

Chemische Oszillationen

Von Ulrich F. Franck^[*]

Unter konstanten Außenbedingungen können chemische Reaktionen auch rhythmisch ablaufen. Die kinetischen Mechanismen, die solche Oszillationen hervorbringen, erweisen sich als unerwartet kompliziert. Es läßt sich jedoch zeigen, daß chemische Periodizität durch bestimmte Arten von Kopplungsvorgängen zwischen simultanen Reaktionen oder Transportprozessen verursacht wird. Nach einem allgemeinen Überblick über die Chemie und Phänomenologie der wichtigsten chemischen Oszillationen werden auf der Basis der Mehrvariablenkinetik rückgekoppelter Systeme die Möglichkeiten besprochen, die zu periodischen Reaktionsabläufen führen. Autokatalyse und Autoinhibition sowie kinetische Instabilität und räumliche Ausbreitungsvorgänge spielen dabei eine wesentliche Rolle.

1. Einleitung

Wenn man normale, nicht völlig gehemmte chemische Reaktionssysteme unter konstanten Außenbedingungen sich selbst überläßt, stellt sich ein thermodynamisch definiertes Gleichgewicht ein. Sind die Systeme thermodynamisch offen, dann streben sie einen ebenfalls definierten stationären Zustand an, so wie es das Konzentrations-Zeit-Diagramm (Abb. 1 a) schematisch wiedergibt.

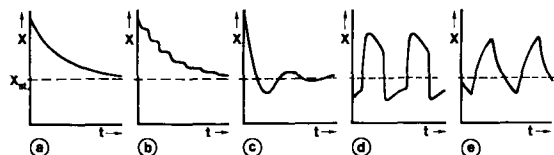


Abb. 1. Zum zeitlichen Verhalten thermodynamisch offener Systeme. X = Konzentration des Ausgangsstoffes. a) Normale, nichtperiodische Einstellung des stationären Zustandes (X_{st}); b) Einstellung des stationären Zustandes mit rhythmisch wechselnder Geschwindigkeit; c) Einstellung des stationären Zustandes mit gedämpfter Oszillation; d) Flip-Flop-Oszillation; e) Sägezahn-Oszillation.

[*] Prof. Dr. U. F. Franck
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Postfach der TH, D-5100 Aachen

Chemiker, Verfahrenstechniker und Biologen kennen jedoch aus ihrer experimentellen Praxis viele Beispiele dafür, daß chemische Systeme im zeitlichen Verhalten von dieser Norm wesentlich abweichen können (vgl. Abb. 1 b und 1 e). Eine der interessantesten dieser Abweichungen ist die Fähigkeit einiger chemischer und physikalisch-chemischer Systeme, spontan oszillatorisch zu reagieren (Abb. 1 d und 1 e).

Obwohl man die Erscheinung der Rhythmizität chemischer, insbesondere elektrochemischer Reaktionen seit langem kennt, ist sie erst in den letzten 20 Jahren Gegenstand intensiver experimenteller und theoretischer Forschung geworden. In neuerer Zeit sind mehrere kompetente Übersichtsarbeiten über dieses Gebiet erschienen (siehe z. B. ^[1-4]). Im vorliegenden Aufsatz wird aufgrund neuer Erkenntnisse und Gesichtspunkte gezeigt werden, daß die Kinetik oszillatorischer chemischer Reaktionen, trotz unerwarteter Kompliziertheit ihrer Mechanismen, sich letzten Endes wahrscheinlich auf wenige kinetische Prinzipien zurückführen läßt und weitgehend der Kinetik bekannter mechanischer und elektrischer Systeme analog ist.

Im engen kinetischen Zusammenhang mit der chemischen Rhythmizität stehen andere „anomale“ nichtperiodische Verhaltensweisen, von denen einige in Abbildung 2 aufgezeichnet sind. Sie treten in der Regel bei oszillationsfähigen Systemen

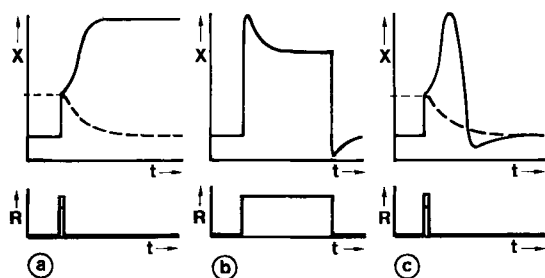


Abb. 2. Nichtperiodische Verhaltensweisen von Systemen mit kinetischer Kopplung. a) Auslösbare Bistabilität; b) „Overshoot“-Verhalten; c) auslösbare Impulsbildung. R ist ein Reiz, der vorübergehend von außen auf das System einwirkt (siehe dazu Abb. 21). Die gestrichelten Linien bedeuten das unter-schwellige Verhalten.

auf, wenn diese geringfügig verändert werden. Nicht mehr schwingende Systeme besitzen meistens noch Bistabilität, d. h. sie können in zwei stabilen Reaktionszuständen existieren, deren gegenseitige Umwandlung durch Störungen von außen („Reize“) auslösbar ist (Abb. 2a). Für die Beurteilung der Oszillationskinetik ist das Studium der nichtperiodischen Verhaltensweisen sehr wertvoll. Sie zeigen außerdem die nahe Verwandtschaft zu den erregungsphysiologischen Vorgängen der Nerven- und Muskelzellen, die bekanntlich selbst oszillatorisch reagieren können.

Die hier angedeuteten Phänomene entstehen durch kinetische Vorgänge, die den „normalen“ Systemen fehlen. Wie in Abschnitt 3.3 noch eingehend erläutert wird, sind es vor allem kinetische Kopplungen, die zwischen den wirksamen Reaktionen der oszillatorischen Systeme bestehen und verschiedene Formen „chemischer Rückkopplung“ („feedback“) hervorbringen. Wie bei mechanischen und elektrischen Systemen ist offenbar auch bei chemischen Systemen die Entstehung von Oszillationen die Folge von Rückkopplungsprozessen. Es wird deshalb vor allem zu untersuchen sein, wie chemische Rückkopplung überhaupt zustandekommen kann und wie sie beschaffen sein muß, damit sich Oszillationen bilden können.

Zur Zeit werden in vielen Laboratorien chemische Oszillationen in homogenen Systemen studiert. Trotz des fast unübersehbaren detaillierten Tatsachenmaterials und intensiver Bemühungen konnte bisher noch keine chemische Oszillation spekulationsfrei völlig aufgeklärt werden. Die Gründe hierfür sind folgende:

Periodische chemische Reaktionen treten nur in stark gekoppelten Mehrvariablensystemen auf. Diese sind bezüglich der treibenden Kräfte und der getriebenen Flüsse und Reaktionen extrem nichtlinear.

Die Oszillationen betreffen Zustandsänderungen fern vom Gleichgewicht, auf die die klassischen Theorien der Thermodynamik der Gleichgewichtszustände und der gleichgewichtsnahen Nichtgleichgewichtszustände nicht mehr ohne weiteres anwendbar sind.

Oszillatorische chemische Systeme enthalten instabile Zustände, die die spontane, rhythmisch auftretende räumliche Ausbreitung von Zustandsänderungen bewirken, so daß dann keine homogenen Systeme im thermodynamischen Sinne mehr vorliegen.

Mit diesen kinetischen Besonderheiten und Schwierigkeiten wird sich Abschnitt 3 im einzelnen befassen. Zuvor sollen die wichtigsten chemischen und physikalisch-chemischen Oszillationen und ihre spezielle Phänomenologie besprochen werden.

2. Zur Phänomenologie chemischer und physikalisch-chemischer Oszillationen

Das Erscheinungsbild der an den verschiedenartigsten Systemen registrierten Oszillationen ist überraschend einheitlich. Die Oszillogramme bestehen entweder aus mehr oder weniger scharf ausgeprägten periodischen Übergängen zwischen zwei quasistationären Zuständen, oder sie haben sägezahnartige Gestalt (Abb. 1d und 1e). Die chemischen Oszillationen sind deshalb mehr zu den nichtlinearen Kippschwingungen als zu den harmonischen Schwingungen zu rechnen. Den gelegentlich registrierten sinusförmigen Oszillogrammen liegen keineswegs besonders einfache, lineare Vorgänge zugrunde.

In offenen, gleichmäßig von Reaktanden durchströmten Systemen können die Oszillationen beliebig lange aufrecht erhalten werden. In geschlossenen Systemen, in denen sie meist zuerst beobachtet wurden, treten sie nur zeitlich begrenzt, hinreichend weit von der Gleichgewichtseinstellung auf.

2.1. Chemische Oszillationen in homogenen Systemen

2.1.1. Rein chemische Oszillationen in homogenen Lösungen

Gegenwärtig interessiert diese Klasse von chemischen oszillatorischen Reaktionen sowohl Experimentatoren als auch Theoretiker am stärksten. Ursprünglich bestand die Auffassung, daß in homogenen Lösungen keine Oszillationen möglich sind. Die niemals bewiesene Annahme, daß periodisches Verhalten immer das Vorhandensein einer heterogenen Struktur erfordert, beruhte offenbar auf der Überzeugung, daß die Steuerung des periodischen Reaktionswechsels nur das Resultat der Wirkung wechselnder Grenzflächenzustände sein konnte, wie man sie bei der heterogenen Katalyse kennt.

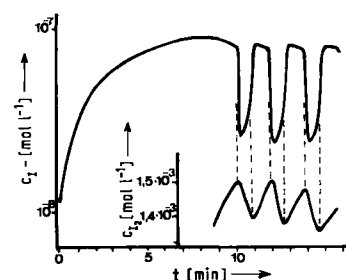
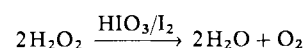


Abb. 3. Die Braysche Oszillation: Zersetzung von Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Iodat und Iod. Obere Kurve: Iodidkonzentration, untere Kurve: Iodkonzentration (nach [11]).

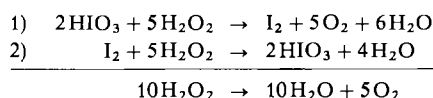
Als Bray^[5,6] 1920 beobachtete, daß die Wasserstoffperoxid-zersetzung in Gegenwart von Iodsäure und Iod periodisch abläuft (Abb. 3), suchte man intensiv nach den für die Oszillationen verantwortlichen Grenzflächenstrukturen, die man in mikroskopischen Sauerstoffbläschen^[7,8] oder auch in Staupartikeln^[9] zu finden glaubte. Inzwischen weiß man, nachdem weitere „homogene“, periodisch reagierende chemische Systeme gefunden wurden, daß für das Zustandekommen von Oszillationen strukturelle Heterogenität nicht erforderlich ist.

Die Braysche Reaktion verläuft nach der einfachen Bilanzgleichung



Iodsäure und Iod sind also echte Katalysatoren.

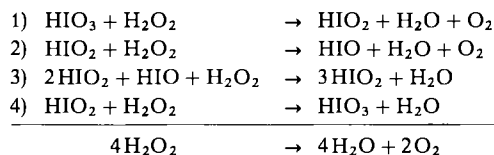
Die übliche Formulierung von zwei Teilbilanzgleichungen



wobei H_2O_2 die Iodsäure reduziert und das Iod oxidiert, beschreibt die tatsächlichen Reaktionen nur unvollkommen oder sogar unrichtig. Die experimentellen Befunde zeigen nämlich, daß die Sauerstoffentwicklung nicht stöchiometrisch mit dem optisch beobachtbaren Iodumsatz erfolgt und daß der Sauerstoff als Produkt der Iodreaktion (2) und nicht der Iodsäurereaktion (1) während der Oszillationen auftritt^[2].

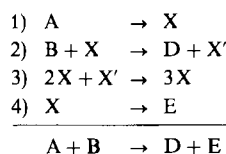
Degn^[10] deutet diese experimentellen Befunde dadurch, daß vermutlich eine intermediäre Verzweigungsreaktion höherer Reaktionsordnung eines radikalischen Zwischenproduktes maßgeblich beteiligt ist. Dies würde die nichtstöchiometrische Beziehung zwischen Iod- und O_2 -Entwicklung und auch die vermutete autokatalytische Natur einer Teilreaktion verständlich machen.

Von *Matsuzaki*, *Nakajima* und *Liebhafsky*^[11] wurde ein anderer Mechanismus vorgeschlagen, der vier essentielle Reaktionsschritte enthält:



Hierbei ist Schritt 3) autokatalytisch.

Diese Reaktionsfolge entspricht einem von *Prigogine*, *Nicolis* und *Lefever*^[12, 13] vorgeschlagenen mathematischen Modell für oszillationsfähige Systeme, das unter der Bezeichnung „Brüsselator“ bekannt geworden ist. Dieses Modell (vgl. Abschnitt 3.2) besteht aus den folgenden vier Teilschritten:



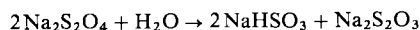
Im Falle der Brayschen Reaktion entsprächen A und E: HIO_3 ; X: HIO_2 ; X': HIO ; B: H_2O_2 und D: O_2 , mit der Gesamtbilanz, wegen $\text{A} = \text{E}$:



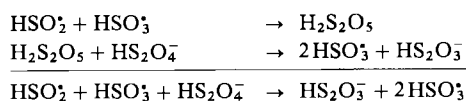
Der autokatalytische Schritt 3) des Brüsselators und des Reaktionsmodells der Brayschen Reaktion ist trimolekular. Dies ist der problematischste Schritt dieser Modelle, da trimolekulare Reaktionen außerordentlich unwahrscheinlich sind, besonders in einem Reaktionsgemisch wie dem des Brayschen Systems, für das 16 Reaktionen mit 11 Reaktanden in Betracht zu ziehen sind^[11], und in dem zwei bimolekulare Konkurrenzreaktionen (2 und 4) ablaufen.

