

ISSN 0073-8417

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN

SEKTION

BIOLOGIE

SERIE 16 · NUMMER 13 · 1983

FILM C 1495

**Die Briggs-Rauscher-Reaktion
als Modell einer chemischen Uhr**



INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM · GÖTTINGEN

Angaben zum Film:

Tonfilm (Komm., deutsch oder engl.), 16 mm, farbig, 45 m, 4 min (24 B/s). Hergestellt 1980, veröffentlicht 1983.

Der Film ist für die Verwendung im Hochschulunterricht bestimmt. Veröffentlichung aus dem Institut für Landespflege und Botanik der Technischen Universität München, Prof. Dr. B. HOCK, Dr. A. BOLZE, und dem Institut für den Wissenschaftlichen Film, Göttingen, Dr. T. HARD; Kamera und Schnitt: H. WITTMANN.

Zitierform:

HOCK, B., A. BOLZE und INST. WISS. FILM: Die Briggs-Rauscher-Reaktion als Modell einer chemischen Uhr. Film C 1495 des IWF, Göttingen 1983. Publikation von B. HOCK, Publ. Wiss. Film., Sekt. Biol., Ser. 16, Nr. 13/C 1495 (1983), 9 S.

Anschrift des Verfassers der Publikation:

Prof. Dr. B. HOCK, Techn. Universität München, Lehrstuhl für Botanik, D-8050 Freising-Weihenstephan.

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN

Sektion BIOLOGIE

Sektion PSYCHOLOGIE · PÄDAGOGIK

Sektion ETHNOLOGIE

Sektion TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN

Sektion MEDIZIN

NATURWISSENSCHAFTEN

Sektion GESCHICHTE · PUBLIZISTIK

Herausgeber: H.-K. GALLE · Schriftleitung: E. BETZ

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN sind die schriftliche Ergänzung zu den Filmen des Instituts für den Wissenschaftlichen Film und der Encyclopaedia Cinematographica. Sie enthalten jeweils eine Einführung in das im Film behandelte Thema und die Begleitumstände des Films sowie eine genaue Beschreibung des Filminhalts. Film und Publikation zusammen stellen die wissenschaftliche Veröffentlichung dar.

PUBLIKATIONEN ZU WISSENSCHAFTLICHEN FILMEN werden in deutscher, englischer oder französischer Sprache herausgegeben. Sie erscheinen als Einzelhefte, die in den fachlichen Sektionen zu Serien zusammengefaßt und im Abonnement bezogen werden können. Jede Serie besteht aus mehreren Lieferungen.

Bestellungen und Anfragen an: Institut für den Wissenschaftlichen Film
Nonnenstieg 72 · D-3400 Göttingen
Tel. (05 51) 20 22 02

FILME FÜR FORSCHUNG UND HOCHSCHULUNTERRICHT

BERTOLD HOCK, ALFRED BOLZE, München, und INSTITUT FÜR DEN WISSENSCHAFTLICHEN FILM, Göttingen:

FILM C 1495

Die Briggs-Rauscher-Reaktion als Modell einer chemischen Uhr

Verfasser der Publikation: BERTOLD HOCK

Mit 1 Abbildung

Inhalt des Films:

Die Briggs-Rauscher-Reaktion als Modell einer chemischen Uhr. Als Reaktionspartner werden Wasserstoffperoxid, Kaliumiodid, Perchlorsäure, Malonsäure, Mangansulfat und Stärke in einer wässrigen Lösung vereinigt, um homogene Oszillationen in Gang zu setzen. Hierbei ist eine zyklische Farbänderung der ungefärbten Lösung über goldbraun nach tiefblau zu beobachten. Der Vorgang läuft nur so lange ab, wie sich das System weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die Beteiligung autokatalytischer Vorgänge und die Existenz von zwei verschiedenen stationären Zuständen sind weitere notwendige Voraussetzungen.

Summary of the Film:

Briggs-Rauscher Reaction as a Model of a Chemical Clock. Hydrogen peroxide, potassium iodide, perchloric acid, malonic acid, and starch are combined as reactants in an aqueous solution to start homogeneous oscillations. A cyclic colour change of the undyed solution through golden brown to deep blue is observed. The process continues only as long as the system is far away from the thermodynamic equilibrium. The participation of autocatalytic processes and the existence of two different stationary stages are further necessary conditions.

