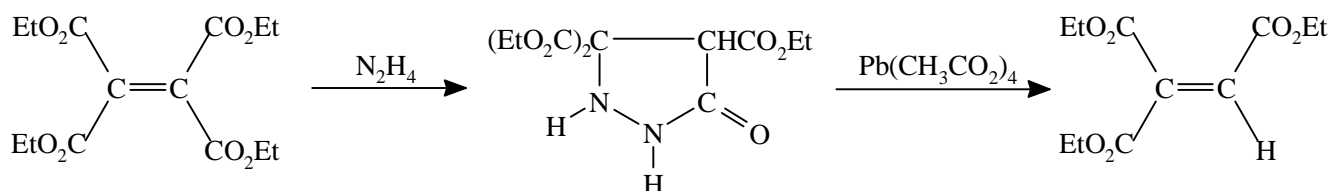


Abbildung 4.9. Chromatogramm der Ethentetracarbonsäure.

Retentionszeit der Ethentetracarbonsäure ist 500 s.

4.7. Herstellung der Ethentricarbonsäure

Das Kaliumethentricarboxylat wurde aus dem Triethylethentricarboxylat hergestellt, das wiederum aus dem Tetraethylethentetracarboxylat nach der Vorschrift von Patterson u.a. [79] synthetisiert wurde. Die Synthese basiert auf folgenden Reaktionen:



Das in der ersten Stufe der Synthese benötigte wasserfreie Hydrazin wurde durch Destillation mit Natriumhydroxid [91] hergestellt. 5 ml Hydrazin-Hydrat (98%) und 5 g NaOH-Plätzchen wurden langsam erhitzt, so daß NaOH vollständig aufgelöst worden war, bevor die Lösung zur Siedung gebracht wurde. Bei 112–114°C destilliert sich reines, wasserfreies Hydrazin ab.

7.6 g (0.024 mol) Tetraethylethentetracarboxylat wurden in 300 ml Diethylether aufgelöst und zur Siedung gebracht. 800 µl Hydrazin wurden tropfenweise zugegeben. Nach der Rückflußsiedung für 1.5 Stunden wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das gewonnene farblose Öl kristallisierte sich mit der Zeit. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol–Pentan-Gemisch wurden 4.1 g weiße Kristalle gewonnen. Das erhaltene 4,5,5-Tricarboethoxy-3-pyrazolidinon wurde mit ^1H - und ^{13}C -NMR analysiert. Die NMR-Spektren stimmen mit den Literaturdaten [79] überein: ^1H NMR (CDCl_3) δ 1.29 (Triplett, 9 H, CH_3), 4.20–4.37 (Multipllett, 7 H, CH_2 und CH_3), 5.55 (Singulett, 1 H, NH), 8.09 (Singulett, 1 H, N–H); ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 13.86 (CH_3), 53.48 (C-4), 62.55, 63.01, 63.36 (CH_2 - Gruppen), 72.92 (C-5), 165.67, 166.39, 166.80, 169.27 (C=O- Gruppen). Die Ergebnisse der Elementanalyse sind in Tab.4.1 dargestellt.