1951 fand *Lynn*^[14, 15] ein weiteres homogenes System mit Konzentrationsoszillationen: die thermische Zersetzung des Natriumdithionits.

Natriumdithionit zerfällt in gepufferter wäßriger Lösung ($\text{pH} \approx 4$) oberhalb 50°C nach der Bilanzgleichung:



Die experimentellen Befunde weisen auf einen autokatalytischen Reaktionsschritt hin, den *Mason* und *Depoy*^[16] in der folgenden zweistufigen Radikalreaktion vermuten:

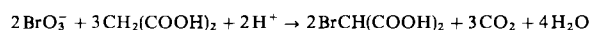


HSO_3^\cdot absorbiert nach *Wayman* und *Lem*^[17] ein Elektron unter Bildung des Reaktionsproduktes HSO_3^- .

Das Interesse für chemische Oszillationen wurde vor allem durch die Entdeckung einer außerordentlich eindrucksvoll verlaufenden und gut reproduzierbaren periodischen Reaktion durch *Belousov*^[18] (1958) geweckt. Beim Versuch, Citronensäure mit Bromat in Gegenwart von Ce^{4+} zu oxidieren, beobachtete er, daß die gelbe Farbe des Ce^{4+} -Ions in dem homogenen Reaktionsgemisch in gleichbleibendem Rhythmus verschwand und wieder auftrat.

Besonders *Zhabotinskii*^[19, 20] erkannte die Bedeutung dieser Reaktion für das Verständnis chemischer und biologischer periodischer Vorgänge. Er zeigte u. a., daß die Reaktanden modifiziert und dadurch die Oszillationsfähigkeit der Reaktion wesentlich verbessert werden konnte. So kann die Citronensäure vorteilhaft durch andere bromierbare organische Verbindungen, insbesondere durch Malonsäure, ersetzt werden. *Zhabotinskii* erkannte auch, daß das Ce^{4+} -Ion als Elektronenüberträger fungiert und durch Redoxsysteme mit entsprechend hohem positivem Redoxpotential ersetzbar ist. Die Reaktanden der zur Zeit am meisten untersuchten „Belousov-Zhabotinskii-Reaktion“ sind eine Lösung von Malonsäure, Kaliumbromat und Cer(IV)-sulfat in 3 N Schwefelsäure. Nach einer Induktionsperiode von etwa 10 min setzen die außerordentlich regelmäßigen Oszillationen mit einer Frequenz von etwa zwei Perioden pro Minute (bei Raumtemperatur) ein. In geschlossenem System halten sie etwa 15 bis 30 min an, in offenen, durchströmten Systemen können sie zeitlich unbegrenzt in Gang gehalten werden.

Tabelle 1. Modifizierungen der Belousov-Zhabotinskii-Reaktion. Gesamtprozeß beim am besten untersuchten Typ:

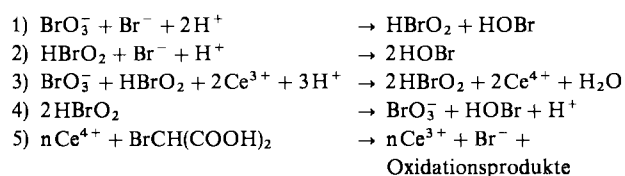


| Reduktionsmittel | Oxidationsmittel | Elektronenüberträger | Säuremilieu |
|---------------------|-------------------------------------|---|-------------------------|
| Malonsäure | KBrO_3 | $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ | H_2SO_4 |
| Brommalonsäure | $\text{KIO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ | HClO_4 |
| Citronensäure | | Ferriin/Ferriin [a] | |
| Äpfelsäure | | $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ [a] | |
| Gallussäure | | $\text{Ru}(\text{phen})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$ [a] | |
| Aceton | | | |
| Acetondicarbonsäure | | | |
| 2,4-Pentandion | | | |
| 2,5-Hexandion | | | |

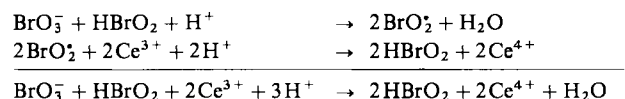
[a] Ferriin = $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$; Ferriin = $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$; bpy = 2,2'-Bipyridin; phen = 1,10-Phenanthrolin.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Komponenten der Belousov-Zhabotinskii-Reaktion. Als organische bromierbare Komponente kommen Verbindungen infrage, die in Nachbarschaft einer Carbonylgruppe ein Kohlenstoffatom mit durch Brom leicht substituierbarem Wasserstoff besitzen. Das Redoxpotential des Elektronenüberträgers muß größer als 0.9 V^[21] sein, und das Reaktionsmilieu muß eine starke Säure enthalten. Außerdem ist die Bromierung durch eine Iodierung mit Iodat/Wasserstoffperoxid ersetzbar^[22]. Die Aufklärung der Belousov-Zhabotinskii-Reaktion ist noch nicht abgeschlossen^[19–21, 23–29].

Zur Zeit werden etwa zehn Reaktionen mit zwölf Reaktanten in die Diskussion einbezogen. Von den zehn Reaktionsschritten werden sechs als essentielle Teilreaktionen betrachtet, von denen wiederum zwei zu einem autokatalytischen Prozeß zusammengefaßt werden. So bleiben die folgenden fünf Reaktionen, die für die Oszillationen im engeren Sinne als verantwortlich angesehen werden:



Reaktion 3) ist eine stöchiometrische autokatalytische Reaktion bezüglich HBrO₂. Es wird angenommen, daß sie in zwei Schritten über das Radikal BrO₂• abläuft.



Unter der Annahme, daß die Protonierungsvorgänge extrem schnell verlaufen, sind alle Teilschritte der hier angegebenen Reaktionen von zweiter Ordnung.

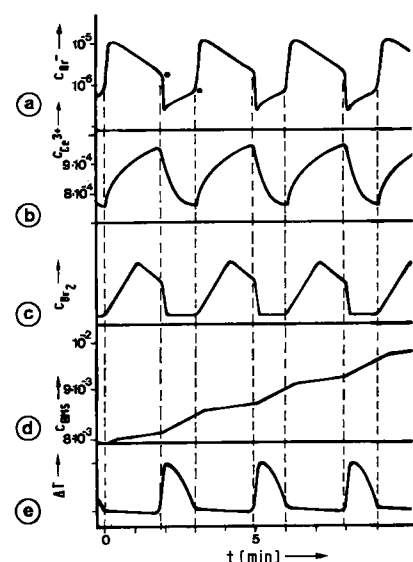


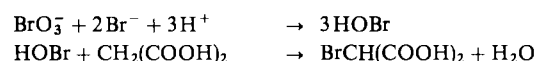
Abb. 4. Die Belousov-Zhabotinskii-Oszillation: Bromierung von Malonsäure mit Bromat in Gegenwart von Ce⁴⁺. a) Br⁻-Konzentration [24]; b) Ce³⁺-Konzentration [79]; c) Bromkonzentration (spektroskopische Messung von W. Geiseler) [79, 81]; d) Brommalonsäure-(BMS-)Konzentration in einem geschlossenen System (nach [80]); e) Temperaturoszillation in einem Wärme-fluß-Kalorimeter (nach Messungen von W. Geiseler) [79, 81]. Die Synchronisationsmarkierung betrifft die Instabilitätspunkte der Bromidkonzentration. Die Konzentrationen sind in mol l⁻¹ angegeben.

In Abbildung 4 ist der Oszillationsvorgang bezüglich der wichtigsten, analytisch erfaßbaren Variablen (Br⁻, Ce³⁺/Ce⁴⁺, Br₂, Brommalonsäure und Temperatur) des Systems synoptisch aufgezeichnet.

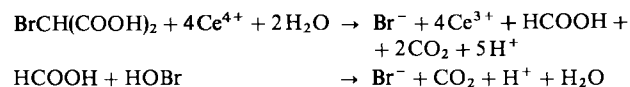
Die Oszillationen bestehen in einem kippschwingungsartigen zeitlichen Wechsel zwischen zwei Reaktionszuständen – einem, in dem Ce⁴⁺ reduziert, und einem, in dem Ce³⁺ oxidiert wird. In der reduzierenden Phase ist die Bromidkonzentration relativ hoch, in der oxidierenden extrem niedrig. Die Brommalonsäurebildung ist in der reduzierenden Phase stärker als in der oxidierenden. Entsprechendes gilt auch für die Wärmeentwicklung. Brom tritt kurzzeitig vorübergehend beim Übergang von der oxidierenden in die reduzierende Phase auf.

Noyes et al.^[30, 31] formulieren den chemischen Ablauf wie folgt: Die Malonsäurebromierung im Belousov-Zhabotinskii-Reaktionsgemisch kann im Prinzip auf zwei Wegen ablaufen, die sich gegenseitig ausschließen.

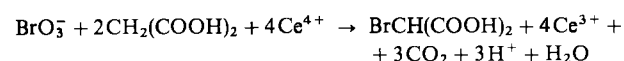
a) Reaktionsweg mit Reduktion von Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ in Gegenwart von Bromid-Ionen:



Brommalonsäure reduziert anschließend unter Zerfall in CO₂ und Bromid das vorhandene Ce⁴⁺ zu Ce³⁺:

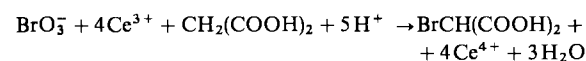


Insgesamt läuft in der reduzierenden Phase der Bilanzvorgang ab:

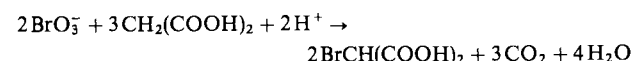


b) Reaktionsweg mit Oxidation von Ce³⁺ zu Ce⁴⁺ in Abwesenheit von Bromid-Ionen:

Das oxidierende Agens ist jetzt das Bromat, das Ce³⁺ oxidiert und selbst zu HOBr reduziert wird. Letzteres bromiert dann Malonsäure:

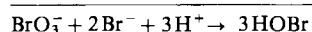
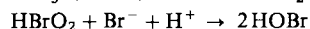
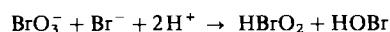


Die Reaktionswege a) und b) zusammengefaßt ergeben dann den Gesamtprozeß der Oszillationsreaktion:

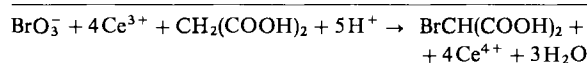
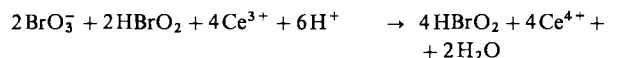


Das Vorhandensein von Br⁻ entscheidet also darüber, welcher der beiden Bromierungswege möglich ist. Jeder einzelne Reaktionsweg verläuft, so nimmt man an, über Zwischenstufen, die in den obigen Teilbilanzgleichungen nicht zum Ausdruck kommen. Nach diesen Vorstellungen spielt bromige Säure (HBrO₂) eine entscheidende Rolle.

In der reduzierenden Phase (Weg a) werden in der ersten Gleichung die folgenden Zwischenschritte angenommen:

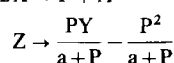
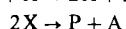
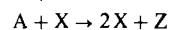
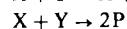
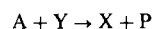


In der oxidierenden Phase (Weg b) verläuft die Reaktion über den oben erwähnten und formulierten autokatalytischen Schritt bezüglich HBrO_2 (Reaktion 3). Dieses disproportioniert zu Bromat und HOBr , das schließlich die Malonsäure bromiert:



Dies ist die Gleichung des Reaktionsweges b).

Viele experimentelle Befunde sprechen dafür, daß die hier referierten Formulierungen die Teilschritte im wesentlichen richtig beschreiben. Es bleiben jedoch noch einige Fragen offen, insbesondere über das eigentliche Zustandekommen der Oszillationen. Ein aus dem oben gegebenen Formalismus hergeleitetes System von vier simultanen Differentialgleichungen, das als „Oregonator“^[125] in Analogie zum „Brüsselator“ bezeichnet wird und auch oszillatorische Lösungen besitzt, hat folgende Form:



$\text{A} = \text{BrO}_3^-$; $\text{X} = \text{HBrO}_2$; $\text{Y} = \text{Br}^-$; $\text{Z} = 2\text{Ce}^{4+}$; $\text{P} = \text{Brommalonsäure}$. Für eingehendere Diskussionen der sich daraus ergebenden Differentialgleichungen sei auf die Spezialliteratur verwiesen^[18–33].