Résumé du Film:

La réaction de Briggs-Rauscher comme modèle d'horloge chimique. Le peroxyde d'hydrogène, l'iodure de potassium, l'acide perchlorique, l'acide malonique, le sulfate de manganèse et l'amidon sont les réactifs combinés en solution aqueuse, pour déclencher des oscillations "homogènes". On observe un changement cyclique de coloration de la solution incolore vers le bleu foncé, en passant par la teinte brun doré. Le processus ne se poursuit qu'autant que le système se trouve très loin de l'équilibre thermodynamique. La participation de réactions autocatalytiques et l'existence de deux états stationnaires différents sont les autres conditions nécessaires.

Allgemeine Vorbemerkungen

Von chemischen Umsetzungen erwartet man einen gleichförmigen Ablauf, kaum jedoch einen periodischen Auf- und Abbau von Zwischenprodukten. Gerade solche Reaktionen wurden jedoch in diesem Jahrhundert mehrfach beschrieben. 1921 berichtete der amerikanische Chemiker BRAY am Beispiel des Iodat-katalysierten H_2O_2 -Zerfalls über die Oszillation von Intermediärprodukten. Die Reaktion wurde später von BRAY und LIEBHAFSKY ([4], 1931) genauer studiert, ihr molekularer Mechanismus jedoch erst 1976 durch SHARMA und NOYES ([13]) aufgeklärt. Eine weitere, inzwischen sehr populäre Oszillationsreaktion ist die von dem russischen Chemiker BELOUSOV entdeckte Cer-Ionen-katalysierte Oxidation der organischen Verbindung Malonat durch Bromat in Schwefelsäure. Die Lösung oszilliert mit einer Frequenz von ca. zwei Farbumschlägen pro Minute zwischen einem gelben (Ce^{4+}) und einem farblosen Zustand (Ce^{3+}). Auf ZHABOTINSKI ([15]) gehen weitere Varianten zurück, z.B. anstelle von Cer die Verwendung des Redoxkatalysators Fe-Phenanthrolin, der im reduzierten Zustand rot und im oxidierten Zustand blau gefärbt ist.

Eine für Schul- und Vorlesungsdemonstration besonders geeignete Kombination der Ansätze von BRAY sowie BELOUSOV/ZHABOTINSKI wurde von BRIGGS und RAUSCHER ([5], 1973) von der Galileo High School in San Francisco (USA) unter dem Titel „Eine oszillierende Iod-Uhr“ vorgestellt. (vgl. Abb. 1). Mit Hilfe der einfachen Reagenzien Kalium-Iodat, H_2O_2 , Perchlorsäure, Malonsäure, Mangan (II)-Sulfat und Stärke lassen sich bei Zimmertemperatur zyklische Farbänderungen der zunächst ungefärbten Lösung über goldbraun nach tiefblau erzielen. Stärke dient hierbei als Farbindikator für die Oszillation der KI_2 -Konzentration.

Material und Methoden

Für die Briggs-Rauscher-Reaktion wurde der Ansatz von WALKER ([14]) benutzt, bei dem die ursprünglichen Konzentrationen verdreifacht sind. Sämtliche Reagenzien können z.B. von der Fa. Merck bezogen werden. Zum Pipettieren müssen Pipettierhilfen verwendet werden. Besondere Vorsicht ist beim Umgang mit H_2O_2 geboten.

Der folgende Ansatz ist für ein Gesamtvolumen von 300 ml berechnet.

Stammlösungen:

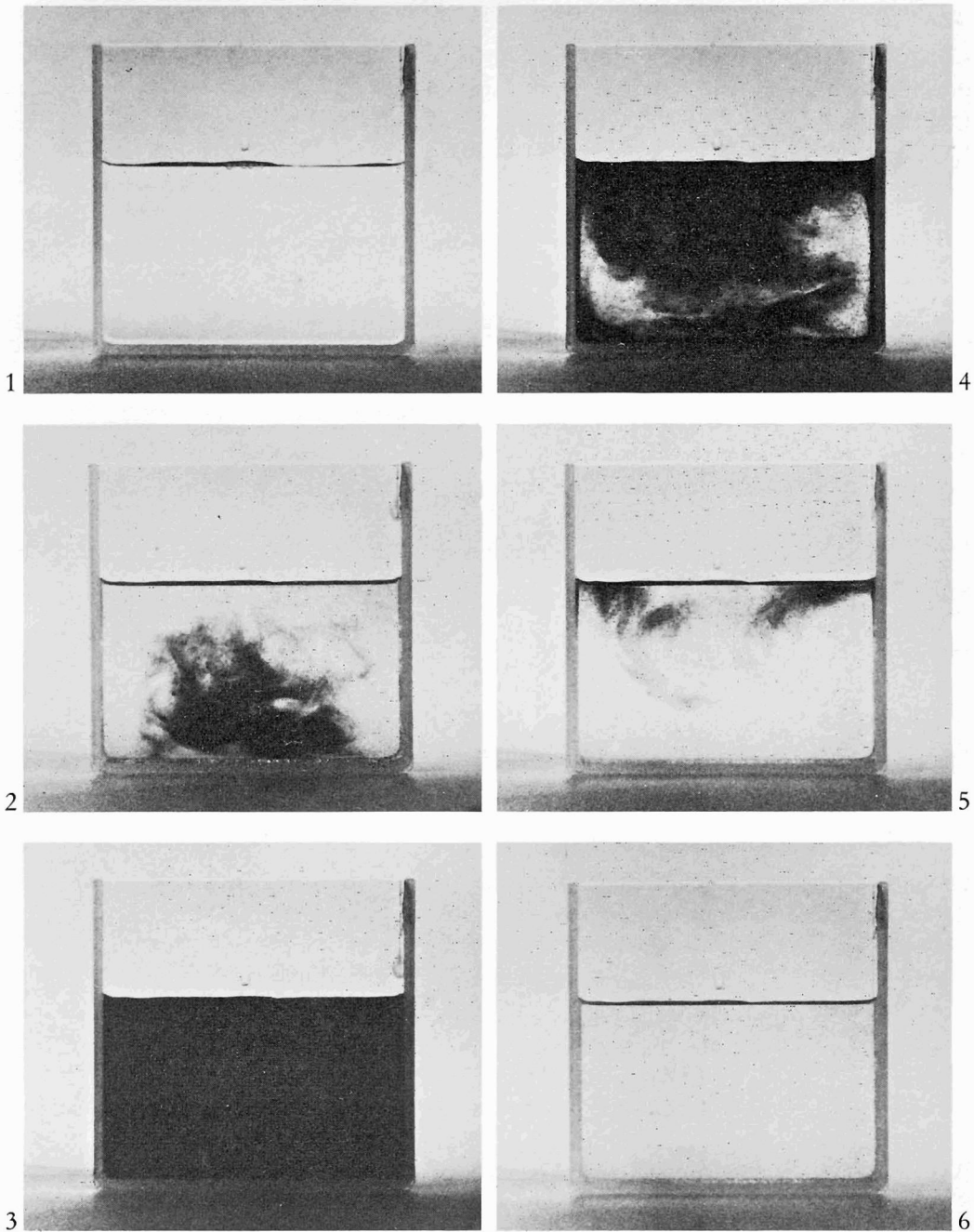
A: 60 ml H_2O
40 ml H_2O_2 (30%ig)

B: 4,3 g Kaliumiodat:
Mit ca. 80 ml H_2O durch
Erwärmung auflösen,
2,3 ml 70%ige Perchlorsäure

mit H_2O auf ein Endvolumen
von 100 ml bringen.

C: 1,5 g Malonsäure
0,34 g Mangan (II) sulfat
x 1 H_2O
0,03 g lösliche Stärke

mit H_2O auf ein Endvolumen
von 100 ml bringen.
Die Stärke läßt sich nur
durch Erwärmen lösen.



Verschiedene Phasen der Briggs-Rauscher-Reaktion. Die Aufnahmen wurden in folgenden Abständen gemacht: 1 → 2 = 26 s; 2 → 3 = 33 s; 3 → 4 = 46 s; 4 → 5 = 48 s; 5 → 6 = 53 s

Die Lösungen A und C sind im Kühlschrank haltbar, die Lösung B bei Zimmertemperatur.

Ansatz:

Von den Stammlösungen A, B und C werden in der genannten Reihenfolge gleiche Mengen in eine Glasküvette pipetiert und gemischt. Die Oszillationen setzen sofort ein, lassen jedoch nach einigen Minuten nach, wenn das Gleichgewicht erreicht ist.

Lässt man die Lösung C vorsichtig am Rand der Küvette herablaufen, so schreiten die Oszillationen wellenförmig von oben nach unten fort.

