

Autokatalytische Reaktion und chemische Oszillation

Die Rutheniumkatalysierte Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Assistent:

TeilNr:

1 Einleitung

Periodische und oszillierende Vorgänge, wie Pendelbewegungen, Planetenbahnen oder die Taktgebung des Herzschlags, sind in Physik und Biologie seit langem bekannte Erscheinungen. Anders verhält es sich mit oszillierenden chemischen Reaktionen, da diese auf den ersten Blick durch den 2. HS der Thermodynamik verboten zu sein scheinen.

In der zweiten Hälfte des 20. Jh. wurde die Thermodynamik jedoch grundlegend erweitert. Ilya Prigogine erkannte, dass die klassische Thermodynamik und insbesondere der 2. HS tatsächlich nur für geschlossene Systeme nahe am Gleichgewichtszustand gelten (Nobelpreis 1977). In Systemen die sich weit entfernt von ihrem Gleichgewichtszustand bewegen und Materie und/oder Energie mit ihrer Umgebung austauschen können, kann es zu sog. dissipativen Erscheinungen kommen, zu denen auch die chemischen Oszillationen gehören.

Die erste Veröffentlichung einer chemischen Oszillation stammt bereits aus dem Jahre 1928 von G. Fechner, der rhythmische Potentialschwankungen bei der Behandlung von Eisen mit Silbernitratlösung und Salpetersäure beobachtete. Allerdings wurde erst Mitte des 20. Jh. durch die Veröffentlichungen von B. Belousov und A. Zhabotinsky das Interesse an chemischen Oszillationen geweckt. Die so genannte BZ-Reaktion ist mittlerweile das klassische Beispiel eines homogenen chemischen Oszillators und soll auch in diesem Versuch beobachtet werden. Weitere Beispiele für solche Reaktionen sind die Briggs-Rauscher-Reaktion (Ioduhr), der Lotka-Volterra-Mechanismus oder der Brusselator.

2 Theorie

2.1 Bedingungen

Periodische chemische Reaktionen treten nur in stark gekoppelten Mehrvariablen-systemen auf, d.h. die Reaktanden und Reaktionen beeinflussen sich gegenseitig sehr stark. Die Reaktionen sind in ihrem Verlauf extrem nichtlinear, da es verschie-ne Reaktionsmöglichkeiten und Wege für die einzelnen Reaktanden gibt. Die thermo-dynamischen und kinetischen Voraussetzungen für eine chemische Oszillation sind:

1. Man benötigt mindestens zwei Autokatalytische Reaktionen
2. Es muss eine Reaktion geben, die diese beiden Reaktionen koppelt (Rückkopplung)
3. Eine Inhibitionsreaktion
4. Die Anfangskonzentrationen müssen genau stimmen

Sind diese Bedingungen erfüllt ergibt sich ein bistabiles System (Vergleiche Abb. 1)

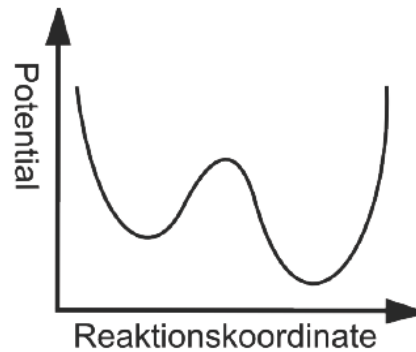
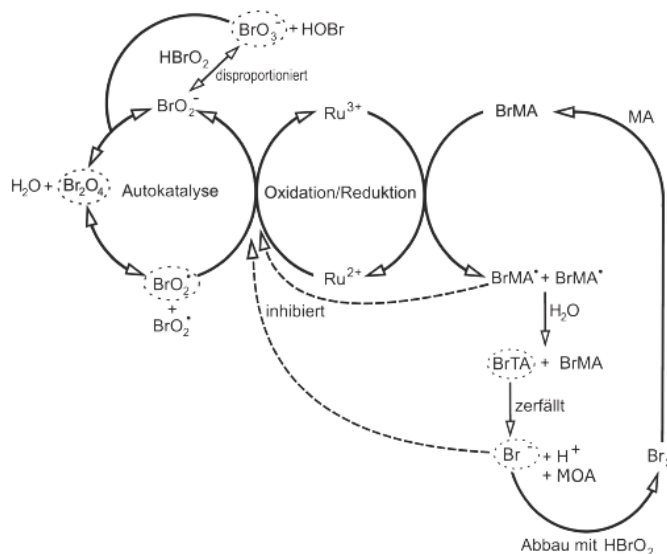