2.1.2. Thermochemische Oszillationen bei Gasreaktionen

Periodische Reaktionsabläufe werden auch bei einigen Gasreaktionen beobachtet. Abbildung 5 zeigt ein typisches Bei-

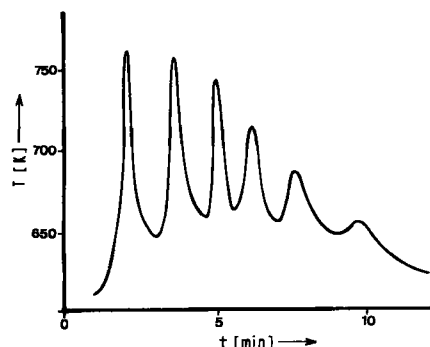


Abb. 5. Temperaturoszillation bei der thermochemischen Oxidation von Propan in Sauerstoff (C_3H_8 : 50 Mol-%, P : 75 kNm⁻²) (nach [37]).

spiel. Wie bei den periodischen Reaktionen in Lösungen spielen auch hier Grenzflächenstrukturen keine Rolle.

Bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen in Mischungen mit Sauerstoff treten bei relativ niedrigen Temperaturen ($\approx 400^\circ\text{C}$) „kalte Flammen“ auf^[34–38]. Diese Art von Verbrennung verläuft häufig unter rhythmischer Ausstrahlung eines fahlblauen Lichtes und periodischer Wärmeentwicklung.

Oszillationen werden auch bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff^[39] sowie von Kohlenmonoxid^[40–42] in Sauerstoff beobachtet. Möglicherweise gehören die von Rayleigh^[43, 44] beschriebenen Oszillationen von Phosphordampf in Kontakt mit Sauerstoff in diese Klasse von periodischen chemischen Reaktionen.

Thermochemische Oszillationen sind in ihrer Kinetik noch wenig verstanden. Man weiß jedoch, daß auch hier autokatalytische Vorgänge und chemische Rückkopplungen eine wesentliche Rolle spielen. Bei Gasreaktionen ist Autokatalyse in Form von Verzweigungskettenreaktionen häufig gegeben, die sowohl bei der Bildung als auch bei der Zersetzung von Zwischenprodukten auftreten können. Bei Gasreaktionen werden in der Regel große Temperaturbereiche durchlaufen. Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionskonstanten führt unter diesen Bedingungen zu stark nichtlinearem Verhalten und zu nichtstöchiometrischer Kopplung zwischen allen beteiligten Reaktionen.

In jüngster Zeit sind vor allem zwei oszillierende thermochemische Reaktionen eingehend untersucht worden: Oszillationen kalter Flammen von Propan bei etwa 330°C (Abb. 5)^[37] und thermochemische Oszillationen von Kohlenmonoxid in Sauerstoff bei 600°C ^[41, 42]. Die Kinetik dieser Reaktionen ist offenbar sehr kompliziert. An den entscheidenden Reaktionen sind kurzlebige Radikale beteiligt, die analytisch nicht oder nur schwer erfaßt werden können. Bei der oszillatorischen CO-Verbrennung^[42] werden 18 Reaktionen mit 12 Reaktanden diskutiert, die zu acht simultanen kinetischen Differentialgleichungen zusammengefaßt werden. Es ergeben sich dabei unübersehbar viele Kopplungsmöglichkeiten sowohl auf stofflichem als auch auf thermischem Wege.

2.2. Oszillationen in heterogenen Systemen

Im folgenden sollen Systeme besprochen werden, deren oszillatorisches Verhalten strikt an Grenzflächenstrukturen gebunden ist. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn eine der oszillatorischen Variablen elektrischer Natur ist.

Die Oszillationen in elektrochemischen Systemen betreffen Zustandsänderungen, die unter Mitwirkung von Lokalströmen zwischen Bereichen verschiedener elektrochemischer Zustände vor sich gehen. Solche Lokalströme können sich in geschlossenen Stromkreisen nur an Grenzflächen bilden, wie sie an Elektroden und Ionenmembranen von vornherein gegeben sind.

Bei heterogen-katalytischen Reaktionen ist die Kenntnis der Grenzflächenstruktur erforderlich, weil hier reaktionsabhängige Grenzflächenzustände entscheidend für die Entstehung der Periodizität sind.

2.2.1. Elektrochemische Oszillationen

Periodische Elektrodenprozesse sind die am längsten bekannten chemischen Oszillationen. Bereits 1828 wurde von Fechner^[45] über solche berichtet. Um die Jahrhundertwende

hat Ostwald^[46, 47] die Spannungs- und Korrosionsoszillationen von Chrom in Salzsäure und Eisen in Salpetersäure intensiv studiert. Auf ihn geht auch die Erkenntnis zurück, daß zwischen den elektrochemischen und den electrophysiologischen Oszillationen eine unerwartete vollständige kinetische Analogie besteht^[48], die sich nicht nur auf die Oszillationen, sondern auf die gesamte Phänomenologie der Nervenregung bezieht. In den zwanziger und dreißiger Jahren hat Lillie^[49, 50] dies mit sehr eindrucksvollen Analogieexperimenten demonstriert.

Gegenstand konsequenter physikalisch-chemischer Forschung sind die chemischen Oszillationen erst ab etwa 1940 durch die grundlegenden Arbeiten von Bonhoeffer^[51–53] über das „Ostwald-Lilliesche Nervenmodell“ und über „Periodische Chemische Reaktionen“ geworden.

Wir kennen jetzt eine große Zahl von elektrochemischen Oszillationen. Die meisten werden an Elektroden beobachtet, auf denen sich anodisch oder kathodisch Deckschichten bilden. Solche Elektroden besitzen in der Regel nichtmonotone Stromspannungskurven, die dadurch entstehen, daß bei bestimmten Elektrodenpotentialen die Deckschichtbildung einsetzt oder sich die Deckschicht elektrolytisch auflöst.

Dabei ändert sich meistens abrupt die Stromstärke, und die Stromspannungskurve bekommt den für Deckschichtelektroden charakteristischen N-förmigen Verlauf^[54, 55]. Bei geeigneter Außenschaltung, d.h. bei geeigneter Lage der Widerstandsgeraden, entsteht damit die Möglichkeit zur Bistabilität, die eine der Voraussetzungen für die Entstehung von Oszillationen ist.

gezeigt, daß die Passivierung-Aktivierung einer positiven Rückkopplung und der gekoppelte Regenerationsprozeß einer negativen Rückkopplung entspricht.

Es gibt noch eine andere Art von Elektrodenoszillationen^[56], die sich im zeitlichen Verlauf und in der Frequenz von den Passivierungs-Aktivierungs-Oszillationen unterscheiden und die nur unter potentiostatischen Bedingungen auftreten.

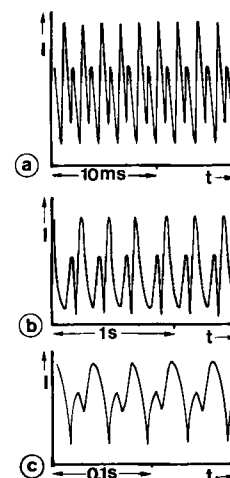


Abb. 7. Schnelle potentiostatische „Flimmer“-Oszillationen [56, 83] a) an Zink in 1 N H_2SO_4 bei $E_h = -0.29 \text{ V}$; b) an Eisen in 1 N H_2SO_4 bei $E_h = +0.3 \text{ V}$; c) an Silber in 0.7 N KCN bei $E_h = +0.53 \text{ V}$.

In der Regel sind diese Oszillationen mit Elektropolierungseffekten verbunden. Die Frequenz ist verhältnismäßig hoch;

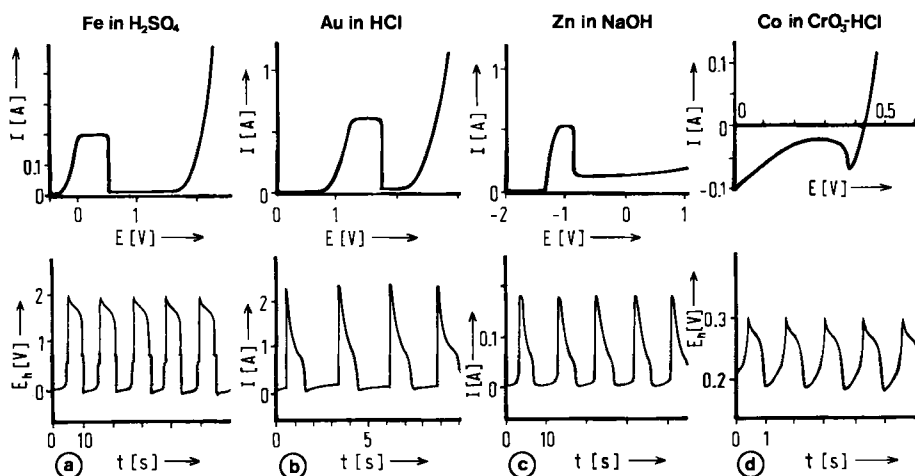


Abb. 6. Beispiele elektrochemischer Oszillationen. Obere Reihe: nichtmonotone Strom-Spannungskurven; untere Reihe: galvanostatische ($I = \text{const.}$) oder potentiostatische ($E = \text{const.}$) Oszillationen. a) Galvanostatische Spannungsozillation an Eisen in 3.16 N $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0.04 \text{ N HCl}$ [56, 54]; b) potentiostatische Stromoszillation an Gold in 4 N HCl bei $E_h = +1.75 \text{ V}$ [82, 54]; c) potentiostatische Stromoszillation an Zink in 4 N NaOH bei $E_h = -1.1 \text{ V}$ [82, 83]; d) spontane ($I = 0$) Spannungsozillation an Cobalt in 0.4 M $\text{CrO}_3 + 1 \text{ N HCl}$ [82, 84, 85].

Abbildung 6 gibt typische Beispiele solcher nichtmonotonen Stromspannungskurven und Oszillogramme an Deckschichtelektroden.

Das periodische Verhalten kommt an diesen Elektroden dadurch zustande, daß neben dem spannungsabhängigen Passivierungs-Aktivierungs-Vorgang noch ein zweiter, mit diesem gekoppelter Prozeß abläuft, der die durch Passivierung oder Aktivierung entstandene Zustandsänderung nach kurzer Zeit wieder rückgängig macht. Auf diesen Mechanismus wird in Abschnitt 3.3 noch näher eingegangen. Es wird dann auch

sie liegt etwa zwischen 80 und 4000 Hz (Abb. 7). Die Oszillationen sind mit Flimmererscheinungen verbunden, die sich mit dem Mikroskop gut beobachten lassen. Bei bestimmten Elektrodenpotentialen ist die Flimmerbewegung synchronisiert, und es treten Interferenzfarben auf, z. B. auf Zink in Schwefelsäure. Diese Oszillationen sind in ihrem Mechanismus noch nicht völlig verständlich. Es liegt nahe, hier an dynamische dissipative Strukturen zu denken, die bei bestimmten Potentialen synchronisieren, so daß sie im Außenstrom erkennbar werden.

2.2.2. Oszillationen in Membransystemen

An ionenleitenden Membranen können in analoger Weise wie an elektronenleitenden Elektroden elektrochemische Oszillationen auftreten. Bekanntlich spielen sich die electrophysiologischen Oszillationen der Nerven-, Muskel- und Sinnesorganzellen lebender Organismen an solchen Membranen ab. Von großem Interesse war in diesem Zusammenhang die Beobachtung von *Teorell*^[57, 58], daß sich bereits sehr einfach gebaute poröse Ionenaustauschermembranen unter konstanten Außenbedingungen oszillatorisch verhalten.

Der „Teorell-Membranoszillator“ ist seitdem in seiner Ionentransportkinetik sehr eingehend studiert worden. Er besteht aus einer hochporösen Ionenaustauschermembran, die zwei Kammern mit verschiedenen konzentrierten Kochsalzlösungen trennt und von einem konstanten elektrischen Strom durchflossen wird (Abb. 8a). Die essentiellen oszillatorischen Variablen sind die Membranspannung E , die vom Membranwiderstand bestimmt wird, und der hydrostatische Druck P , der sich als Folge des hydrodynamisch und elektrophoretisch getriebenen Volumenflusses V zwischen den Kammern zu beiden Seiten der Membran einstellt.

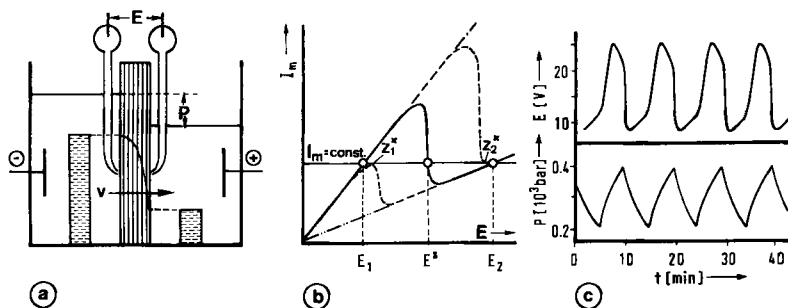


Abb. 8. Der Teorell-Membranoszillator. a) Versuchsanordnung; b) Stromspannungskurve [59]; c) Spannungs- und Druckoszillationen [58, 59].

In Abbildung 8c sind die am Teorell-Oszillator auftretenden Spannungs- und Druckoszillationen wiedergegeben. Die Membran kann aus unglasiertem Porzellan, porösem Glasintermaterial, porösem Kunststoff oder gepreßten Pulvern aus Quarz, Metalloxiden oder organisch-chemischem Ionenaustauschermaterial bestehen.