Das Experiment ist nicht für eine Projektion mit dem Diaprojektor geeignet, da intensives Licht die Oszillationen hemmt.

Erläuterungen zum Film

Wortlaut des gesprochenen Kommentars

Für die Briggs-Rauscher-Reaktion setzt man zunächst drei Lösungen an. Lösung A enthält Wasserstoffperoxid.

Hinzu kommt eine Lösung von Kaliumiodid und Perchlorsäure.

Die Lösung C enthält Malonsäure, Mangansulfat und lösliche Stärke.

Mit der Durchmischung der Lösungspartner setzt die chemische Reaktion ein. Die farblose Lösung wird goldbraun; anschließend färbt sie sich tiefblau – als Anzeichen für die Bildung eines Iod-Stärke-Komplexes.

Im Verlauf der Reaktion verschwindet die blaue Farbe, die Lösung entfärbt sich, der Zyklus beginnt von neuem.

Während der Reaktion werden einzelne Reaktionspartner verbraucht; es entstehen Gasblasen: CO_2 wird frei.

Die Konzentrationen der Reaktionspartner verändern sich periodisch.

Bei Wiederholung des Versuchs mit 8facher Zeitraffung werden die Oszillationen deutlicher.

Im Endstadium nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Schließlich bleibt die Lösung blau.

Ein dritter Versuch in 2facher Zeitraffung. Die Oszillationen beruhen auf autokatalytischen Reaktionen. Dabei ändern Zwischenverbindungen periodisch ihren Oxidationszustand. Jod wird abwechselnd gebildet und verbraucht.

Das periodische Auftreten einer Substanz – z.B. die Ausscheidung von Iod – bestimmt den Zeittakt für die Oszillation. Damit ist das Zeitmaß für eine chemische Uhr gegeben.

English Version of the Spoken Commentary

To initiate a Briggs-Rauscher reaction, first make up three solutions. Solution A contains hydrogen peroxide.

B is a solution of potassium iodate and perchloric acid.

Solution C contains malonic acid, manganese sulphate and soluble starch.

As soon as the reactants mix, the chemical reaction begins. The colourless solution turns golden brown; then it changes to deep blue – an indication of the formation of a starch-iodine complex.

In the further course of the reaction, the blue colour disappears, the solution becomes colourless, and the cycle is repeated again.

During the reaction, individual reactants are used up; bubbles of gas are produced: CO_2 is released.

The concentrations of the reactants change periodically.

When the experiment is repeated speeded up eight times, the oscillations are more clearly apparent. Towards the end, the reaction velocity decreases. Finally, the solution remains blue. The third experiment at double speed. The oscillations are due to autocatalytic reactions. The intermediate compounds produced periodically change their state of oxidation. Iodine is alternately produced and used up.

The periodical occurrence of a substance – for example, the liberation of iodine – determines the time pulse of the oscillation. This forms the time base of our chemical clock.

Erläuterungen und Diskussion

Die wichtigste Voraussetzung für das Auftreten oszillierender Reaktionen ist ein Ausgangszustand, bei dem sich das System weit entfernt vom chemischen Gleichgewicht befindet. Während sich die Konzentrationen der Substrate und der Endprodukte monoton verändern, kommt es bei den Konzentrationen von Intermediärprodukten, z.B. von KI und I_2 , zu kontinuierlichen Schwingungen, die erst aufhören, wenn das chemische Gleichgewicht erreicht ist. Insgesamt liegt ein hochkompliziertes Netzwerk von Reaktionen vor, die im Fall der Briggs-Rauscher-Reaktion nicht im Detail aufgeklärt sind, jedoch bei dem verwandten Bromat-Cer-Malonsäure-System (FIELD et al. [9]) und der Bray-Liebafsky-Reaktion (SHARMA und NOYES [13] auf molekularer Basis verstanden werden.

Für die Oszillationen des Systems bei seinem Weg zum thermodynamischen Gleichgewicht sind Rückkopplungsmechanismen erforderlich: Hierbei beeinflusst ein Reaktionsprodukt die eigene Synthesegeschwindigkeit. Es handelt sich um autokatalytische Prozesse, bei denen eine Substanz ihre eigene Bildung beschleunigt, sowie um Hemmprozesse, bei denen der entgegengesetzte Prozeß erfolgt.