4.1 g 4,5,5-Tricarboethoxy-3-pyrazolidinon wurden in 50 ml Benzol aufgelöst und tropfenweise zu einer Suspension von 11.6 g Bleitetraacetat in 20 ml Benzol zugegeben. Die Reaktion gibt sich durch die Gasentwicklung kund. Nach dem Stehen über Nacht wurde das Reaktionsgemisch filtriert. Das Filtrat wurde mit 20 ml Ethylenglykol geschüttelt. Die Benzolphase wurde anschließend 2 mal mit jeweils 10 ml 5% NaHCO₃ und 3 mal mit jeweils 10 ml H₂O gewaschen. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ innerhalb einiger Tage wurde das Benzol am Rotationsverdampfer entfernt und das restliche Öl wurde im Vakuum destilliert. Die Fraktion mit dem Siedepunkt 120–140°C (18 mm) wurde gesammelt. Die gewonnenen 2.4 g flüssiges Triethylethentricarboxylat wurden mit ¹H- und ¹³C-NMR und Massenspektroskopie analysiert. Die Ergebnisse der Analyse stimmen mit den Literaturdaten überein: ¹H NMR (CDCl₃) δ 1.26 – 1.39 (3 Triplette, CH₂-Gruppen), 4.20 – 4.47 (3 Quartette, CH₃-Gruppen), 6.87 (Singulett, Vinyl-H), Flächenverhältnis 9.9:6.6:1; ¹³C NMR (CDCl₃) δ 13.97 (CH₃-Gruppen), 61.76, 62.07, 62.49 (CH₂-Gruppen), 130.06 (Vinyl CH), 138.92 (Vinyl C), 162.31, 163.58, 164.31 (C=O-Gruppen); MS m/e (relative Intensitäten) 199 (29.7, M⁺ – OEt), 171 (69.4, M⁺ – COOEt), 154 (29.6), 143 (100), 126 (30.9), 125 (38.2), 53 (30.8), 28 (45.9). Die Ergebnisse der Elementanalyse sind in Tab.4.1 dargestellt.

Tabelle 4.1. Der Elementeninhalt von 4,5,5-Tricarboethoxy-3-pyrazolidinon (TCPZ) und Ethentricarbonsäure-Triethylester.

Element	TCPZ		Ester	
	% Theorie	% gefunden	% Theorie	% gefunden
C	47.68	47.53	54.10	53.78
H	6.00	6.03	6.56	6.52
N	9.27	9.34	0	—
O	37.05	—	39.34	—

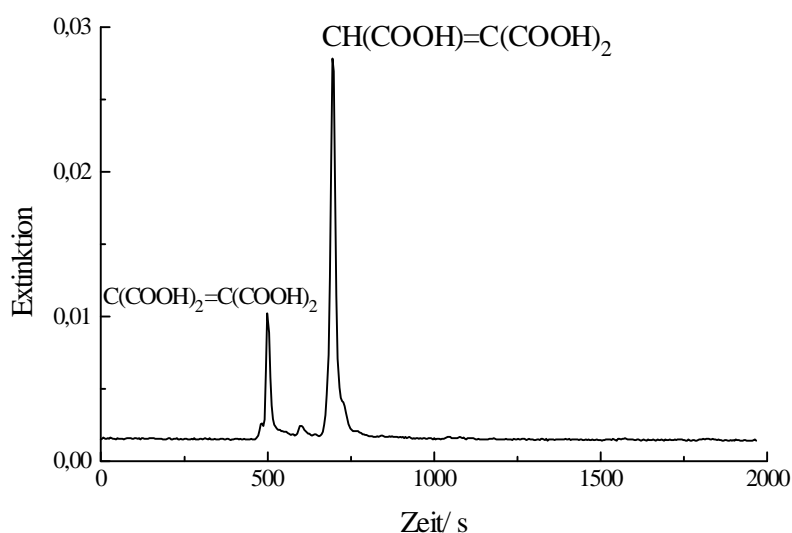


Abbildung 4.10. Chromatogramm der Ethentricarbonsäure.

Retentionszeit der Ethentricarbonsäure ist 700 s. Der Peak bei 500 s ist der Ethentetracarbonsäure zuzuordnen.

