RINALDO CERVELLATI*

Le reazioni periodiche: i contributi di William C. Bray e Alfred J. Lotka

Periodic reactions: the contributions of William C. Bray and Alfred J. Lotka

Summary – Chemical phenomena governed by nonlinear dynamics have been studied intensively only since the mid-60s of the last century, but they were known since 1920 having as forerunners the chemist W.C. Bray and an «anomalous» chemist, A.J. Lotka. This contribution is the result of a careful reading of their work and a patient research into their lives.

Riassunto – I fenomeni chimici governati da dinamiche non lineari sono stati studiati intensivamente solo a partire dalla metà degli anni '60 del secolo scorso, tuttavia essi erano noti fino dal 1920 avendo come apripista il chimico W.C. Bray e un chimico «anomalo», A.J. Lotka. Questo contributo è il frutto di un'attenta lettura dei loro lavori e di una paziente ricerca sulle loro vicende umane.

Parole chiave: Bray, Lotka, Dinamiche non-lineari, Reazioni periodiche

Introduzione

Il ritmo sempre più frenetico imposto dalla regola del «publish or perish» ha prodotto un moltiplicarsi delle pubblicazioni scientifiche. Gli articoli riportano i risultati, i fatti, insieme a una discussione di questi secondo teorie più o meno consolidate. La parte sperimentale, in generale in fondo al resto, è appena descritta in modo tale da essere spesso difficilmente riproducibile. Per questo motivo le riviste e i giornali scientifici non possono costituire da sole un corpus storico. Come furono realizzati gli esperimenti e in quanto tempo? Quali difficoltà si dovettero superare? Quali riflessioni condussero a una certa ipotesi? Quali le assunzioni di una nuova teoria? Molte domande, poche risposte ([8] p. 3).

Negli articoli scientifici di cento anni fa le risposte a queste domande si pote-

* Università di Bologna. E-mail: rinaldo.cervellati@unibo.it

vano desumere dalla loro lettura poiché la parte sperimentale, la più importante all'epoca, era descritta scrupolosamente. Anche la parte interpretativa o gli articoli esclusivamente teorici, abbastanza rari in verità, riportavano i passaggi matematici in dettaglio. Tuttavia dietro qualsiasi ricerca ci sono gli uomini e la ricerca storica non può prescindere dall'aspetto umano dell'avventura scientifica. Fonti sulla vita dei grandi scienziati possono essere facilmente reperite; non è per nulla facile invece risalire alle vicende di ricercatori meno noti ma che hanno aperto la strada a scoperte e teorie di notevole importanza. È il caso dei fenomeni chimici governati da dinamiche non lineari, che hanno avuto come apripista il chimico W.C. Bray e un chimico «anomalo», A.J. Lotka.

Questo contributo è il frutto di un'attenta lettura dei loro lavori e di una paziente ricerca sulle loro vicende umane.

Il contributo di William C. Bray

Fra le molte ricerche fisico-chimiche di William C. Bray, professore di chimica all'università di Berkeley, rivestono particolare importanza quelle sulla decomposizione catalitica del perossido di idrogeno. Attorno al 1916, insieme allo studente A.L. Caulkins, di cui era supervisore, era impegnato nello studio del doppio ruolo del perossido d'idrogeno come agente ossidante e riducente. Le reazioni che essi studiarono furono l'ossidazione dello iodio a ioni iodato e la riduzione degli ioni iodato a iodio, ovvero:

$$5H_2O_2 + I_2 \rightarrow 2IO_3^- + 2H^+ + 4H_2O \qquad (1)$$

$$5H_2O_2 + 2IO_3^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 5O_2 + 6H_2O \qquad (2)$$

che coinvolgono entrambe la coppia redox IO_3^-, H^+/I_2. Questa coppia fu scelta poiché i due ricercatori si aspettavano, in base a calcoli termodinamici, che essa catalizzasse la reazione di decomposizione del perossido di idrogeno:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (3)$$

(notare che la somma [(1) + (2)] è dieci volte la (3)).