Abbildung 1: Bistabiles System

In diesem Versuch soll mit der BZ-Reaktion ein chemisches Reaktionssystem nachvollzogen werden, dass die oben genannten Bedingungen erfüllt und daher eine chemische Oszillation eingehen kann. Die Oszillation als solche lässt sich für die BZ-Reaktion in zeitliche (zeitliche Konzentrationsänderungen) und räumliche Oszillation (durch sog. Schrittmacher, wie Staubkörnchen) unterteilen. Bei der räumlichen Oszillation breitet sich die Oxidation wellenförmig (chemische Wellen, nicht hydrodynamische) von den Schrittmachern her aus.

2.2 Die BZ-Reaktion

Eine vereinfachte Übersicht über die wichtigsten Reaktionen ist in Abb.2 dargestellt. Die hier verwendete Reaktion ist von der ursprünglich von Belousov entdeckten Reaktion leicht abgewandelt. Statt Zitronensäure wird Malonsäure, statt Cer wird Ruthenium (als Ruthenium-tris(bipyridyl)-Komplex) verwendet. Die gesamte Reaktion findet in saurem Milieu statt (1M H₂SO₄).

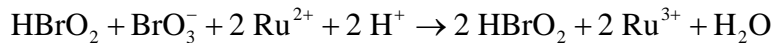
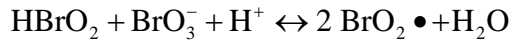


MA = Malonsäure
 BrMA = Brommalonsäure
 BrTA = Bromtartronsäure
 MOA = Mesoxalsäure

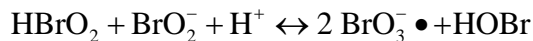
Abbildung 2: Reaktionsschema der BZ-Reaktion

2.2.1 Die Autokatalyse

Als Autokatalyse wird das Phänomen bezeichnet, dass das Produkt einer Reaktion die Reaktion selbst beschleunigen kann. In der BZ-Reaktion reagiert ein Molekül HBrO₂ über Radikalbildung und Oxidation der Ru²⁺-Spezies zu zwei Molekülen HBrO₂, die wiederum zu 2·2 Molekülen HBrO₂ reagieren, usw.



Die benötigten Protonen liefert die 1 molare Schwefelsäurelösung. Das HBrO₂ wird nur intermediär gebildet, es zerfällt oder reagiert sofort mit überschüssigen Bromat weiter.



Für die Konzentrationsänderungen wird zunächst ein S-förmiger Verlauf für beide Konzentrationen erwartet. Die Gleichgewichtsreaktionen verlangsamen die Autokatalyse jedoch. Durch weitere Disproportionierungsreaktionen wird die theoretische Maximalkonzentration an Bromat nicht erreicht (gestrichelte Linie).

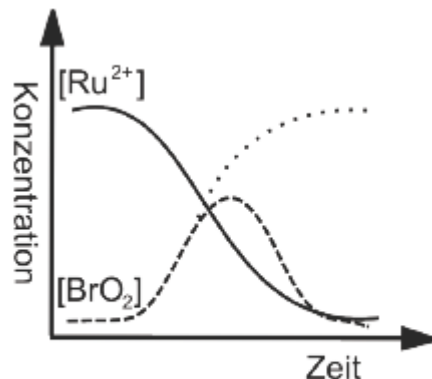


Abbildung 3: Zeitabhängigkeit der Ru²⁺- und BrO₂⁻-Konzentration

Die Autokatalyse kommt vollständig zum Erliegen wenn alles Ru²⁺ verbraucht ist und als Ru³⁺ vorliegt. Durch die durch Rückreaktion des Ru³⁺ entstehenden Inhibitoren wird die Autokatalyse solange gehemmt, bis wieder hauptsächlich Ru²⁺ vorliegt und die Autokatalyse erneut startet.

2.2.2 Reduktion und Oxidation

Die Oxidation von Ru²⁺ wird durch die Autokatalyse angetrieben. Um jedoch eine Oszillation zu erreichen, muss auch das entstandene Ru³⁺ wieder reduziert werden. Dies geschieht durch die Brommalonsäure. Für diese Reaktion wurde ebenfalls ein radikalischer Mechanismus nachgewiesen.