Die Oszillationen treten auf, wenn das Vorzeichen der Festionenladung, die Richtungen des elektrischen Stromes und des Konzentrationsgefälles der Salzlösungen geeignet kombiniert werden^[59, 60]. Unter solchen Bedingungen hat die Membran eine nichtmonotone Stromspannungskurve (Abb. 8b), die dadurch zustande kommt, daß sich bei einer bestimmten Membranspannung die Flußrichtung der Salzlösung umkehrt und der Membranwiderstand sprunghaft auf den Wert übergeht, der der veränderten einfließenden Salzlösung entspricht.

In Abbildung 8b schneidet die Widerstandsgerade $I_m = \text{const.}$ die nichtmonotone Membrankennlinie dreimal, so daß drei stationäre Zustände entstehen, von denen der mittlere instabil und die beiden äußeren stabil sind. Durch den von Druck (P) und Spannung (E) antagonistisch getriebenen Volumenfluß verschiebt sich die kritische Flußumkehrspannung E^* im Maße, wie sich der hydrostatische Druck mit dem Volumenfluß ändert. In den in Abbildung 8b angegebenen Grenzlagen wird das System instabil, der Volumenfluß kehrt sich um, und die Spannung springt auf den anderen Ast der

Membrankennlinie. In dieser Weise pendelt der Zustand des Systems periodisch zwischen den beiden Instabilitätspunkten Z_1^* und Z_2^* . Die Oszillationen stellen also spontane wechselseitige Auslösungen von Zustandsumwandlungen der Membran dar, die durch den hydrostatischen Druck getriggert werden, der seinerseits vom jeweiligen Membranzustand abhängt. Der Teorell-Membranoszillator zeigt sehr anschaulich, wie Instabilität und kinetische Kopplung zur Oszillation führen. Die Bildung der nichtmonotonen Kennlinie ist die Folge einer positiven Rückkopplung, während der hydrostatische Druck eine negative Rückkopplung bewirkt.

In chemischer und struktureller Hinsicht kommen der oszillatorischen Nervenmembran zwei andere künstliche erregbare Membransysteme noch wesentlich näher. Es sind dies die von *Müller und Rudin*^[61] (Abb. 9a) entwickelten, Antibiotica enthaltenden bimolekularen Lipidmembranen und die von *Shashoua*^[62, 63] hergestellten (Abb. 9b) und untersuchten Polyelektrolytmembranen.

Beide Arten von Membranen sind oszillationsfähig und zeigen electrophysiologische Erregungsphänomene. Sie besitzen analog der Teorell-Membran nichtmonotone Stromspannungskurven. Sie sind deshalb bistabil und enthalten instabile

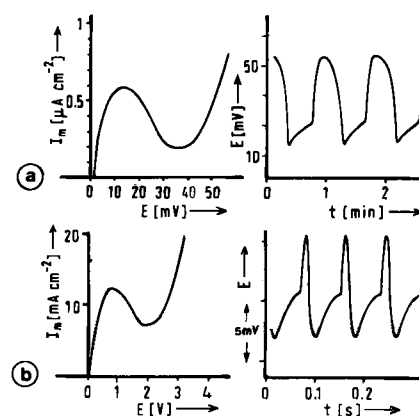


Abb. 9. Oszillationen an biochemischen Membranen. a) Müller-Rudin-Oszillator [61]; links: Stromspannungskurve, rechts: galvanostatische Spannungsozillation an einer Phosphatidylcholin-Doppelschicht-Membran, die $10^{-7} \text{ g ml}^{-1}$ Alamethicin und $10^{-5} \text{ g ml}^{-1}$ Salmin enthält. $I = 3.2 \mu A \text{ cm}^{-2}$ (nach Versuchen von G. Boheim [86]). b) Shashoua-Oszillator [62]; links: Stromspannungskurve einer Polyglutamat- Ca^{2+} -Ionenaustauschermembran; rechts: Spannungsozillation an einer Methacrylat-Acrylsäure- Ca^{2+} -Membran.

Zustände. Im Falle der Lipidmembranen wird dieses Verhalten durch einen Porenbildungsmechanismus des eingebauten Antibiotiums (z. B. Alamethicin) erzeugt. Für die Polyelektrolytmembran nimmt *Shashoua*^[62] einen dem p-n-Übergang von

Halbleitern analogen Mechanismus des Kation-Anion-Kontaktes in der Membran an.

2.2.3. Chemische Oszillationen in heterogen-katalytischen Systemen

Zu den Oszillationen in heterogenen Systemen sind auch die periodischen Reaktionen zu rechnen, die in kontaktkatalytischen Reaktoren beobachtet werden. Die Erkenntnis, daß bei exothermen Umsetzungen von Gasen an Heterogen-Katalysatoren instabile Reaktionszustände auftreten können, geht auf theoretische Untersuchungen von *Wagner*^[64], *van Heerden*^[65] und *Frank-Kamenetzki*^[66] zurück.

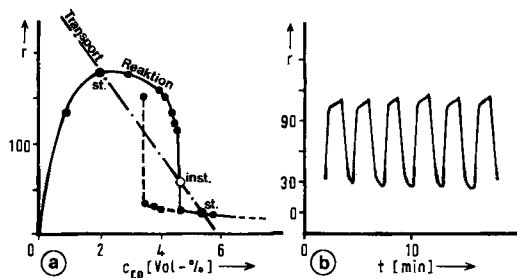


Abb. 10. Oszillation bei der Oxidation von CO mit Luft an einem Platin-Al₂O₃-Kontaktkatalysator. a) Reaktions-Transport-Charakteristik; r bedeutet die relative Reaktionsgeschwindigkeit in ppm CO₂ im Abgas; die gestrichelte Kurve deutet das Hystereseverhalten beim Rücklauf an; b) Oszillation an einem Katalysator-Einkorn; r bedeutet hier die CO₂-Konzentration in ppm (nach [67]).

Experimentell wurde vor allem das oszillatorische Verhalten der Oxidation von Kohlenmonoxid und von Wasserstoff in Luft an Platin-Aluminiumoxid-Katalysatoren untersucht^[67]. Abbildung 10 zeigt ein den Arbeiten von *Wicke et al.*^[67] entnommenes Beispiel einer solchen Oszillation bei einer heterogenen Reaktion. Analog den elektrochemischen oszillatorischen Systemen werden auch hier nichtmonotone Reaktionscharakteristiken gefunden. Es ergeben sich ein instabiler Reaktionszustand und zwei stabile stationäre Reaktionszustände.

Reaktoren dieser Art sind also auch im nichtoszillatorischen Zustand bistabil^[67, 68]; die Oszillationen sind periodische Wechsel zwischen zwei quasistabilen Reaktionszuständen. Es bestehen bei heterogen-katalytischen Reaktionen zwei Arten von Rückkopplungsmöglichkeiten: 1. durch die nichtlineare Temperaturabhängigkeit katalysierter exothermer Reaktionen, 2. durch kinetische Einwirkung der Reaktionsprodukte auf die Effektivität des Katalysators, etwa durch Beeinflussung des Bedeckungsgrades. Im ersten Fall handelt es sich um eine positive, im zweiten Fall um eine negative Rückkopplung. Beide Arten können zu Oszillationen führen.

2.3. Oszillationen in biologischen Systemen

Rhythmisch ablaufende Vorgänge sind ein Charakteristikum des Lebendigen. Im Bereich der Elektrophysiologie sind elementare oszillatorische Erscheinungen sehr früh erkannt und studiert worden, was u. a. dazu geführt hat, daß die phänomenologische Terminologie der Oszillations- und Auslösekinetik zum großen Teil der Nervenphysiologie entlehnt worden ist.

2.3.1. Elektrophysiologische Oszillationen

Die Oszillationen der Nerven-, Muskel- und Sinnesorganzellen sind periodisch ablaufende Erregungsvorgänge an Ionenmembranen (Abb. 11), die gegenüber Natrium- und Kalium-Ionen

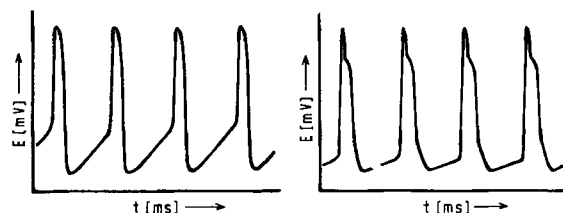


Abb. 11. Oszillationen an biologischen Membranen, a) an einer Tintenfisch-Nervenfasern [87]; b) an einer Herzmuskel-Einzelfaser [88].

nen eine spezifische, spannungsabhängige Selektivität besitzen. Diese hat zur Folge, daß die Nervenmembran wie die nichtlebenden oszillationsfähigen Ionenmembranen auch eine nichtmonotone Stromspannungskurve und damit Bistabilität und Instabilität besitzt. Die Natur der zweiten oder weiteren kinetischen Variablen ist im Falle der oszillationsfähigen biologischen Membranen noch nicht eindeutig erkannt. Möglicherweise spielen hier zweiwertige Ionen, wie das Calcium-Ion, eine entscheidende Rolle.

2.3.2. Enzymatische Oszillationen

Daß in lebenden Organismen auch nichtelektrische, rein chemische Oszillationen vorkommen, weiß man seit 1955, als *Wilson und Calvin*^[69] im Dunkelprozeß der Photosynthese solche zum ersten Mal beobachteten. Seitdem wurden auf vielen Gebieten der Biochemie oszillatorische Reaktionsabläufe festgestellt, bei der Zellatmung, beim Kohlenhydratstoffwechsel, bei der Enzymsynthese, der Mitose, der Morphogenese, der Regeneration verletzter Zellen und anderen essentiellen Lebensvorgängen. Allen diesen Oszillationen ist gemeinsam, daß sie enzymatischer Natur sind.

Bekanntlich sind enzymatische Reaktionen katalytische Vorgänge, in denen das Enzym zyklisch regeneriert wird. Diese Reaktionszyklen laufen allem Anschein nach nicht immer zeitlich stationär, sondern in rhythmischen Schüben ab. Die Ursache hierfür liegt offenbar darin, daß die Effektivität vieler Enzyme von ihren Substraten oder ihren Produkten abhängt. Dadurch sind Möglichkeiten chemischer Rückkopplung und damit die Voraussetzung zum oszillatorischen Ablauf gegeben.

1957 beobachteten *Duysens und Ames*^[70], daß die Glykolyse, das ist der anaerobe Abbau der Glucose in lebenden Zellen zu Brenztraubensäure, periodisch abläuft. Das oszillatorische

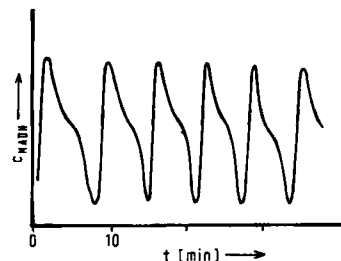


Abb. 12. Oszillation bei der Glykolyse. Die reduzierte Form des an der Glykolyse beteiligten Nicotinamiddinucleotids (NADH) besitzt eine leicht meßbare Fluoreszenz, mit der die Oszillation fluorimetrisch verfolgt werden kann (nach [89]).

Glykolyse-System kann durch Extraktion vom Zellverband getrennt und *in vitro* studiert werden^[71, 72]. Diese in homogener Phase ablaufende Oszillation hat den Vorteil, daß sie durch die Fluoreszenz des an der Reaktion beteiligten NADH verhältnismäßig leicht beobachtet werden kann (Abb. 12).

Zwar ist der Mechanismus der Oszillation bei der Glykolyse noch nicht völlig aufgeklärt, doch kennt man eine Anzahl wichtiger chemischer und kinetischer Sachverhalte dieses interessanten Vorganges.

Offenbar spielt die Phosphofructokinase, ein allosterisches Enzym, dabei eine entscheidende Rolle. Als eines seiner Substrate inhibiert ATP dieses Enzym, und die Produkte ADP und Fructose-1,6-diphosphat aktivieren es. Es ergeben sich dadurch die für die Oszillationen erforderlichen chemischen Rückkopplungen^[73].

Yamazaki, Yokota und Nakajima^[74, 75] fanden in der Peroxidase-Oxidation von NADH durch Luftsauerstoff die erste periodische Enzymreaktion, die im thermodynamisch offenen System beliebig lang in Gang gehalten werden kann.

2.4. Nichtoszillatorische Phänomene oszillationsfähiger Systeme

Die besonderen kinetischen Verhältnisse, die in oszillatorischen Systemen vorliegen und die vor allem durch Nichtlinearität der Zusammenhänge, durch kinetische Kopplung und durch Instabilität bedingt sind, führen zu typischen zeitlichen

Verhaltensweisen, wenn durch Änderung der Bedingungen keine Oszillationen mehr auftreten. Solche nichtoszillatorischen Phänomene können wichtige Hinweise auf die Natur der Teilvorgänge geben, die an der Entstehung der Oszillationen beteiligt sind.