Für die Hydrolyse wurden 2.4 g Ester in 20 ml Methanol aufgelöst. 25 ml 5M KOH in Methanol

wurden tropfenweise beim ständigen Rühren und bei der Siedung zugegeben. Der gelbe Niederschlag erschien unmittelbar nach dem Zutropfenbeginn. Nach der Rückflußsiedung für 7 Stunden und dem zusätzlichen Warmhalten über Nacht wurde der Niederschlag abfiltriert, in 10 ml Wasser aufgelöst und mit 50 ml Methanol sedimentiert. Da es unmöglich erschien, den hoch hygroskopischen und feinkörnigen Niederschlag abzufiltrieren, wurden die Lösungsmittel verdunstet. Nach dem Aufbewahren des resultierenden Öls bei 5°C über Nacht fiel der weiße Niederschlag aus. Dieser Niederschlag von Kaliumethentricarboxylat wurde mit Methanol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Kaliumethentricarboxylat wurde mit HPLC untersucht (Abb.4.10). Die einzige Verunreinigung von Ethentetracarbonsäure wurde beobachtet.

5. Zusammenfassung

Im 2. Kapitel der vorliegenden Arbeit wird der Reaktionsmechanismus der Belousov–Zhabotinsky-Reaktion für das Bromat–Brommalonsäure–Ferroin-System untersucht.

Die wesentlichen Besonderheiten dieses Systems sind bereits im anorganischen Teil der Reaktion bemerkbar. Es wurden die Reaktionen von Ferroin mit Bromit, Hypobromit, Brom, die direkte Reaktion mit Bromat und die Reaktion von Ferroin mit Bromid untersucht, die den Verlauf der autokatalytischen Reaktion erheblich beeinflussen. Einige dieser Reaktionen werden im analogen System mit $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{2+}$ entweder nicht beobachtet, oder sie üben keinen bedeutenden Einfluß auf die Kinetik der Autokatalyse aus.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Ferroin mit BrO_2 -Radikalen konnte experimentell bestimmt werden. Ihr Wert $k_6 = 5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ unterscheidet sich erheblich von den bisher in der Literatur angegebenen indirekt abgeschätzten Werten. Die Computersimulationen der autokatalytischen Reaktion mit diesem Wert von k_6 sind in gutem Einklang mit den experimentellen Daten.

Im Gegensatz zum Ruthenium(II)-System wurde keine Lichtempfindlichkeit des Ferroin-Systems festgestellt.

Die für die BrO_2 -Bildung verantwortliche Zersetzung von Bromat in saurem Medium wurde experimentell nachgewiesen. Ein möglicher Mechanismus dieser Reaktion schließt die Oxidation von Wasser durch Bromat in schwefelsaurer Lösung zu Sauerstoff ein.

Besonders eigenartig erwies sich der organische Teil der Reaktion. Die Reaktion von Ferroin mit Brommalonsäure ist viel langsamer als die analoge Reaktion von $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$, aber pro umgesetztes Ferroin wird viel mehr Bromid gebildet.

Die Oszillationen im Ferroin-System wurden in einem breiten Konzentrationsbereich beobachtet.

Alle Besonderheiten des Ferroin-Systems spiegeln sich in der gesamten oszillierenden Reaktion wieder. Das Zusammenspiel einer sehr starken Autokatalyse mit einer relativ langsamen Ferroin–BrMA-Reaktion führt zu einer drastischen Senkung der Amplitude der Oszillationen im Vergleich mit dem analogen Ruthenium(II)-System.

Trotz dieser Besonderheiten konnten auch bei der Simulation mit dem für die Cer(III)- und Ruthenium(II)-Systeme entwickelten Modell im Falle von Ferroin Oszillationen erhalten werden. Obwohl das Modell die Vielfältigkeit der Experimente nicht vollständig beschreibt, konnten in bestimmten Konzentrationsbereichen die experimentellen Oszillationsamplituden und Frequenzen reproduziert werden.

Im 3. Kapitel der Arbeit wurden die Produkte der Oxidation von Brommalonsäure mit Hilfe der

HPLC untersucht. Bromethentricarbonsäure wurde als Hauptprodukt der Oxidation der Brommalonsäure durch Cer(IV) und Ferriin identifiziert. Der zu dieser Verbindung führende Reaktionsweg verbraucht jedoch nur etwa 40% der Brommalonsäure. Darüber hinaus existiert in diesem System ein weiterer Reaktionsweg, der die direkte Oxidation des Eduktes zu CO₂ einschließt. Für diesen Reaktionsweg wurden keine Zwischenprodukte beobachtet.