BrMA-Radikale und Br^- entstehen in dem Maße, wie Ru^{3+} reduziert wird. Das gebildete Radikal dimerisiert und reagiert mit H_2O zu Bromtartronsäure und Brommalonsäure. Die Bromtartronsäure zerfällt wiederum zu Mesoxalsäure, H^+ und Br^- . Das Br^- wird wiederum mit HBrO_2 zu Br_2 abgebaut und kann mit Malonsäure wieder Brommalonsäure bilden.

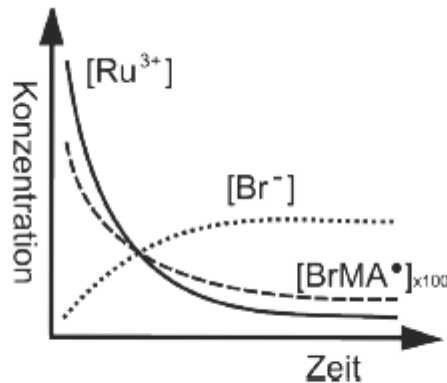


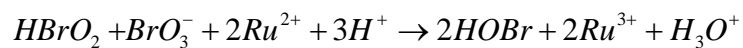
Abbildung 4: Zeitabhängigkeit der Ru^{3+} - und Br^- -Konzentration

Die Br^- -Konzentration erreicht dabei maximal die halbe Ausgangskonzentration von Ru^{3+} .

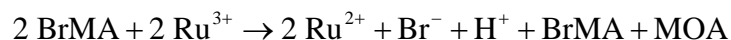
2.3 Oszillationsreaktion

Die Gesamtreaktionen sind also:

Oxidation:



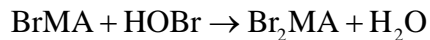
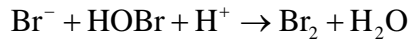
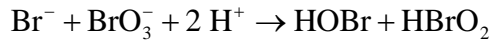
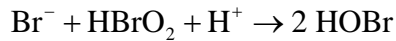
Reduktion:



Um jedoch die chemische Oszillation zu erklären, sind noch weitere Reaktionen zu berücksichtigen. Nur anhand des gezeigten Gleichungssystems würde man erwarten, dass es zu einem stationären Zustand kommt, in dem die Oxidationsgeschwindigkeit der Reduktionsgeschwindigkeit entspräche. Die weiteren Reaktionen müssen das System vom Gleichgewichtszustand fernhalten.

Wie in Abb.2 bereits erwähnt wirken das Br^- und die BrMA-Radikale inhibitorisch auf die Autokatalyse. Bromid reagiert mit intermediärem HBrO_2 zu HOBr , damit steht HBrO_2 nicht mehr für die Rückbildung von BrO_2 zur Verfügung. Br^- ist außerdem in der Lage mit

BrO_3^- und zu Br_2 zu reagieren, das ebenso wie HOBr in weiteren Reaktionen verbraucht wird:



Des Weiteren kann das BrMA -Radikal ebenfalls HBrO_2 aus der Autokatalyse abfangen, wobei wiederum Br^- entsteht. Bei P handelt es sich um verschiedene andere Endprodukte, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll.



Die Oszillation lässt sich also folgendermaßen zusammenfassen:

Zuerst beginnt die autokatalytische Reaktion, wobei Ru^{2+} zu Ru^{3+} oxidiert wird. In dem Maße, wie Ru^{3+} gebildet wird, kann die Reduktion durch BrMA stattfinden, infolgedessen Br^- und $\text{BrMA}\cdot$ gebildet werden. Diese inhibieren die Autokatalyse in zunehmendem Maße bis diese zum Erliegen kommt.

Nun wird alles restliche Ru^{2+} zu Ru^{3+} oxidiert. Um die Autokatalyse später wieder zu starten, muss das nun vorliegende Ru^{3+} durch die BrMA wieder zu Ru^{2+} reduziert und das Br^- entfernt werden. Letzteres geschieht durch BrO_3^- , das im Überschuss vorhanden sein muss. Wird ein bestimmter kritischer Wert der Br^- -Konzentration unterschritten, startet die Autokatalyse erneut und der Zyklus beginnt von vorne. Der Oszillationsvorgang läuft jedoch nicht unendlich ab, ist die Brommalonsäure oder das Bromat aufgebraucht, kommt die ganze Reaktion zum Erliegen.