Nell'estate del 1917, scrive Bray ([1] p. 1262):

> appena prima che terminasse il lavoro con Caulkins, osservai per la prima volta uno strano fenomeno

che fu appunto il principale oggetto dell'articolo pubblicato nel 1921 [1].

A quel punto Bray osservò che:

a) la reazione (1) era marcatamente autocatalitica e procedeva rapidamente in soluzioni contenenti iodato e a concentrazione moderatamente elevata di acido (solforico);
b) la reazione (2) procedeva in modo relativamente lento anche nelle più favorevoli condizioni, e cioè a concentrazioni di H^+ molto basse;

c) che in tutti i casi scompariva più perossido di idrogeno di quanto ci si sarebbe aspettato in base alle equazioni (1) e (2), prova che tali reazioni dovevano essere accompagnate dalla decomposizione catalitica del perossido di idrogeno, via la reazione (3).

Il fenomeno interessante riportato da Bray fu l'osservazione che, a date concentrazioni di perossido d'idrogeno e iodato e nell'intervallo di concentrazione di H_2SO_4 compreso fra 0.055 N e 0.110 N, l'ossigeno che si sviluppa non aumenta gradualmente ma per impulsi ad andamento periodico (fig. 1).

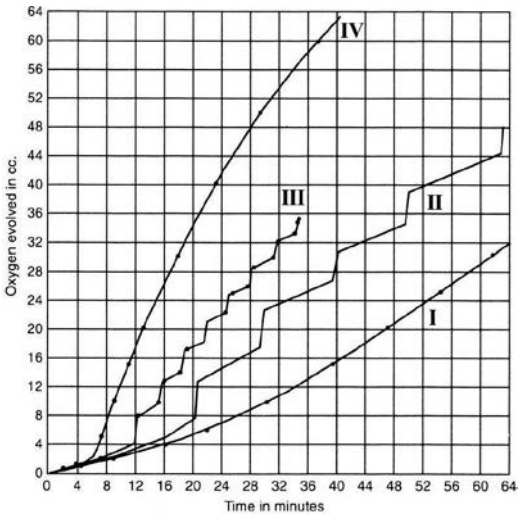

Fig. 1. Andamenti dell'ossigeno sviluppato (in mL) in funzione del tempo (minuti) [1].

Mentre la prima parte delle quattro curve mostra lo stesso andamento con basso sviluppo di O_2, la rimanente porzione delle curve II e III presenta un nuovo fenomeno, chiamato appunto da Bray *periodicità*. Fu abbastanza facile per Bray spiegare questo comportamento in base al fatto che l'ossigeno si sviluppa solo nella reazione (2): ogni periodo è infatti costituito da una porzione relativamente piatta della curva seguita da una porzione quasi verticale. Più difficile era trovare un'interpretazione dell'alternanza fra le reazioni (1) e (2) e cosa fosse responsabile del predominare dell'una o dell'altra. Bray notò anche che durante la prima porzione (quasi piatta, sviluppo lento di ossigeno) di ogni periodo il colore giallo dovuto allo iodio aumentava lentamente nel tempo, mentre durante la seconda porzione di ogni periodo (quasi verticale, sviluppo veloce di ossigeno) il colore giallo dovuto allo iodio diminuiva rapidamente. L'osservazione che il numero di periodi aumentava all'aumentare della concentrazione di H_2SO_4, mentre la durata di ogni periodo diminuiva di conseguenza, condusse Bray a ipotizzare che la curva IV fosse una sequenza di moltissimi periodi a bassissima durata e che la curva I avrebbe potuto

mostrare, proseguendo l'esperimento per molto tempo, pochissimi periodi di durata lunghissima.

Tutti questi esperimenti furono condotti alla temperatura di 60°C e sotto forte agitazione per impedire la supersaturazione dell'ossigeno.