Der Mechanismus der Oxidation der Brommalonsäure durch Ferriin ist noch komplexer. Bromethentricarbonsäure ist auch im diesem Falle das Hauptprodukt der Reaktion, und ihr Anteil liegt sogar etwas höher als im Cer(IV)-System. Außerdem wurden einige Nebenprodukte beobachtet. Eines dieser Produkte wurde als Mesoxalsäure identifiziert. Für die entgültige Aufklärung dieses äußerst komplizierten Mechanismus sind weitere Untersuchungen nötig.

6. Literatur

1. B.P.Belousov, In *Sbornik referatov po radiatsionnoj meditsine*. Moskva, **1958**.
2. A.M.Zhabotinsky, *Biofizika*, **1964**, 9, 306..
3. A.M.Zhabotinsky. In R.J.Field and M.Burger, eds., *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. New York, **1985**
4. A.T.Winfrey, *J.Chem.Educ.* **1984**, 61, 661.
5. I.R.Epstein, K.Stowalter. *J.Phys.Chem.* **1996**, 100, 13132.
6. A.T.Winfrey, *Science* **1972**, 175, 634.
7. A.N.Zaikin, A.M.Zhabotinsky, *Nature* **1970**, 225, 535.
8. R.J.Field, E.Körös, R.M.Noyes, *J.Am.Chem.Soc.* **1972**, 94, 8649.
9. S.K.Scott, *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics*.Oxford, **1994**.
10. R.J.Field, R.M.Noyes, *J.Chem.Phys.* **1974**, 60, 1877.
11. J.Rinzel, W.C.Troy, *J.Chem.Phys.* **1982**, 76, 1775.
12. I.R.Epstein, *J.Phys.Chem.* **1984**, 88, 187.
13. P.Ruoff, *J.Phys.Chem.* **1984**, 88, 2851.
14. P.Ruoff, R.M.Noyes, *J.Chem.Phys.* **1986**, 84, 1413.
15. R.M.Noyes, R.J.Field, R.C.Thompson *J.Am.Chem.Soc.* **1971**, 93, 7315.
16. H.-D.Försterling, H.Schreiber, W.Zittlau, *Z.Naturforsch.* **1978**, 33a, 1552.
17. H.-D.Försterling, H.Lamberz, H.Schreiber, *Z.Naturforsch.* **1980**, 35a, 329.
18. H.-D.Försterling, H.Lamberz, H.Schreiber, *Z.Naturforsch.* **1980**, 35a, 1354.
19. J.C.Sullivan, R.C.Thomson, *Inorg.Chem.* **1979**, 18, 2375.
20. R.J.Field, H.-D.Försterling, *J.Phys.Chem.* **1986**, 90, 5400.
21. G.Kshirsagar, R.J.Field, *J.Phys.Chem.* **1988**, 92, 7074.
22. H.-D.Försterling, S.Murányi, H.Schreiber, *Z.Naturforsch.* **1989**, 44a, 555.
23. H.-D.Försterling, M.Varga, *J.Phys.Chem.* **1993**, 97, 7932.
24. Z.Noszticzius, *J.Am.Chem.Soc.* **1979**, 101, 3660.
25. M.Varga, L.Györgyi, E.Körös, *J.Phys.Chem.* **1985**, 107, 4780.
26. H.-D.Försterling, Z.Noszticzius, *J.Phys.Chem.* **1989**, 93, 2740.
27. H.-D.Försterling, S.Murányi, Z.Noszticzius, *J.Phys.Chem.* **1990**, 94, 2915.
28. S.Murányi, H.-D.Försterling, *Z.Naturforsch.* **1990**, 45a, 135.
29. H.-D.Försterling, S.Murányi, *Z.Naturforsch.* **1990**, 45a, 1259.
30. H.-D.Försterling, S.Murányi, Z.Noszticzius, *React.Kinet.Catal.Lett.* **1990**, 42, 217.
31. L.Györgyi, T.Turányi, R.J.Field, *J.Phys.Chem.* **1990**, 94, 7162.
32. T.Turányi, L.Györgyi, R.J.Field, *J.Phys.Chem.* **1993**, 97, 1931.
33. H.-D.Försterling, L.Stuk, *J.Phys.Chem.* **1991**, 95, 7320.
34. H.-D.Försterling, L.Stuk, *J.Phys.Chem.* **1992**, 96, 3067.
35. H.-D.Försterling, L.Stuk, A.Barr, W.D.McCormick, *J.Phys.Chem.* **1993**, 97, 2623.
36. L.Bornmann, H.Busse, B.Hess, *Z.Naturforsch.* **1973**, 28b, 93.