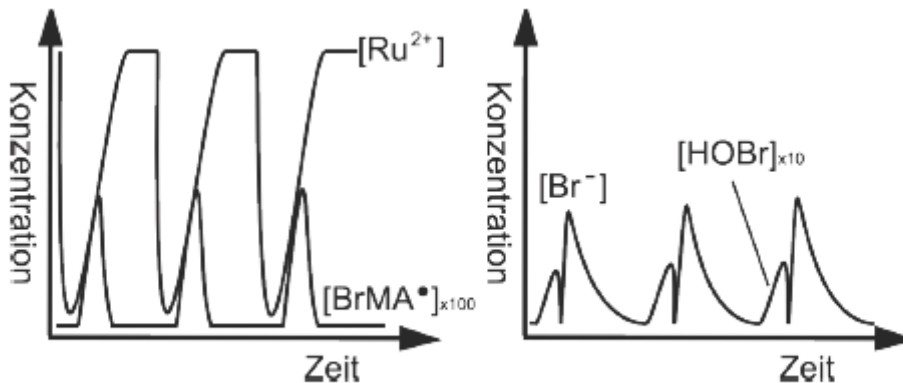


Abbildung 5: Konzentrationsverläufe

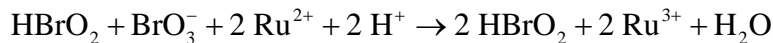
In Abb. 5 sind die Konzentrationsverläufe verschiedener Komponenten qualitativ aufgetragen.

Die linke Grafik beschreibt die periodische Änderung des $[Ru^{2+}]$. Die Oxidation ist eine schnelle Reaktion, während die Reduktion langsamer abläuft. Die Brommalonsäurekonzentration verläuft der von Ru^{2+} entgegengesetzt, sie entsteht erst aus dem Bromid und Bromat, wenn die Oxidationsreaktion abgeschlossen ist. Parallel dazu steigt die Br^- -Konzentration an (Abb. rechts), da das Bromid aus der Brommalonsäure gebildet wird. Anschließend starten die Reaktionen des Br^- und der Brommalonsäure, die Konzentrationen nehmen wieder ab, bis zum kritischen Punkt an dem die Autokatalyse wieder einsetzt. Mit der Autokatalyse steigt auch die $HOBr$ -Konzentration während der Oxidation und nimmt durch die Reaktionen mit Br^- und $BrMA$ wieder ab.

Die Bedingungen für eine oszillierende Reaktion sind somit alle erfüllt. Es gibt mehrere autokatalytische Reaktionsschritte, die miteinander gekoppelt sind. Außerdem gibt es Inhibitionsreaktionen

2.4 Geschwindigkeitsgesetze

Die Oszillation lässt sich im einfachsten Fall aus der Folge von Oxidation bzw. Reduktion beschreiben. Daraus lassen sich die Abhängigkeiten für ein Geschwindigkeitsgesetz ablesen. Die Konzentrationen der H^+ -Ionen und des Bromats werden durch den vorliegenden Überschuss als annähernd konstant angenommen und in k_0 zusammengefasst.



$$\frac{dc_{BrO_2^-}}{dt} = k' c_{Ru^{2+}} c_{BrO_2^-}$$

$$\frac{dc_{Ru^{2+}}}{dt} = -k' c_{Ru^{2+}} c_{BrO_2^-}$$

Die beiden Gleichungen lassen sich durch Ersetzen der Konzentrationen durch Ausdrücke über die Ausgangskonzentrationen vereinfachen.

$$c_{Ru^{2+}} = c_{Ru_0^{2+}} - c_{Ru^{3+}}$$

$$c_{BrO_2^-} = c_{BrO_{2,0}^-} + c_{Ru^{3+}}$$

$$c_{BrO_2^-} = c_{BrO_{2,0}^-} + c_{Ru_0^{2+}} - c_{Ru^{2+}}$$

In das Geschwindigkeitsgesetz für Ru^{2+} eingesetzt, ergibt sich:

$$\frac{dc_{Ru^{2+}}}{dt} = -k'c_{Ru^{2+}} \cdot (c_{BrO_{2,0}^-} + c_{Ru_0^{2+}} - c_{Ru^{2+}})$$

Lösen der Differentialgleichung ergibt folgende Abhängigkeit der Rutheniumkonzentration:

$$c_{Ru^{2+}} = \frac{c_{Ru_0^{2+}} + c_{BrO_{2,0}^-}}{1 + \frac{c_{BrO_{2,0}^-}}{c_{Ru_0^{2+}}} e^{(c_{Ru_0^{2+}} + c_{BrO_{2,0}^-})k't}}$$

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der Reduktion von Ru^{3+} sollte später ein sehr ähnlicher Ansatz gewählt werden, der sich jedoch durch geschickte Reduzierung der Reaktionsordnung stark vereinfachen lässt.