A questo punto Bray affermò di aver individuato la prima reazione periodica in fase omogenea in soluzione. Per fugare ogni dubbio sull'omogeneità del sistema, Bray effettuò un esperimento per seguire il comportamento dello iodio a temperatura più bassa (25°C). In tali condizioni l'ossigeno si sviluppa così lentamente che esso diffonde fuori dalla soluzione senza la formazione di bolle. Allo scopo di questa ricerca sono di particolare interesse le seguenti frasi di Bray ([1] pp. 1265-1266):

> La possibilità di una tale periodicità è stata d'altra parte già considerata. Lotka e Hirniak hanno indipendentemente esaminato il problema […] un definito meccanismo per una reazione ipotetica conduce a equazioni differenziali per gli intermedi di reazione e la loro analisi matematica rivela le condizioni sufficienti che rendono conto della periodicità. Nell'esempio di Lotka il carattere autocatalitico della seconda di una serie di tre reazioni successive è un aspetto essenziale del meccanismo assunto, e sembra possibile che una spiegazione del caso presente possa essere trovata seguendo queste linee.

Per concludere poi:

> [infatti] la reazione (1) è marcatamente autocatalitica, tuttavia [...] fino a che non vi siano ulteriori evidenze sperimentali, l'autore preferisce non discutere possibili meccanismi.

Per ottenere ulteriore conferma del comportamento oscillante, Bray eseguì un successivo esperimento seguendo le variazioni di concentrazione nel tempo per via colorimetrica (con i colorimetri a disposizione nel 1917!) i cui risultati sono riportati nella figura 2.

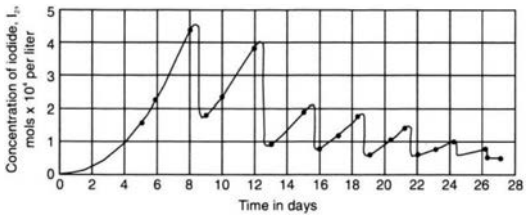

Fig. 2. Andamento della concentrazione dello I_2 (mol $L^{-1}\times10^4$) nel tempo (giorni) [1].

È evidente l'andamento oscillante della concentrazione dello iodio, *che fu seguita per circa 28 giorni!*

Consapevole di possibili interferenze da parte della luce diffusa nel laboratorio, Bray ripeté gli esperimenti oscurando le apparecchiature e anche sostituendo l'H_2SO_4 con HCl. Ottenne risultati analoghi seppur leggermente diversi nelle ampiezze e nei periodi di oscillazione.

Verosimilmente il ritardo nella pubblicazione di questi risultati fu dovuto all'entrata in guerra degli USA. Bray fu impegnato in questo periodo nella ricerca di efficaci assorbitori per le maschere militari antigas, e tornò all'università nel 1920.

Il lavoro di Bray, pubblicato sulla prestigiosa rivista *Journal of the American Chemical Society*, fu accolto con generale indifferenza. Molti sostennero l'ipotesi che, in qualche modo, o per la presenza di polvere o per altre cause, il sistema di Bray fosse in effetti da considerarsi eterogeneo (oscillazioni erano state osservate fin dal 1903 in sistemi eterogenei).

Insomma, l'impossibilità di fenomeni periodici in reazioni omogenee in soluzione era sostenuta da argomenti a carattere «empirico» piuttosto che termodinamico (come avvenne nel caso della reazione di Belousov [2]).

Bray riprese il lavoro sul suo sistema attorno al 1927, insieme a Herman A. Liebhafsky: lo scopo era quello di investigare la cinetica di sottosistemi e di individuare possibili intermedi in grado di far passare periodicamente l'intero sistema dalla predominanza della reazione (1) a quella della reazione (2). Bray era ben consapevole che le due reazioni dovevano avvenire attraverso una sequenza di stadi e i tentativi andarono proprio nella direzione di individuare questi stadi. Fra il 1931 e il 1933 Bray e Liebhafsky pubblicarono una serie di otto articoli sulla cinetica di sottosistemi delle reazioni (1) e (2): il risultato più importante fu il riconoscimento che gli ioni I^- e le specie ossiioduro dovevano giocare un ruolo importante nel meccanismo di reazione. Non fu tuttavia possibile individuare un meccanismo che rendesse conto delle oscillazioni nell'intero sistema.