37. M.A.Brusa, A.Colussi, *Int.J.Chem.Kinet.* **1983**, *15*, 1335.
38. E.W.Hansen, H.C.Gran, P.J.Ruoff, *J.Phys.Chem.* **1984**, *88*, 4908.
39. Y.Gao, H.-D.Försterling, Z.Noszticzius, B.Meyer, *J.Phys.Chem.* **1994**, *98*, 8377.
40. A.Sirimungkala, H.-D.Försterling, Z.Noszticzius, *J.Phys.Chem.* **1996**, *100*, 3051.
41. L.Kuhnert, H.-J.Krug, L.Pohlmann, *J.Phys.Chem.* **1985**, *89*, 2022.
42. L.Kuhnert, *Nature* **1986**, *319*, 393.
43. V.A.Vavilin, P.V.Gulak, A.M.Zhabotinsky, A.N.Zaikin, *Izv.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim.* **1969**, *11*, 2618.
44. M.-L.Smoes, *J.Chem.Phys.* **1979**, *71*, 4669.
45. A.B.Rovinsky, A.M.Zhabotinsky, *J.Phys.Chem.* **1984**, *88*, 6082.
46. R.C.Weast, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC press, Inc, New York, 58th edition, **1977**.
47. A.B.Rovinsky, A.M.Zhabotinsky, *Teor.Eksp.Khim.* **1979**, *15*, 25.
48. A.B.Rovinsky, *J.Phys.Chem.* **1984**, *88*, 4.
49. L.P.Tikhonova, F.S.Moshkovich, A.S.Kovalenko, *Kinet.Katal.* **1990**, *31*, 1059.
50. A.M.Zhabotinsky, F.Buchholz, A.B.Kiyatkin, I.R.Epstein, *J.Phys.Chem.* **1993**, *97*, 7578.
51. Y.Gao, H.-D.Försterling, *J.Phys.Chem.* **1995**, *99*, 8638.
52. R.Pachl, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1989**.
53. A.Sirimungkala, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Deutschland, 1996.
54. C.W.Gear *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*. Prentice Hall, Englewood Cliffs **1971**.
55. Z.Noszticzius, E.Noszticzius, Z.A.Schelly, *J.Phys.Chem.* **1983**, *87*, 510.
56. Z.Noszticzius, E.Noszticzius, Z.A.Schelly, *J.Am.Chem.Soc.* **1982**, *104*, 6194.
57. W.W.Brandt, F.P.Dwyer, E.C.Gyarfas, *Chem.Rev.* **1954**, *54*, 959.
58. S.Kéki, I.Magyar, M.T.Beck, V.Gáspár, *J.Phys.Chem.* **1992**, *96*, 1725.
59. H.-D.Försterling, H.J.Lamberz, H.Schreiber, *Z.Naturforsch.* **1985**, *40a*, 368.
60. M.Eigen, K.Kustin, *J.Am.Chem.Soc.* **1962**, *84*, 1355.
61. R.J.Field, P.M.Boyd, *J.Phys.Chem.* **1985**, *89*, 3707.
62. J.Ige, J.F.Ojo, O.Olubuyide, *Can.J.Chem.* **1979**, *57*, 2065.
63. N.Ganapthisubramanian, R.M.Noyes, *J.Phys.Chem.* **1982**, *86*, 5158.
64. V.Gáspár, G.Bazsa, M.T.Beck, *J.Phys.Chem.* **1985**, *89*, 5495.
65. E.Körös, M.Burger, Á.Kis, *React.Kinet.Catal.Lett.* **1974**, *1*, 475.
66. A.B.Rovinsky, A.M.Zhabotinsky, *Teor.Eksp.Khim.* **1978**, *14*, 183.
67. K.Kalyanasundaram, *Coord.Chem.Rev.* **1982**, *46*, 159.
68. V.Gáspár, G.Bazsa, M.T.Beck, *Z.Phys.Chem., Leipzig* **1983**, *264*, 43.
69. M.K.Ram Reddy, Z.Szlávik, Z.Nagy-Ungvarai, S.C.Müller, *J.Phys.Chem.* **1995**, *99*, 15081.
70. E.B.Robertson, H.B.Dunford, *J.Am.Chem.Soc.* **1964**, *86*, 5080.
71. A.J.Bard, R.Parsons, J.Jordan, eds., *Standard Potentials in Aqueous Solution*. New York **1985**.
72. C.L.Lee, M.W.Lister, *Can.J.Chem.* **1971**, *49*, 2822.