3 Versuchsdurchführung

Alle Experimente zur Autokatalyse und chemischen Oszillation werden in einer Reaktionszelle bei einer Temperatur von 20 °C (durch Thermostat gewährleistet) durchgeführt. Die kinetischen Messungen erfolgen photometrisch durch Messung der Absorption bei 450 nm. Es handelt sich hierbei um ein Einstrahlphotometer mit einer Photodiode von 450 nm, das Signal wird über einen A/D-Wandler an den Messrechner übertragen. Vor dem Starten einer Reaktion muss die Lösung in der Messzelle mindestens 10-15 min mit N_2 gespült werden, um Sauerstoff zu entfernen. Während der Reaktion wird die Lösung gerührt und der Stickstoff sollte weiterhin durchblubbern (natürlich nicht durch den Strahlengang).

3.1 Ansetzen der Lösungen

Alle folgenden Lösungen sind in 1M H_2SO_4 anzusetzen, alle Verdünnungen mit dest. H_2O , wenn nicht anders angegeben. Das Spülen der Messkolben sollte nur mit dest. H_2O erfolgen, zum Trocknen der Gefäße darf kein Papier verwendet werden, da Cellulosereste reduzierend wirken.

Die folgenden Stammlösungen werden für den Versuch bereitgestellt:

- $[Ru(bipy)_3]SO_4$ -Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
- $NaBrO_3$ -Lösung, $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$
- $NaBr$ -Lösung, $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$
- Malonsäure-Lösung, $c = 1 \text{ mol L}^{-1}$

Die folgenden Lösungen müssen frisch angesetzt werden:

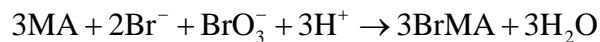
- [Ru(bipy)₃]SO₄-Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 10 mL
- [Ru(bipy)₃]2(SO₄)₃-Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 10 mL

Die Lösung wird aus der Ru²⁺-Stammlösung durch Oxidation mit Bromat hergestellt: zu 1 mL Ru²⁺, $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, wird 1 mL NaBrO₃, $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, gegeben und mit der H₂SO₄ aufgefüllt.

- NaBrO₃-Lösung, $c = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, 10 mL
- Brommalonsäure-Lösung, $c = 0,02 \text{ mol L}^{-1}$, 50 mL

Zu 10 mL einer 1 M Malonsäurelösung werden 0,666 mL 1 M NaBr-Lösung und nach kurzer Durchmischung 0,333 mL einer 1M NaBrO₃-Lösung gegeben. Der Kolben muss schnell (!) verschlossen und gut durchgeschüttelt werden, die Reaktion ist abgeschlossen, wenn die braune Farbe wieder verschwunden ist. Mit Wasser wird auf 50 mL aufgefüllt.

Die Bromierung der Malonsäure zur Brommalonsäure ist nur eine Teilbromierung. Geht man von einer 0,02 M MA-Lösung aus und gibt genau 10 % der stöchiometrischen Menge an Bromid und Bromat hinzu, erhält man ein Gemisch von etwa 0,18 M MA und 0,02 M BrMA.



Die Experimente können auch mit diesem Gemisch durchgeführt werden, da die Reduktion mit BrMA relativ langsam verläuft, die Reaktionen von Br₂ und HOBr mit MA jedoch schnell, so dass immer BrMA nachgebildet wird.

Des Weiteren sollte man auch beachten, dass Dibrommalonsäure gebildet werden kann, so dass die Konzentration der BrMA tatsächlich nochmals niedriger, bei etwa 0,014 M, liegt. Da Br₂MA weder mit Br₂ noch mit HOBr reagiert und durch Ru³⁺ nur sehr langsam oxidiert wird, werden die Oszillationsreaktionen durch Br₂MA so gut wie nicht beeinflusst.