Wie überraschend ähnlich sich oszillationsfähige Systeme in dieser Hinsicht verhalten, zeigt die in Abbildung 13 gegebene Übersicht ihrer Phänomenologie^[76, 77], eine Übersicht, die beliebig erweitert werden könnte. Sie enthält u. a. auch ein sehr einfaches elektronisches Halbleitersystem (Neurodyn-Modell), das aufgrund der gemeinsamen kinetischen Merkmale entwickelt wurde und das aus einer Tunneldiode (TD) mit nichtmonotoner Stromspannungskurve und einem NTC-Thermistor mit den Eigenschaften der gekoppelten Regeneration besteht. Mit diesem Modell^[76, 92] läßt sich bereits die gesamte Phänomenologie auslösbarer und oszillatorischer Systeme simulieren.

Nicht mehr schwingende Systeme besitzen meistens noch Bistabilität (siehe Abb. 2a). Die gegenseitige Umwandlung der beiden stabilen Reaktionszustände, die durch Störungen von außen auslösbar ist, erfolgt nach dem „Alles-oder-Nichts-Gesetz“ und hat somit Schwellencharakter. Typisch für derartige Zustandsumwandlungen ist ihre spontane Ausbreitung innerhalb des Systems, sobald an einer Stelle die Umwandlung durch einen lokalen Reiz eingetreten ist. Diese als „dekrementfreie Propagation“ bezeichnete Erscheinung kommt durch lokale Transportvorgänge („Lokalströme“) zustande, die sich

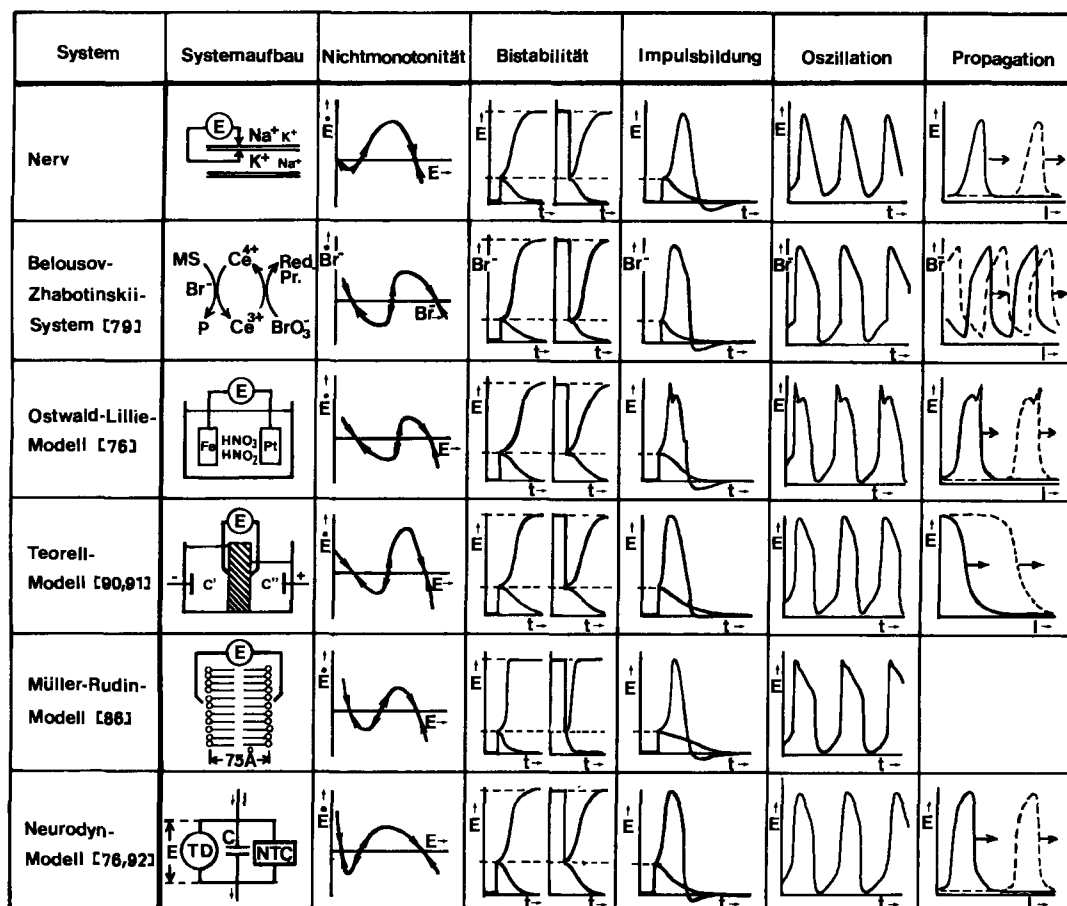


Abb. 13. Zur phänomenologischen Analogie chemischer und physikalisch-chemischer oszillatorischer Systeme. MS = Malonsäure, P = Produkt, Red. Pr. = Reduzierte Produkte, $\dot{E} = dE/dt$, $\dot{Br}^- = dBr^-/dt$. Die rechte und die linke Kurve in der Spalte „Bistabilität“ bedeuten jeweils die Auslösung vom unteren zum oberen bzw. vom oberen zum unteren stabilen stationären Zustand; die gestrichelten Linien markieren die Lagen der stationären Zustände.

an den Grenzen zwischen Bereichen verschiedener, durch die Bistabilität gegebener Reaktionszustände bilden (vgl. dazu Abb. 15).

Unter Umständen vermag das ausgelöste System in einem spontanen, mit der Auslösereaktion gekoppelten Regenerationsvorgang selbsttätig in den ursprünglichen Zustand zurückzukehren. Es kommt dann zur Erscheinung der auslösbaren Reaktionsimpulse (Beispiel: „Aktionspotentiale“ der Nerven), die sich ebenfalls spontan ausbreiten.

Nicht diskutiert werden sollen die Erscheinungen des „Overshoot“ (Abb. 2b), der Refraktarität und der Akkommodation, die Folgen der gekoppelten Regeneration sind. Diese Erscheinungen lassen sich überall nachweisen. Unter „Overshoot“ versteht man die in Abbildung 2b dargestellte zeitliche Verhaltensweise, unter Refraktarität die Schwellenerhöhung der Erregbarkeit durch überschwellige Reize und unter Akkommodation die Schwellenerhöhung durch unterschwellige Reize.

3. Zur Theorie chemischer Oszillationen

Die Phänomenologie der Oszillationssysteme zeigt, daß bestimmte thermodynamische und kinetische Voraussetzungen erfüllt sein müssen, damit periodisches Verhalten auftreten kann. Die wichtigsten seien hier noch einmal kurz zusammengefaßt:

a) Oszillatorische Vorgänge betreffen zeitliche Zustandsänderungen, die sich weit vom thermodynamischen Gleichgewicht abspielen. Sie treten als zeitlich unbegrenztes Phänomen nur in thermodynamisch offenen, d. h. stofflich durchströmten Systemen auf.

b) Es sind mehrere kinetische Variablen am periodischen Vorgang beteiligt. Aus den in den Oszillogrammen erkennbaren Phasenverschiebungen folgt, daß die Variablen nicht direkt voneinander abhängen, sondern daß sie nur kinetisch miteinander gekoppelt sind, d. h. sie sind unabhängig voneinander vorgebar, beeinflussen sich jedoch gegenseitig in ihren Änderungsgeschwindigkeiten (Reaktionsgeschwindigkeiten). Es bestehen also keine direkten Funktionen der Art $y = f(x, \dots)$, sondern nur ein Satz von simultanen kinetischen Differentialgleichungen der Art:

$$\frac{dx}{dt} = f_x(x, y, \dots)$$

$$\frac{dy}{dt} = f_y(x, y, \dots)$$

· · ·
· · ·
· · ·

c) Oszillatorische Systeme sind in ihren kinetischen Zusammenhängen nichtlinear, und sie enthalten autokatalytische und/oder autoinhibitorische Vorgänge.

3.1. Zur Mehrvariablenkinetik chemischer Oszillationen

Periodische chemische Reaktionen sind also nur auf der Basis der Mehrvariablenkinetik verstehbar, die sich nur durch Sätze von simultanen Differentialgleichungen beschreiben läßt.

Da im Prinzip bereits zwei Variablen für die Darstellung von Oszillationen genügen, soll die Mehrvariablenkinetik im

folgenden unter Beschränkung auf zwei Variablen kurz behandelt werden:

Das zu betrachtende System werde durch die beiden simultanen Differentialgleichungen bezüglich der kinetischen Variablen x und y beschrieben:

$$\frac{dx}{dt} = f_x(x, y);$$

$$\frac{dy}{dt} = f_y(x, y)$$

Durch Eliminierung der gemeinsamen Zeitvariablen t durch Quotientenbildung

$$\frac{dy}{dx} = \frac{f_y(x, y)}{f_x(x, y)}$$

erhält man einen Ausdruck, der in einem x/y -Koordinatensystem für jeden mit x und y gegebenen Zustandspunkt die Richtung des Weges beschreibt, auf dem sich dort der Zustand des Systems verändert. Man erhält also ein zeitfreies „Zustandsporträt“ (Phasenebene) des durch die kinetischen Differentialgleichungen beschriebenen Systems. Die so für jeden Punkt gegebenen Reaktionsvektoren bilden zusammenhängende Zustandsbahnen (Trajektorien), von denen man zeigen kann, daß sie sich nur in diskreten Zustandspunkten schneiden. Die besonders ausgezeichneten Trajektorienschnittpunkte sind die stationären Zustände des Systems. Sie können stabil oder instabil sein, je nachdem, ob die zeitlichen Veränderungen auf den Trajektorien in den singulären Punkt hinein oder aus ihm herausführen. In Abbildung 14 sind die Porträts der Umgebungen der in kinetischen Systemen auftretenden Arten von singulären Punkten angegeben. Sie können „Knoten“, „Strudel“ oder „Sattelpunkte“ sein. – Die Isoklinen sind die Linien im Zustandsporträt, die die Zustände verbinden, die gleiche Trajektorienrichtungen besitzen.

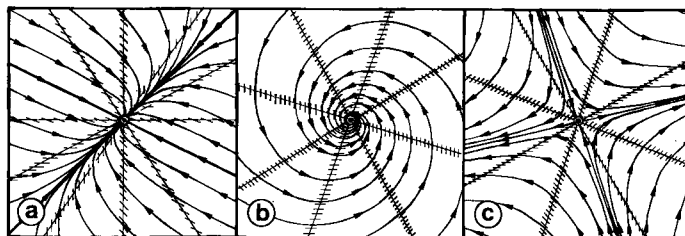


Abb. 14. Trajektorien und Isoklinen in der Umgebung singulärer Punkte (=stationärer Zustände) im zweidimensionalen Zustandsporträt. a) Stabiler Knoten; b) stabiler Strudel; c) Sattelpunkt.

Die hier besonders interessierenden Fälle von Zustandsporträts nichtlinearer gekoppelter Systeme sind in Abbildung 15 aufgezeichnet. Es sind die Fälle der Bistabilität, der Impulsauslösung und der Oszillation, die durch Variation der Koeffizienten in den beiden kinetischen Differentialgleichungen leicht ineinander überführbar sind.

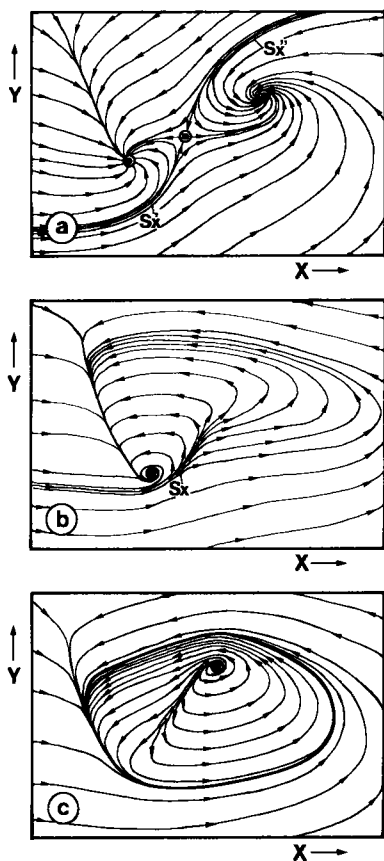


Abb. 15. Zustandsporträts gekoppelter Systeme. a) Bistabilität; b) auslösbarer Impulsbildung (Monostabilität); c) Oszillation (Astabilität). S_x = Separatrix. Die Porträts entsprechen dem Verhalten des in Abb. 13, unterste Reihe, angeführten Neurodyn-Oszillators (nach Versuchen von E. Lammle [93]).

Systeme mit Bistabilität (Abb. 15a) besitzen drei singuläre Punkte, von denen der mittlere ein Sattelpunkt und die beiden äußeren stabile Knoten oder Strudel sind.

Im Falle der auslösbarer Impulsbildung („Monostabilität“) (Abb. 15b) existiert nur ein stabiler Knoten oder Strudel und eine „Separatrix“ (S_x), die bei Reizung entscheidet, ob das System direkt (= unterschwelliger Reiz) oder über eine weit ausholende Bahn in den stabilen singulären Zustand zurückkehrt (= überschwelliger Reiz).

Im oszillatorischen Fall (Abb. 15c) entsteht ein Grenzzykel, in den alle Trajektorien, von außen wie von innen kommend, hineinmünden. Das System bewegt sich dann unaufhörlich auf dieser in sich geschlossenen Zustandsbahn, und seine Projektionen auf die x- und y-Achse ergeben die Oszillationen dieser beiden Zustandsvariablen. Sie haben, wie man leicht erkennt, eine Phasenverschiebung von ungefähr einem Viertel des Gesamtumlaufes. In simultan aufgenommenen Oszillogrammen äußert sich dies darin, daß die eine Variable die stärkste Änderung zeigt, wenn die andere in ihrem Umkehrpunkt die geringste hat, und umgekehrt. Bei chemischen Zweivariablen-Oszillationen sind also die kinetischen Verhältnisse völlig analog denen, die uns von mechanischen und elektrischen Schwingungssystemen geläufig sind.