Ein einfaches Reaktionsschema für periodische Abläufe wurde von LOTKA und VOLTERRA Anfang dieses Jahrhunderts auf der Basis von zwei gekoppelten autokatalytischen Reaktionen und zwei Intermediärprodukten aufgestellt; ein sehr instruktives und einfach nachzuvollziehendes Beispiel findet sich bei EIGEN und WINKLER ([7]) auf S. 110 ff. Für die Beschreibung der hier besprochenen chemischen Oszillationen ist allerdings ein komplizierteres Minimal-schema notwendig, der sog. Oregonator-Mechanismus, bei dem ein autokatalytischer Schritt und drei Intermediärprodukte (X, Y, Z) beteiligt sind, die sich nach Art einer zyklischen Katalyse ($Y \rightarrow X, X \rightarrow Z, Z \rightarrow Y$) gegenseitig produzieren (PRIGOGINE [12], p. 132).

Das Auftreten von Oszillationen ist weiterhin an die Existenz von zwei verschiedenen stationären Zuständen (Bistabilität) gekoppelt. Die Umschaltung von einem Prozeß zum anderen erfordert eine autokatalytische Synthese bestimmter Reaktionspartner.

Die Kenntnis dieser drei Minimalbedingungen für den Aufbau eines oszillierenden Systems (weiter Abstand vom chemischen Gleichgewicht, Existenz von Rückkopplungsmechanismen und Bistabilität) ermöglichte es EPSTEIN et al. ([8]), neue chemische Oszillatoren zu finden. Um die erste Bedingung zu erfüllen, wurde ein offenes System gewählt: ein gerührter Tank, dem die Substrate kontinuierlich zugeführt und aus dem die Produkte kontinuierlich

abgeführt werden. Auf diese Weise wurde auch der Ablauf der Briggs-Rauscher-Reaktion verfolgt, der unter diesen Bedingungen erst nach Erschöpfung der Reservoire beendet ist, während in dem hier gezeigten Ansatz (geschlossenes, ungerührtes System) die Einstellung des Gleichgewichts das Ende bestimmt. Die theoretische Behandlung der Briggs-Rauscher-Reaktion als offenes System erfolgte bereits durch PACAULT et al. ([11]).

Die gegenwärtig bekannten Oszillatoren lassen sich in drei Gruppen einteilen: Bromat-, Iodat- und Chlorid-Oszillatoren. Letztere wurden aufgrund theoretischer Überlegungen von EPSTEIN et al. (Zusammenfassung: [8]) zusammengestellt. Es ist anzunehmen, daß in Zukunft weitere und wahrscheinlich kompliziertere Typen folgen werden.

Die Bedeutung chemischer Oszillatoren als chemische Uhren verdient im Zusammenhang mit biologischen Phänomenen besondere Aufmerksamkeit. Rhythmische Prozesse spielen sich auf allen Komplexitätsstufen eukaryotischer Systeme ab, d.h. von der Einzelzelle über den gesamten Organismus bis hin zur Population. Bereits auf biochemischer Ebene lassen sich Oszillationen beobachten. Ein bekanntes Beispiel ist die Oszillation der NADH-Konzentration nicht nur in lebenden Hefezellen, sondern sogar in Extrakten. Hierfür sind die dynamischen Eigenschaften der Glycolyse verantwortlich (Zusammenfassung: Hess [10]). Sie hängen primär mit den periodischen Aktivitätsänderungen der 6-Phosphofruktokinase zusammen, die durch ihr Substrat ATP allosterisch gehemmt und durch ihr zweites Substrat Fructose-6-Phosphat, ihr Produkt Fructose-1,6-bisphosphat und den Effektor AMP synergistisch aktiviert wird.

Die Funktion solcher Oszillationen ist heute einsichtig und wird im Fall der Glycolyse auf molekularer Basis verstanden. BOITEUX et al. ([2]) zeigten bei den Enzymen Phosphofruktokinase und Fructose-1,6-bisphosphatase, daß ein Recycling von Substraten innerhalb eines nutzlosen Zyklus (futile cycle) zu einer unnötigen ATP-Spaltung sowie zu einer Verminderung des Netto-Flusses durch einen Zyklus führt. Dieser Vorgang kann durch das oszillierende Verhalten dieser Zyklenzyme auf der Basis von Rückkopplungsmechanismen vermieden werden.