4 Aufgaben

Die chemische Oszillation erfordert sehr sorgfältiges Arbeiten, da die Konzentrationen aller beteiligten Reaktanden im richtigen Verhältnis zueinander vorliegen müssen. Die Zugabe der letzten Komponente zum Start einer Reaktion sollte immer schnell in die Messzelle eingespritzt werden, um möglichst sofort die erforderliche Gesamtkonzentration in der Zelle zu erhalten.

1. **Messen sie das Absorptionsspektrum des Ru²⁺-Komplexes und bestimmen sie die exakte Konzentration der Stammlösung.**

Die kleine Küvette wird mit 1 mL Ru²⁺ - Lösung gefüllt, die bereits vorhandene Ru²⁺ - Lösung, $c = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, wird dafür 1:10 verdünnt. Als Referenz dient die 1 molare H₂SO₄.

2. **Bestimmen sie den Extinktionskoeffizienten von Ru^{2+} für die im Photometer verwendeten Interferenzfilter.**

9 mL der 1M H_2SO_4 werden in der Messzelle vorgelegt und in Schritten von jeweils 0,2 mL wird insgesamt 1 mL der Ru^{2+} - Lösung, $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, nach und nach zugegeben. Man beachte die Volumenänderung bei der Berechnung des Extinktionskoeffizienten.

3. **Verfolgen sie die autokatalytische Reaktion von Ru^{2+} mit Bromat in 1M H_2SO_4 bei 20 °C für $[\text{Ru}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ und variieren sie $[\text{BrO}_3^-]$ zwischen 0,003 und 0,01 mol L^{-1} (mindestens 3 Konzentrationen). Aus dem Wert der Extinktion nach Abschluss der Autokatalyse kann der Extinktionskoeffizient von Ru^{3+} bei 450 nm bestimmt werden.**

Beispiel für 0,01 M BrO_3^- : 8 mL der 1 M H_2SO_4 werden in der Messzelle vorgelegt und 1 mL 0,1 M Bromatlösung hinzugegeben. Nach dem Equilibrieren wird die Autokatalyse durch schnelles Zugeben von 1 mL der Ru^{2+} - Lösung, $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, gestartet. Die anderen Messungen erfolgen analog mit anderen BrO_3^- - Konzentrationen.

4. **Verfolgen sie die Reaktion von Ru^{3+} mit Brommalonsäure in 1M H_2SO_4 bei 20 °C für $[\text{Ru}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{BrMA}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Ermitteln sie aus dieser Messung die entsprechende Geschwindigkeitskonstante.**

8 mL der 1M H_2SO_4 werden in der Messzelle vorgelegt und 1 mL der BrMA-Lösung (ca. 0,014 M) zugegeben. Nach dem Equilibrieren wird schnell 1 mL der Ru^{3+} -Lösung zugegeben.

5. **Verfolgen sie die oszillierende Reaktion in 1M H_2SO_4 bei 20 °C für $[\text{Ru}^{3+}] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ und variieren sie $[\text{BrO}_3^-]$ zwischen 0,05 und 0,15 mol L^{-1} und $[\text{BrMA}]$ zwischen 0,003 und 0,01 mol L^{-1} (mindestens 4 Messungen).**

Beispiel für 0,0014 M BrMa und 0,1 M Bromat: 8 mL BrMA-Lösung und 1 mL der 1 M Bromatlösung werden equilibriert, danach wird die Oszillation durch schnelle (!) Zugabe von 1 mL der Ru^{3+} -Lösung gestartet. Die übrigen Messungen erfolgen analog mit anderen Konzentrationsverhältnissen.

6. **Berechnen sie die Konzentrationsverläufe von Ru^{2+} und Br^- in einer Computersimulation unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wie in Aufgabe 3-5. Diskutieren sie die Tendenzen bei den Variationen der verschiedenen Konzentrationen und vergleichen sie die Resultate mit ihren experimentellen Ergebnissen.**

Hinweise s. 4.1

7. **Beobachten sie qualitativ die räumliche Komponente der BZ-Reaktion mit den übriggebliebenen Lösungen in einer Petrischale und beschreiben sie diese.**

Diese Aufgabe wird am besten am Ende aller Versuche mit den übrig gebliebenen Lösungen (nicht Stammlösungen!) in der Petrischale durchgeführt.