Aus Abbildung 15c erkennt man, daß oszillatorische Systeme im Innern des Grenzzykelbereiches einen singulären Zustand enthalten, der ein instabiler Strudel ist.

Für die Beurteilung des Verhaltens von Zweivariablen-Systemen ist vor allem die Analyse der Isoklinen wichtig (Abb. 14). Wie die Trajektorien schneiden sie sich nur in den singulären

ren Punkten. Im Unterschied zu den Trajektorien, die durch Integration im allgemeinen nicht mehr in elementarer Form berechenbar sind, sind die Isoklinen in der Regel als verhältnismäßig einfache Funktionen von x und y erhältlich aus der Beziehung

$$f_y(x, y) - \sigma f_x(x, y) = 0$$

wobei $\sigma = dy/dx = \text{const.}$ die Trajektoriensteigung der betreffenden Isokline bedeutet.

Mit Hilfe der Isoklinen lassen sich die Trajektorien oder Zustandsbahnen näherungsweise in das Zustandsporträt einzeichnen und die Eigenschaften der singulären Zustände bestimmen; insbesondere kann aus der Lage und Form der Isoklinen geschlossen werden, ob ein gegebenes System von simultanen Differentialgleichungen oszillatorische Lösungen besitzt oder nicht.

3.2. Zum Problem der stöchiometrisch ablaufenden chemischen Oszillationen

Die Tatsache, daß chemische Oszillationen bisher immer nur durch Zufall gefunden und noch kein Oszillationssystem aus bekannten Reaktionen „synthetisiert“ worden ist, und daß von den bekannten Oszillationen noch keine völlig aufgeklärt werden konnte, zeigt die Schwierigkeiten, die bei der Formulierung von periodischen Reaktionen mit stöchiometrischen Reaktionsgleichungen bestehen.

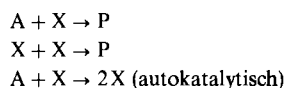
Damit erhebt sich die Frage, welche Möglichkeiten realistische stöchiometrische Reaktionen überhaupt haben, die für Oszillationsfähigkeit erkannten Voraussetzungen zu erfüllen.

Hier sollen nur Zweivariablen-Systeme betrachtet werden. Dabei bestehen zunächst folgende Einschränkungen:

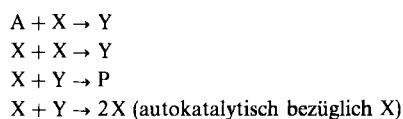
- a) Das realistische Existenzgebiet liegt ausschließlich im 1. Quadranten des x/y-Koordinatensystems, da x und y Konzentrationen sind, die keine negativen Werte annehmen können.
- b) Die Isoklinen müssen sich mindestens einmal im 1. Quadranten schneiden, damit dort mindestens ein stationärer Zustand existiert.
- c) Die chemischen Reaktionen müssen zweiter oder niedrigerer Ordnung sein, da Reaktionen höherer Ordnung unwahrscheinlich oder unrealistisch sind.

Berücksichtigt man diese Einschränkungen, so bleiben unerwartet wenig Reaktionsarten übrig, die bei der Aufstellung von stöchiometrischen Reaktionsmechanismen in Betracht gezogen werden können. Es sind nur fünf normale nichtkatalytische und zwei autokatalytische Reaktionen, die hierfür infrage kommen:

- a) ungekoppelte Reaktionen (nur eine Variable enthaltend):



- b) gekoppelte Reaktionen (beide Variablen enthaltend):



Diese sieben Gleichungstypen ergeben sieben Typen von kinetischen Termen, die in den kinetischen Gleichungen auftreten können, wobei zu beachten ist, daß X und Y gegenseitig vertauschbar sind.

$$\frac{dx}{dt} = -kx$$

$$\frac{dx}{dt} = -2kx^2$$

$$\frac{dx}{dt} = +kx \text{ (autokatalytisch)}$$

$$\frac{dy}{dt} = +kx$$

$$\frac{dy}{dt} = +kx^2$$

$$\frac{dx}{dt} = -kxy$$

$$\frac{dx}{dt} = +kxy \text{ (autokatalytisch)}$$

Es treten also nur lineare und quadratische Glieder (x^2, y^2, xy) auf. Unter diesen Bedingungen sind die Isoklinen immer nur Kurven 2. Ordnung, d. h. Kegelschnitte; im Falle der oben angegebenen Terme sind es Hyperbeln, Parabeln und Geraden.

Unter Berücksichtigung der zulässigen kinetischen Terme ergibt die Isoklinenanalyse wichtige Aussagen über das Verhalten der stöchiometrischen Systeme.

a) Sind die kinetischen Gleichungen linear und enthalten sie keinen autokatalytischen Vorgang, dann tritt nur ein singulärer Zustand auf, der im 1. Quadranten immer ein stabiler Knoten ist.

b) Tritt der xy-Term hinzu, dann kann der singuläre Zustand auch ein stabiler Strudel sein, d. h. es werden gedämpfte Oszillationen möglich.

c) Ist einer der linearen Terme autokatalytisch ($dx/dt = +kx$), dann können zwei singuläre Zustände im 1. Quadranten auftreten, von denen der eine ein stabiler Knoten, der andere ein Sattelpunkt ist, d. h. es wird Auslösbarkeit möglich.

d) Treten rein quadratische Glieder hinzu, dann können sich drei singuläre Zustände im 1. Quadranten bilden, von denen der innere ein Sattelpunkt, die äußeren stabile Knoten sind. Es wird also Bistabilität möglich^[94].

e) Mit den oben angegebenen linearen und quadratischen kinetischen Termen sind beständige Oszillationen *nicht* möglich.

Oszillationsfähigkeit tritt bei Beschränkung auf stöchiometrische Reaktionen erst auf, wenn Terme höherer Ordnung (>2) in den kinetischen Gleichungen vorhanden sind.

In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß von den in Abschnitt 2.1.1 erwähnten mathematischen Modellen für stöchiometrische Oszillationen der Brüsselator^[12, 13] eine trimolekulare Reaktion und der Oregonator^[31] mehr als zwei kinetische Variablen und einen nichtstöchiometrischen Koeffizienten ($P/(a+P)$) enthält.

Eine weitere realistische Möglichkeit für die Entstehung von Oszillationen liegt dann vor, wenn nichtstöchiometrische Kopplungsvorgänge vorhanden sind, wie dies bei Kettenverzweigungs- und Enzymreaktionen gegeben ist.

3.3. Das Rückkopplungskonzept chemischer Oszillationen

Daß in elektrischen Schaltungen und in Regelkreisen ungedämpfte Schwingungen als Folge von Rückkopplungseffekten entstehen, ist allgemein bekannt. Bei chemischen Reaktionen ist diese Vorstellung ungewohnt, da hier Strom- oder Wirkungskreise nicht so explizit zutage treten. Beim näheren Studium chemischer und physikalisch-chemischer Oszillationen erkennt man jedoch, daß offenbar auch hier weitgehend analoge Verhältnisse vorliegen.

Rückkopplung besteht dann, wenn ein Vorgang kinetisch auf sich selbst zurückwirkt. Sie besteht also im Prinzip in einem Wirkungskreis. Dieser kann in zweierlei Weise zustande kommen:

a) Wenn bei einem Übertragungssystem die Ausgangsgröße auf den Eingang des Systems wirkt, kommt es dazu, daß die „Wirkung“ ihre eigene „Ursache“ beeinflusst. Je nachdem ob dabei eine Selbststeigerung oder Selbsthemmung entsteht, spricht man von einer positiven oder negativen Rückkopplung. Das chemische Analogon ist die stöchiometrische Autokatalyse

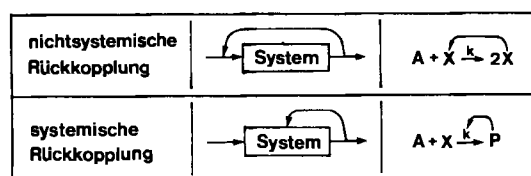


Abb. 16. Zur „nichtsystemischen“ und „systemischen“ Rückkopplung in chemischen Systemen.

se (Abb. 16 oben), bei der das Reaktionsprodukt zugleich Reaktand ist. Diese Form der Rückkopplung läßt die Eigenschaft des Übertragungssystems und die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion unbeeinflusst. Sie soll deshalb als „nichtsystemische“ Rückkopplung bezeichnet werden.

b) Es gibt viele Rückkopplungsmechanismen, die nicht auf die Eingangsgröße, sondern auf das Übertragungssystem selbst wirken. Das reaktionskinetische Analogon ist eine Reaktion, bei der das Reaktionsprodukt die Geschwindigkeitskonstante beeinflusst (Abb. 16 unten). Diese Art der Rückkopplung soll wegen ihrer Wirkung auf die Systemeigenschaften als „systemische“ Rückkopplung bezeichnet werden. Sie ist in heterogenen Systemen, z. B. an Elektroden, Kontaktkatalysatoren und Membranen, die häufigste Form von kinetischen Kopplungen. In homogenen Systemen entsteht sie z. B. bei thermochemischen Reaktionen durch die stark nichtlineare Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und in enzymatischen Systemen z. B. durch die Abhängigkeit der katalytischen Wirksamkeit allosterischer Enzyme von ihren Produkten oder Substraten.

Die systemische Rückkopplung ist in der Regel nichtstöchiometrisch und nichtlinear und damit wesentlich stärker oszillationsbegünstigend als die stöchiometrische nichtsystemische

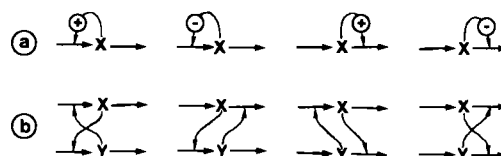


Abb. 17. Die Kopplungsmöglichkeiten in einfachen gekoppelten chemischen Systemen. a) Eigenkopplung (Autokatalyse \oplus , Autoinhibition \ominus); b) Kreuzkopplung (Kreuzkatalyse, Kreuzinhibition).

Rückkopplung, die wegen der Beschränkung auf bimolekulare Reaktionen linear ist.

In offenen Systemen können autokatalytische sowie autoinhibitorische Reaktionen positive oder negative Rückkopplung erzeugen, je nachdem, ob die Selbstkopplung die Bildungs- oder die Verbrauchsreaktion der gekoppelten Komponente betrifft. Dabei bestehen vier Möglichkeiten (Abb. 17a), von denen die erste und die letzte zu positiver, die mittleren zu negativer Rückkopplung führen.

Auch bei kinetischen Wechselwirkungen zwischen simultanen Reaktionen können nichtsystemische oder systemische Kopplungen gegeben sein. Die Rückkopplung kommt dann durch „Kreuzkatalyse“ zustande, die bereits 1948 von *Bonhoeffer*^[52] in die Kinetik chemischer Oszillationen eingeführt wurde.

Es ergeben sich auch hier vier Kopplungsmöglichkeiten, die je nach dem Wirkungssinn der einzelnen Kopplungen zu positiver oder negativer Rückkopplung führen können (Abb. 17b).

sich im $dx/dt/x$ -Diagramm für diese Reaktionen zwei Geraden, die sich im stationären Zustand schneiden. Ihre Steigungen entsprechen den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten. Durch die Selbstkopplung ändert sich die Steigung der einen der beiden Geraden in Abhängigkeit von x . Bei der Rückwärtskopplung ist es die Bildungsreaktion, bei der Vorwärtskopplung die Verbrauchsreaktion. Aus Abbildung 18 ist ersichtlich, daß sich in den Fällen positiver Rückkopplung (1 und 4) nichtmonotone stufenförmige Kennlinien, in den Fällen negativer Rückkopplung monotone Kennlinien ergeben. Bei hinreichend starker positiver Rückkopplung entstehen also Bistabilität und Instabilität. Die positive Rückkopplung labilisiert demnach das System und ist die eigentliche Ursache der darin bei genügender („überschwelliger“) Reizung auftretenden Ausbreitungsphänomene.