Es besteht kaum ein Zweifel, daß auch der sog. endogenen Rhythmik (innere Uhr), die im Zusammenhang mit der biologischen Zeitmessung von größter Bedeutung ist, eine biochemische Basis zugrunde liegt. Bekannte Beispiele sind der Tag-Nacht-Rhythmus zahlreicher physiologischer Aktivitäten (einschließlich der Blattstellung vieler Pflanzen), die auf der Existenz einer inneren Uhr basieren. Wegen der sehr viel größeren Periodenlänge (ca. 24 Stunden) im Gegensatz zu den bisher angesprochen Oszillationen, die sich im Bereich von Sekunden oder Minuten abspielen, stößt eine einfache Ableitung von homogenen Oszillationsreaktionen auf Schwierigkeiten. CHAY ([6]) hat jedoch gezeigt, daß auf der Basis von Membranmodellen durchaus Schwingungen mit einer Periodenlänge im Bereich von 24 Stunden möglich sind.

Oszillationsreaktionen sind auch die Grundlage dissipativer Muster, die man im einfachsten Fall sogar in der Petrischale nachweisen kann (vgl. Film „Die Zhabotinsky-Reaktion als Modell einer Musterbildung“¹). Aufgrund von Phasenverschiebungen durch zufällige Inhomogenitäten kommt es in der zunächst homogenen Schicht zur Ausbildung von Schrittmacherzentren und zur Ausbreitung chemischer Wellen, die zu Ring- und Spiralmustern führen. Auch Varianten der Briggs-Rauscher-Reaktion sind hierfür geeignet (EPSTEIN et al. [8]).

¹Film C 1473 des IWF, Göttingen 1983.

Es ist zu vermuten, daß bei der biologischen Musterbildung und der Morphogenese von ähnlichen Grundprinzipien Gebrauch gemacht wird.

Die theoretischen Grundlagen der angesprochenen Reaktionen sind sehr anspruchsvoll. Sie erfordern eine intensive Auseinandersetzung mit energetischen Betrachtungsweisen, Reaktionskinetiken und mathematischen Zusammenhängen; sie liegen außerhalb des Rahmens, der in diesem Film gegeben ist. Da sich auf dieser Basis jedoch ein neuer Zugang zu fundamentalen Naturprozessen eröffnet, sollten in Zukunft keine Anstrengungen gescheut werden, die Grundlagen im Unterricht zu vermitteln.

Literatur

- [1] BELOUSOV, B.P.: Ref. Radiats. Med., 1958, Medgiz, Moscow, 145 (1959).
- [2] BOITEUX, A., B. HESS und E.E. SEL'KOV: Curr. Top. Cellular Regulation 17 (1980), 171.
- [3] BRAY, W.C.: J. Am. Chem. Soc. 43 (1921), 1262.
- [4] BRAY, W.C., and H.A. LIEBHAFSKY: J. Am. Chem. Soc. 53 (1931), 38.
- [5] BRIGGS, T.S., W.C. RAUSCHER: J. Chem. Educ. 50 (1973), 496.
- [6] CHAY, T.R.: Proc. Natl. Acad. Sci. (USA) 78 (1981), 2204.
- [7] EIGEN, M., und R. WINKLER: Das Spiel. R. Piper & Co. Verlag, München, Zürich 1975.
- [8] EPSTEIN, I.R., K. KUSTIN, P. DE KEPPEL, and W. ORBÁN: Sci. Am. 248 (3) (1983), 96.
- [9] FIELD, R.S., E. KÖRÖS, and R.M. NOYES: J. Am. Chem. Soc. 25 (1972), 8649.
- [10] HESS, B.: Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 364 (1983), 1.
- [11] PACAULT, A., P. DE KEPPEL et P. HANUSSE: Comptes Rendus Acad. Sci. (Paris) 280 C (1975), 197.
- [12] PRIGOGINE, I.: Vom Sein zum Werden. Zeit und Komplexität in den Naturwissenschaften. R. Piper & Co. Verlag, München, Zürich 1980.
- [13] SHARMA, K.R., and R.M. NOYES: J. Am. Chem. Soc. 98 (1976), 4345.
- [14] WALKER, J.: Sci. Am. 239 (1), (1978), 120.
- [15] ZHABOTINSKI, A.M.: Dokl. Acad. Nauk SSSR 157 (1964), 392.

Abbildungsnachweis

Abb. 1: Einzelbilder aus dem Film.