4.1 Simulation (Aufgabe 6)

Hierbei sollen Autokatalyse und chemische Oszillation am PC simuliert werden. Dies geschieht über Eingabe der Ausgangskonzentrationen der Edukte als Startparameter und der darauf folgenden numerischen Integration der für die einzelnen Reaktionen relevanten Differentialgleichungen unter Berücksichtigung aller Reaktanden und der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für die beteiligten Reaktionen. Das Programm soll den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen simulieren, und als Kurvenverlauf darstellen.

In der Simulation wird das GEAR-Verfahren zur numerischen Integration verwendet. Integriert sind jeweils schon die Reaktionsgleichungen und die Geschwindigkeitsgesetze. Ihre numerische Lösung liefert die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen der einzelnen Komponenten. Als variable Parameter sind die Ausgangskonzentrationen der Reaktanden Ru^{2+} , BrMA und HBrO_2 gegeben. Da die Simulation gewisse Vereinfachungen der komplexen Oszillationsreaktion beinhaltet, können diese Konzentrationen nur in bestimmten Bereichen gewählt werden. Es sollen 3 verschiedene Simulationsreihen durchgeführt werden:

- Variieren sie Ru_{2+} bei konstantem $[\text{BrMA}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{HBrO}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- Variieren sie $[\text{HBrO}_2]$ bei konstantem $[\text{BrMA}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Ru}_{2+}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$
- Variieren sie BrMA bei konstantem $[\text{HBrO}_2] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ und $[\text{Ru}_{2+}] = 0,001 \text{ mol L}^{-1}$

4.2 Spektrometerbedienung

Die Bedienung des Spektrometers und insbesondere des Messprogramms ist nicht ganz intuitiv, daher eine kurze Übersicht:

- Messprogramm Kinetika starten, Ordnername (Gruppenname) und Dateiname (Experiment) angeben. Kalibrierung mit leerer Küvette, am Gerät 100 % einstellen und starten.
- Das Programm muss leider nach jeder Messung neu gestartet werden, da es sonst während der zweiten Messung sehr wahrscheinlich einfriert. Daher immer den gleichen Ordner, aber unterschiedliche Dateinamen angeben.
- Der Off/On Button startet/beendet die Messung.
- Nach jeder Messung die Küvette mit H_2SO_4 ausspülen (! Fehlerdiskussion). Ebenso sind die verschiedenen Fehler bei der Durchführung zu beachten und zu erwähnen.
- Nach einer Messung das Programm schließen und wieder neu starten und neu mit der leeren Küvette kalibrieren.

5 Literatur

- Y. Gao, H.D. Försterling, Oscillations in the Bromomalonic acid/Bromate System Catalyzed by $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$, J. Phys. Chem., **1995**, 99, 8638
- Y. Gao, H.D. Försterling, Z. Noszticzius, B. Meyer, HPLC Studies on the Organic Subset of the Oscillatory BZ Reaction. 1. Products of the CCe^{4+} -Malonic Acid Reaction, J. Phys. Chem., **1994**, 98, 8377
- A. Sirimungkala, H.D. Försterling, Z. Noszticzius, HPLC Studies on the Organic Subset of the Oscillatory BZ Reaction. 2. Two Different Types of Malonyl Radicals in the CCe^{4+} -Malonic Acid Reaction, J. Phys. Chem., **1996**, 100, 3051
- J. Oslonovitch, H.D. Försterling, M. Wittman, Z. Noszticzius, HPLC
- Studies on the Organic Subset of the Oscillatory BZ Reaction. 3. Products of the CCe^{4+} -Bromomalonic Acid Reaction, J. Phys. Chem., **1998**, 102, 922
- A. Sirimungkala, H.D. Försterling, V. Dlask, R.J. Field, Bromination Reactions Important in the Mechanism of the BZ-System, J. Phys. Chem., **1999**, 103, 1038
- H. Kuhn, H.D. Försterling, Principles of Physical Chemistry, John Wiley, Chichester **1999**, Kapitel 21
- L. Hegedus, M. Wittman, Z. Noszticzius, S. Yan, A. Sirimungkala, H.D. Försterling, R.J. Field, HPLC Analysis of complete BZ-Systems. Evolution of the Chemical composition in Cerium and Ferriin Catalysed Batch Oscillators: Experiments and Model Calculations, Faraday Discuss., **2002**, 120, 21