73. R.H.Betts, A.N.Mackenzie, *Can.J.Chem.* **1951**, 29, 666.
74. Y.-C.Chou, H.-P.Lin, S.S.Sun, J.-J.Jwo, *J.Phys.Chem.* **1993**, 97, 8450.
75. Z.Nagy-Ungvarai, J.Ungvarai, J.Enderlein, S.C.Müller, *Faraday Trans.*, im Druck
76. J.J.Jwo, R.M.Noyes, *J.Am.Chem.Soc.* **1975**, 97, 5422.
77. S.Barkin, M.Bixon, R.M.Noyes, K.Bar-Eli, *Int.J.Chem.Kinet.* **1978**, 10, 619.
78. A.E.Bugrim, A.M.Zhabotinsky, I.R.Epstein, *J.Phys.Chem.* **1995**, 99, 15930.
79. J.M.Patterson, L.L.Braun, N.F.Haidar, W.T.Smith,Jr., *J.Org.Chem.* **1978**, 43, 3039.
80. F.Ngan, M.Toofan, , *J.Chrom.Scie.* **1991**, 29, 8.
81. (a) H.M.Fales, T.M.Jaouni, J.F.Babashak *Anal.Chem.* **1973**, 45, 2302; (b) T.H.Black *Aldrichim.Acta.* **1983**, 16, 3.
82. P.O.Kvernberg, E.W.Hansen, B.Pedersen, A.Ramussen, P.Ruoff, *J.Phys.Chem.A* **1997**, 101, 2327.
83. Y.Gao, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Deutschland, 1994.
84. A.J.McCaffery, S.F.Mason, B.J.Norman, *J.Chem.Soc.(A)* **1969**, 2, 1428.
85. N.Sutin, B.M.Gordon, *J.Am.Chem.Soc.* **1961**, 83, 70.
86. L.Eimer, A.I.Medalia, *J.Am.Chem.Soc.* **1952**, 74, 1592.
87. L.Meybeck, J.Leclerc, R.Kircher, *Deutsche Patentschrift* 1 069 123, Mai 1960.
88. H.-J.Lamberz, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, Deutschland, 1982.
89. L.Stuk, PhD Thesis, University of Texas at Austin, USA, 1991.
90. H.-D.Försterling, H.Idstein, R.Pachl, H.Schreiber, *Z.Naturforsch.* **1984**, 39a, 993.
91. L.Kolditz (Herausgeb.) *Anorganikum*. Berlin **1984**.