Negative Rückkopplung hat dagegen eine stabilisierende Wirkung und erzeugt immer nur einen stabilen stationären Zustand. In Abbildung 18 sind in der unteren Reihe die „dynamischen“ Diagramme gezeichnet, die das Gesamtverhalten

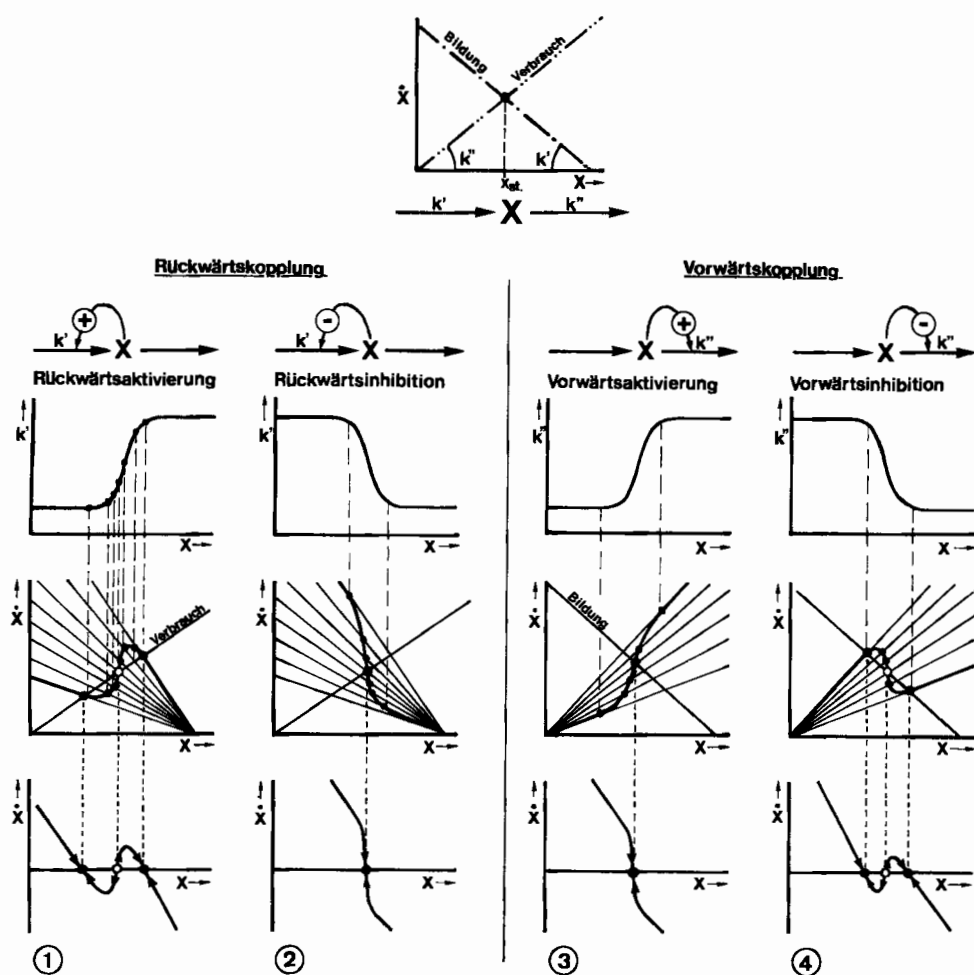


Abb. 18. Zur Entstehung der charakteristischen kinetischen Kennlinien durch positive und negative Rückkopplung. Rückwärtsaktivierung (1) und Vorwärtsinhibition (4) entsprechen positiven, Rückwärtsinhibition (2) und Vorwärtsaktivierung (3) negativen Rückkopplungseffekten. $\dot{x} \equiv dx/dt$.

Bezüglich der Oszillationsentstehung interessiert hier vor allem die Frage, wie sich chemische Systeme mit positiver und negativer Rückkopplung kinetisch verhalten. Anhand von Abbildung 18 soll dies erläutert werden:

Unter der vereinfachenden Annahme, daß die Bildungs- und die Verbrauchsreaktion von erster Ordnung sind, ergeben

der Rückkopplungssysteme bezüglich Bildung und Verbrauch der Komponente x beschreiben, und die die Stabilitätsverhältnisse an den eingezeichneten Bewegungspfeilen erkennen lassen.

Für positive und negative Rückkopplung ergeben sich charakteristische zeitliche Verhaltensweisen, die zur experimentel-

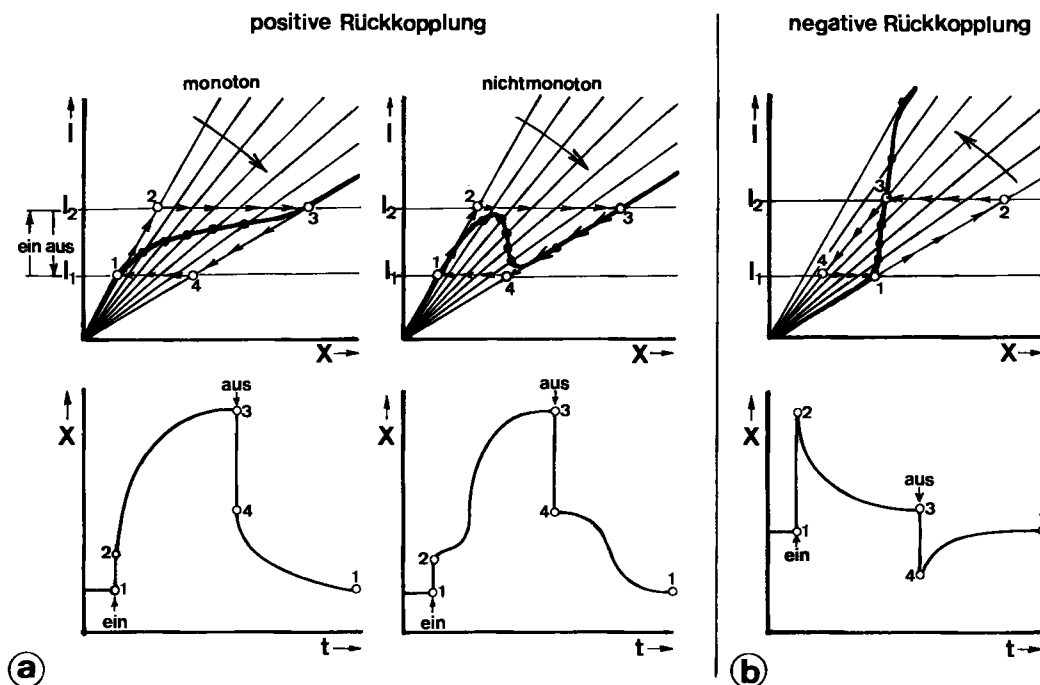


Abb. 19. Zum zeitlichen Verhalten rückgekoppelter elektrochemischer Systeme [78] bei plötzlicher Stromänderung. Systeme mit positiver Rückkopplung haben „pseudo-kapazitive“, Systeme mit negativer Rückkopplung „pseudo-induktive“ Eigenschaften.

len Identifizierung der Rückkopplungsart dienen können (Abb. 19)^[78]. Im Falle der positiven Rückkopplung verhält sich das System zeitlich ähnlich einer Kapazität. Ist die zugehörige Kennlinie nichtmonoton, dann zeigt sich der Schwellencharakter des Auslösevorgangs.

Systeme mit negativer Rückkopplung verhalten sich dagegen ähnlich einer Induktivität und weisen die für diese charakteristischen „Overshoot“-Erscheinungen auf (siehe Abb. 2b).

Untersucht man chemische Oszillationen hinsichtlich dieses Zeitverhaltens, so findet man immer die Merkmale beider

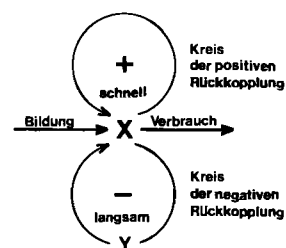


Abb. 20. Zum Prinzip der antagonistischen Rückkopplung oszillatorischer Systeme.

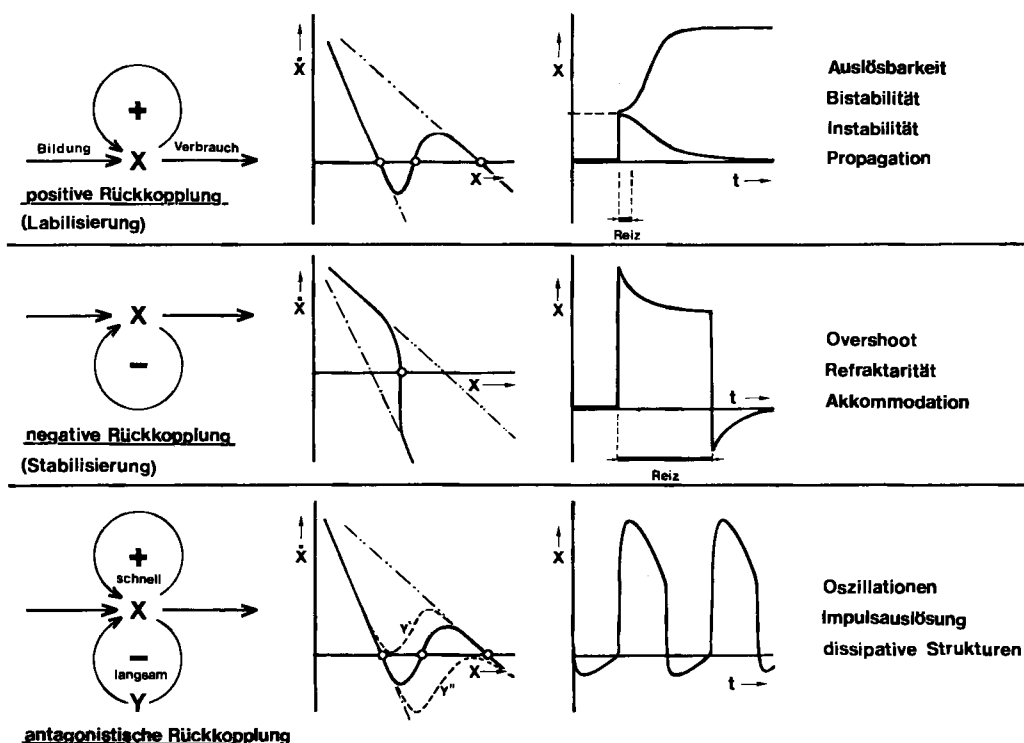


Abb. 21. Phänomenologie gekoppelter Systeme und Zuordnung zu den Rückkopplungsarten.

Rückkopplungsarten^[78]. Offenbar kommen die Oszillationen durch das antagonistische Zusammenwirken einer verhältnismäßig schnell wirkenden, labilisierenden positiven Rückkopplung und einer langsamer wirkenden stabilisierenden (regenerierenden) negativen Rückkopplung zustande. Dieser Sachverhalt kann in einem einfachen Wirkungsschema (Abb. 20) der Rückkopplungen dargestellt werden. Für die Entstehung von Oszillationen kommt es also nicht allein auf das Vorhandensein beider Rückkopplungsarten, sondern auch auf das richtige Verhältnis ihrer Laufzeiten an.

In Ergänzung zu Abbildung 13 wird in Abbildung 21 eine Übersicht der Phänomenologie von Rückkopplungssystemen und ihrer Ursachen gegeben.

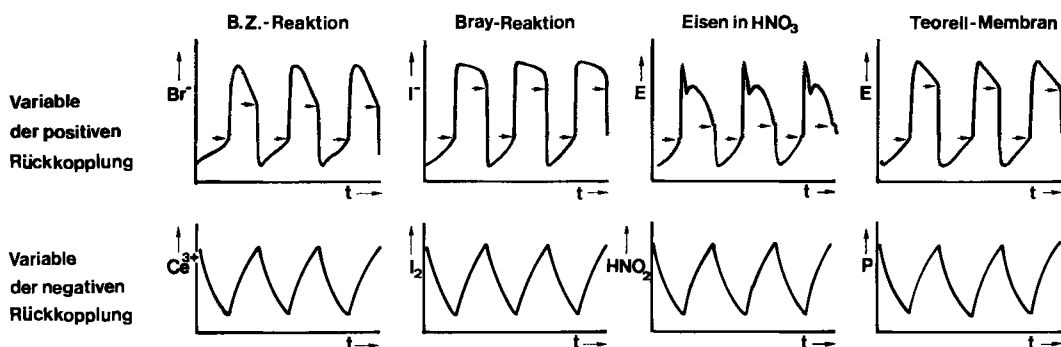


Abb. 22. Simultane Oszillogramme von Variablen oszillatorischer Systeme [78]. Variablen, die dem positiven Rückkopplungskreis angehören, zeigen in der Regel Oszillogramme vom Flip-Flop-Typ mit charakteristischen Instabilitätsmerkmalen (→). Oszillogramme von Variablen der negativen Rückkopplung haben meist einfache Sägezahnform ohne Instabilitätsmerkmale (vgl. Abb. 1 d und 1 e). B.Z.-Reaktion = Belousov-Zhabotinskii-Reaktion.

Jeder Rückkopplungskreis kann mehrere Variablen in konsekutiven Reaktionen enthalten. Alle diese Variablen beteiligen sich am oszillatorischen Vorgang. In den meisten Fällen ist es möglich, experimentell zu entscheiden, zu welcher der beiden Rückkopplungsarten eine registrierte oszillierende Variable gehört^[78]. Wie die Beispiele in Abbildung 22 zeigen, geben sich Variablen des positiven Rückkopplungskreises in der Regel durch auffallende Knick- oder Haltepunkte in ihren Oszillogrammen zu erkennen, die von den durchlaufenen instabilen Zuständen herrühren. Variablen des negativen Rückkopplungskreises haben niemals solche Merkmale wegen des Fehlens von Instabilitäten; die Oszillogramme haben deshalb meist verhältnismäßig einfache sägezahnförmige Gestalt.

4. Schlußbetrachtung

Am Schluß eines Aufsatzes über chemische Oszillationen wird man sich fragen, welche Bedeutung solche Reaktionen in den verschiedenen Bereichen der Naturwissenschaften, insbesondere der Chemie, haben. Sind sie nur eine zufällig auftretende kinetische Kuriosität, deren Zustandekommen man mehr aus akademischem als praktischem Interesse verstehen möchte, oder sind sie für bestimmte naturwissenschaftliche oder technische Vorgänge von essentieller Bedeutung?

In der Theorie der Thermodynamik irreversibler nichtlinearer gleichgewichtsferner Prozesse sind oszillatorische Reaktionsabläufe besonders markante und interessante Phänomene, die nur von dieser zur Zeit erst wenig erschlossenen Theorie erfaßbar sind. Hier liegt vor allem das Interesse der theoretischen Physik^[95] an den chemischen Oszillationen.

In der chemischen Verfahrenstechnik treten chemische und elektrochemische Oszillationen gelegentlich auf, z. B. bei hete-

rogen-katalytischen Oszillationen (Abschnitt 2.2.3). Verfahrenstechnisch sind sie dort jedoch nicht signifikant im Sinne einer Verbesserung des Gesamtprozesses. Sie bedeuten hier mehr eine nichtgewünschte Komplikation.

Beim Elektropolieren gibt es Verfahren, die unter oszillatorischer Aktivität des zu polierenden Elektrodenmaterials ablaufen, z. B. beim Elektropolieren von Stahl in Oxalsäure-Wasserstoffperoxid^[96]. Dies sind jedoch nur Ausnahmefälle, in denen die Oszillationskinetik verfahrenstechnisch angewendet wird.

Völlig anders ist die Situation bezüglich der Signifikanz chemischer Oszillationen in der Biologie. Allem Anschein nach bietet die Rhythmizität der Prozeßabläufe in der Bionik, d. h.

in der „Verfahrenstechnik der Lebewesen“, wesentliche Vorteile gegenüber den nichtperiodischen Vorgängen. So führt der oszillatorische Ablauf von enzymatischen Reaktionen auf einem Grenzykel um einen instabilen stationären Zustand zu einer Stabilisierung des Gesamtprozesses, wobei sich gleichzeitig eine erhöhte dynamische Anpassungsfähigkeit des Systems an die sich ändernden Außenbedingungen und eine Synchronisierungsmöglichkeit mit simultanen Prozessen ergeben. Rhythmischer Reaktionsablauf ist vor allem dann vorteilhaft, wenn er über Reaktionsschritte führt, die sich aus kinetischen Gründen gegenseitig ausschließen.

Die Orientierung der Lebewesen in der Zeit, d. h. die explizite Erfassung der Zeitvariablen, die sich bereits in Einzellern (z. B. *Euglena*, *Acetabularia*^[97]) nachweisen läßt, ist nur in Form rhythmischer chemischer Prozesse realisierbar; mit anderen Worten: die „biologische Uhr“ hat man sich aller Wahrscheinlichkeit nach als einen oszillatorischen chemischen Mechanismus vorzustellen. Solche Mechanismen sind im Bereich enzymatischer Vorgänge, wegen der vielseitigen systemischen Kopplungen im Stoffwechsel der lebenden Zelle, ohne weiteres möglich.

Die Oszillationsfähigkeit der erregbaren Membranen des Nervensystems macht, wie bereits erwähnt, die Fortleitung und Verarbeitung der sich dort abspielenden schnellen Informationsvorgänge möglich.

Chemische Rhythmizität wird auch beim Evolutionsprozeß lebendiger Organismen als Wirkungsprinzip für die räumliche Differenzierung – die Bildung definierter Strukturen – angenommen^[98]. Die Aktivität derartiger strukturbildender oszillatorischer Mechanismen läßt sich u. a. bei der Zellteilung und bei der Regeneration verletzter Zellen unmittelbar mikroskopisch beobachten.

Die für Lebewesen offenbar essentielle chemische Rhythmi-
zität wird man in ihren mannigfaltigen Erscheinungsformen
und Wirkungen nur aufklären können, wenn die Kinetik der
chemischen Oszillationen in ihren elementaren Formen
verstanden ist. Hierin liegt wohl der eigentliche Grund, daß
dieses Gebiet in jüngster Zeit ein so lebhaftes Interesse findet.

Eingegangen am 22. April 1977 [A 195]

- [1] J. Higgins, *Ind. Eng. Chem.* 59, 18 (1967).
- [2] H. Degn, *J. Chem. Educ.* 49, 302 (1972).
- [3] G. Nicolis, J. Portnow, *Chem. Rev.* 73, 365 (1973).
- [4] B. Hess, A. Boiteux, *Annu. Rev. Biochem.* 40, 237 (1971).
- [5] W. C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* 43, 1262 (1921).
- [6] W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.* 53, 38 (1931).
- [7] M. Peard, C. Cullis, *Trans. Faraday Soc.* 47, 616 (1951).
- [8] D. H. Shaw, H. O. Pritchard, *J. Phys. Chem.* 72, 2692 (1968).
- [9] F. Rice, O. Reiff, *J. Phys. Chem.* 31, 1552 (1927).
- [10] H. Degn, *Acta Chem. Scand.* 21, 1057 (1967).
- [11] J. Matsuzaki, T. Nakajima, H. A. Liebhafsky, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 55 (1974).
- [12] J. Prigogine, G. Nicolis, *J. Chem. Phys.* 46, 3542 (1967).
- [13] R. Lefever, G. Nicolis, *J. Theor. Biol.* 30, 267 (1971).
- [14] S. Lynn, Ph. D. Thesis, California Institute of Technology 1952.
- [15] R. G. Rinker, S. Lynn, D. M. Mason, W. H. Corcoran, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 4, 282 (1965).
- [16] D. M. Mason, P. E. Depoy, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 47 (1974).
- [17] M. Wayman, W. J. Lem, *Can. J. Chem.* 48, 782 (1970).
- [18] B. Belousov, *Sb. Ref. Rad. Med.* 1958, 145.
- [19] A. M. Zhabotinskii, *Biofizika* 9, 306 (1964).
- [20] A. M. Zhabotinskii, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 157, 392 (1964).
- [21] V. A. Vavilin, P. V. Gulak, A. M. Zhabotinskii, A. N. Zaikin, *Izv. Akad. Nauk SSSR* 11, 2618 (1969).
- [22] T. S. Briggs, W. C. Rauschen, *J. Chem. Educ.* 50, 496 (1973).
- [23] R. M. Noyes, R. J. Field, E. Körös, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 1394 (1972).
- [24] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* 94, 8649 (1972).
- [25] R. J. Field, R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* 60, 1877 (1974).
- [26] L. Bornmann, H. Busse, B. Hess, *Z. Naturforsch. B* 28, 93 (1973).
- [27] L. Bornmann, H. Busse, B. Hess, R. Riepe, C. Hesse, *Z. Naturforsch. B* 28, 824 (1973).
- [28] L. Bornmann, H. Busse, B. Hess, *Z. Naturforsch. B* 28, 514 (1973).
- [29] J. J. Tyson, *J. Chem. Phys.* 66, 905 (1977).
- [30] R. J. Field, R. M. Noyes, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 21 (1974).
- [31] R. M. Noyes, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 89 (1974).
- [32] E. Körös, *Nature Phys. Sci.* 242, 30 (1973).
- [33] H. Degn, *Nature* 213, 589 (1967).
- [34] G. J. Minkoff, C. F. H. Tipper: *Chemistry of Combustion Reactions*. Butterworth, London 1962.
- [35] B. Lewis, G. von Elbe: *Combustion, Flames and Explosions of Gases*. Academic Press, New York 1962.
- [36] J. Bardwell, C. Hinshelwood, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 205, 375 (1951).
- [37] P. Gray, J. F. Griffiths, R. J. Moule, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 103 (1974).
- [38] R. A. Day, R. N. Pease, *J. Am. Chem. Soc.* 62, 2234 (1940).
- [39] H. W. Thompson, *Nature* 127, 629 (1931).
- [40] P. G. Dickens, J. E. Dove, J. E. Harold, J. W. Linett, *Trans. Faraday Soc.* 60, 539 (1964).
- [41] C. H. Yang, *Combust. Flame* 23, 97 (1974).
- [42] C. H. Yang, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 114 (1974).
- [43] Lord Rayleigh, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* 99, 372 (1921).
- [44] Munck af Rosenschöld, *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* 32, 216 (1834).
- [45] A. Th. Fechner, *Schweiggers J. Chem. Phys.* 53, 141 (1828).
- [46] W. Ostwald, *Phys. Z.* 8, 87 (1899).
- [47] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* 35, 33, 204 (1900).
- [48] H. L. Heathcote, *J. Soc. Chem. Ind. (London)* 26, 899 (1907).
- [49] R. Lillie, *J. Gen. Physiol.* 3, 107 (1920); 7, 473 (1925).
- [50] R. Lillie, *Biol. Rev.* 16, 216 (1936).
- [51] K. F. Bonhoeffer, *Naturwissenschaften* 31, 270 (1943).
- [52] K. F. Bonhoeffer, *Z. Elektrochem.* 51, 24 (1948).
- [53] K. F. Bonhoeffer, *J. Gen. Physiol.* 32, 69 (1948).
- [54] U. F. Franck, R. FitzHugh, *Z. Elektrochem.* 65, 156 (1961).
- [55] U. F. Franck, *Stud. Gen.* 18, 313 (1965).
- [56] U. F. Franck, *Habilitationsschrift, Universität Göttingen* 1954.
- [57] T. Teorell, *Acta Physiol. Scand.* 31, 268 (1954).
- [58] T. Teorell, *J. Gen. Physiol.* 42, 831 (1959).
- [59] U. F. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67, 657 (1963).
- [60] U. F. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 71, 789 (1967).
- [61] P. Müller, O. Rudin, *Nature* 217, 713 (1968).
- [62] V. E. Shashoua, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 174 (1974).
- [63] V. E. Shashoua in D. E. Tosteson: *The Molecular Basis of Membrane Function*. Prentice Hall, New York 1968.
- [64] C. Wagner, *Chem. Tech. (Leipzig)* 18, 28 (1945).
- [65] C. van Heerden, *Ind. Eng. Chem.* 45, 1242 (1953).
- [66] D. A. Frank-Kamenetzki: *Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics*. Plenum Press, New York 1969.
- [67] H. Beusch, P. Fieguth, E. Wicke, *Chem. Ing. Tech.* 44, 445 (1972).
- [68] P. Hugo, M. Jakubith, *Chem. Ing. Tech.* 44, 383 (1972).
- [69] A. T. Wilson, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 5948 (1955).
- [70] L. N. M. Duysens, J. Ames, *Biochim. Biophys. Acta* 24, 19 (1957).
- [71] B. Chance, B. Hess, A. Betz, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 16, 182 (1964).
- [72] B. Hess, B. Chance, A. Betz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 68, 768 (1964).
- [73] B. Hess, A. Boiteux, J. Krüger, *Adv. Enzyme Regul.* 7, 149 (1969).
- [74] J. Yamazaki, K. Yokota, R. Nakajima, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 21, 582 (1965).
- [75] I. Yamazaki, K. Yokota, R. Nakajima, *Biochim. Biophys. Acta* 132, 310 (1967).
- [76] U. F. Franck in B. Chance: *Biological and Biochemical Oscillators*. Academic Press, New York 1973, S. 7.
- [77] U. F. Franck, *Chem. Ing. Tech.* 44, 228 (1972).
- [78] U. F. Franck, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 137 (1974).
- [79] W. Geiseler, *Dissertation, Technische Hochschule Aachen* 1974.
- [80] E. Körös, M. Burger, V. Friedrich, L. Ladanyi, *Zs. Nagy, M. Orban, Faraday Symp. Chem. Soc.* 9, 28 (1974).
- [81] U. F. Franck, W. Geiseler, *Naturwissenschaften* 58, 52 (1971).
- [82] U. F. Franck, *Z. Elektrochem.* 62, 649 (1958).
- [83] H. Lüdering, *Dissertation, Universität Göttingen* 1955.
- [84] L. Meunier, C. R., *CITCE* 3, 3 (1952).
- [85] K. Bauer, *Dissertation, Technische Hochschule Aachen* 1967.
- [86] G. Boheim, *Dissertation, Technische Hochschule Aachen* 1972.
- [87] I. Tasaki in: *Handbook of Physiology*. Am. Physiol. Soc., Washington 1959, Section 1, Band 1, S. 75.
- [88] W. Trautwein, *Ergeb. Physiol.* 51, 131 (1961).
- [89] B. Hess, A. Boiteux: *Regulatory Functions of Biological Membranes*. Elsevier, Amsterdam 1968.
- [90] U. F. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 67, 657 (1963).
- [91] U. F. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 71, 789 (1967).
- [92] U. F. Franck, F. Kettner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 68, 875 (1964).
- [93] E. Lammel, *Diplomarbeit, Technische Hochschule Aachen* 1965.
- [94] W. Geiseler, H. H. Föllner, *Biophys. Chem.* 6, 107 (1977).
- [95] P. Glansdorff, I. Prigogine: *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. Wiley-Interscience, New York 1971.
- [96] A. Hickling, A. J. Rostron, *Trans. Inst. Met. Finish.* 1955, 32.
- [97] T. Van den Driessche, *Biochim. Biophys. Acta* 126, 456 (1966).
- [98] I. Prigogine, R. Lefever, A. Goldbeter, M. Herschkowitz-Kaufmann, *Nature* 223, 913 (1969).