Nel 1951 Peard e Cullis [9] pubblicarono un articolo in cui si ammetteva che le oscillazioni nel sistema di Bray avevano effettivamente luogo, ma ascrissero il fenomeno al trascinamento di iodio da parte dell'ossigeno sviluppantesi; tentarono di mostrare anche che il volume finale di gas era più grande di quello dell'ossigeno che si sarebbe ottenuto dalla decomposizione del perossido d'idrogeno. Sharma e Noyes [11] fecero però notare che Peard e Cullis non avevano tenuto conto del fatto che l'ossigeno sviluppato contiene anche vapor d'acqua.

Liebhafsky e il suo gruppo ripresero le ricerche sulla reazione di Bray (oggi nota come reazione di Bray-Liebhafsky) nel 1969, dopo che Ilya Prigogine e collaboratori, nell'ambito dello sviluppo della termodinamica dei processi irreversibili, stabilirono che, in sistemi omogenei lontani dall'equilibrio, le «oscillazioni chimiche» sono possibili non contraddicendo il II principio della termodinamica [10].

Il meccanismo della reazione di Bray-Liebhafsky è stato elucidato in dettaglio da Sharma e Noyes nel 1976 [11]. Tuttavia il sistema di Bray-Liebhafsky continua a essere oggetto di ricerche volte a identificare intermedi radicalici finora solo ipotizzati o evidenziati per vie indirette.

Il contributo di Alfred J. Lotka

Chi era il Lotka citato da Bray? Era un chimico anche lui! È il titolo molto indovinato di un post di Giorgio Nebbia sul blog della Società Chimica Italiana

[7]. Sebbene Alfred J. Lotka sia noto quasi esclusivamente come fondatore della demografia matematica e per i suoi studi che spaziano dall'epidemiologia alla bibliometria, la sua formazione chimica traspare anche dall'*incipit* di molti suoi articoli, contenente i nomi di famosi chimici come Ostwald, Boltzmann e altri. Qui ovviamente ci interesseremo del Lotka chimico, anche se sarà difficile separare questo aspetto dal suo interesse principale, la biologia matematica.

Lotka ricevette un'educazione internazionale frequentando scuole in Francia, Inghilterra e Germania. Nel 1898 si iscrisse all'Università di Birmingham (UK) dove studiò chimica, ottenendo il Bachelor of Science nel 1901. L'interesse di Lotka per la fisico-chimica lo condusse a passare un anno post-diploma nel laboratorio di Wilhelm Ostwald a Lipsia. Qui perfezionò l'approccio termodinamico e cinetico alle reazioni chimiche di cui Ostwald fu uno dei pionieri[1]. Durante questo periodo iniziò a interessarsi di teoria matematica dell'evoluzione che diventerà il suo principale campo di ricerca.

Nel 1902 si trasferì negli Stati Uniti dove ottenne un posto di assistente chimico in un'industria privata, la General Chemical Company.

Nel 1909 ricevette il titolo di Master of Arts in fisica alla Cornell University, fece l'esaminatore di richieste brevetti presso l'US Patent Office, poi dal 1909 al 1911 fu assistente fisico al National Bureau of Standards. Nel 1912 ottenne il titolo di Doctor of Sciences dalla Birmingham University. Non riuscì però a trovare un posto accademico.

Nel 1910 pubblicò in inglese e in tedesco un primo articolo su uno schema di tre reazioni consecutive che conduce ad andamenti periodici (smorzati) nelle oscillazioni degli intermedi [4]. Lo schema è il seguente:

$$a \rightarrow A$$

$$A \rightarrow B$$

$$B \rightarrow C$$

Dove *a* denota un vapor saturo o una soluzione in contatto con la sua fase condensata, C è un prodotto e A e B sono gli intermedi. Il punto focale del modello è l'assunzione che il secondo step è autocatalitico per l'intermedio B ed è questa assunzione che conduce, sotto certe condizioni, alla variazione periodica di concentrazione, come risulta dalla risoluzione delle conseguenti equazioni differenziali:

[1] Wilhelm Ostwald (1853-1932) famosissimo chimico, uno dei fondatori della *Physical Chemistry*, Premio Nobel per la Chimica 1909 è noto anche per la sua opposizione alla realtà degli atomi e delle molecole (che considerava solo un utile artificio didattico) a favore di una visione energetista secondo la quale l'energia è la base fondamentale di tutta la materia. Tuttavia nel 1909 Ostwald riconobbe la realtà di atomi e molecole in base agli esperimenti sul moto browniano di J. Perrin.

$$dC_A/dt = h - C_A C_B$$

$$dC_B/dt = (C_A - K)C_B$$

dove h e K sono costanti legate alle costanti di velocità e C_A e C_B sono le concentrazioni di A e di B. Le soluzioni sono graficate in figura 3.

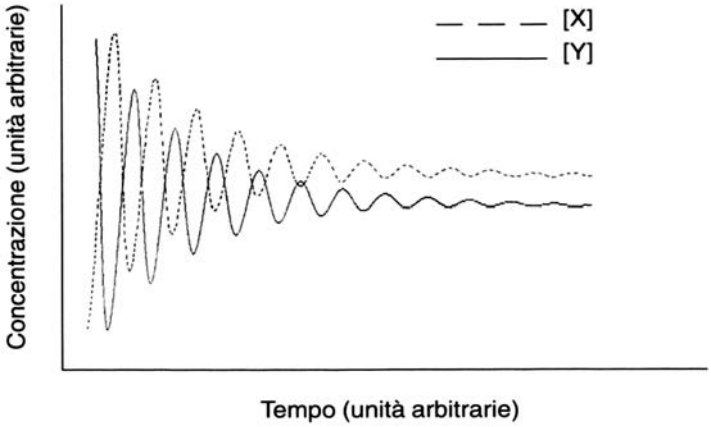

Fig. 3. Oscillazioni smorzate nelle concentrazioni degli intermedi X e Y calcolate risolvendo le equazioni di Lotka. È stato fatto un cambiamento di variabili per cui, grosso modo, X ≡ A e Y ≡ B.

Lotka è consapevole che al momento nessuna reazione chimica segue il suo modello, infatti scrive ([4] p. 274):

> Non è nota alcuna reazione che segua la legge sopra riportata, infatti il caso qui considerato è stato suggerito considerando questioni che sono al di fuori del campo della chimica fisica. Sembra interessante, tuttavia, anche da un punto di vista puramente chimico, notare che in un sistema in cui le reazioni consecutive avvengono in presenza di uno step [prodotto di decomposizione] autocatalitico, si realizzino le condizioni necessarie per il verificarsi di un processo «periodico»[2].

Quali sono le questioni al di fuori del campo della physical chemistry? Lotka lo spiega in una nota a piè di pagina ([4] p. 274):

> La crescita della materia vivente è ovviamente autocatalitica almeno nella forma. È stato dimostrato […] che la crescita dell'uomo e di altri organismi può essere rappresentata con buona approssimazione come la risultante di due componenti, ciascuna seguente la stessa equazione di una reazione [chimica] monomolecolare reversibile.

[2] Oggi sappiamo che l'autocatalisi è condizione necessaria ma non sufficiente affinché un sistema chimico reale mostri comportamenti oscillanti. Il sistema deve anche essere lontano dall'equilibrio ed esistere in due stati stazionari quasi stabili, inoltre la crescita autocatalitica di un intermedio deve essere limitata da uno stadio auto inibitorio.

È evidente quindi l'interesse particolare di Lotka per la biologia alla quale continua ad applicare metodi mutuati dalla chimica fisica e dalla matematica.

Nello stesso anno 1910 il chimico ucraino Julius Hirniak rivendicò la priorità dell'ipotesi di reazioni chimiche con andamento periodico [3], citando un suo precedente lavoro del 1908 pubblicato in lingua rutenica[3] nella Sevcenko Gesellschaft der Wissenschaften (Lemberg).

Nel 1920, Lotka pubblicò un secondo schema di reazioni consecutive, dove il primo e il secondo stadio sono auto catalitici [6]:

$$(1)\ A + X_1 \rightarrow 2X_1$$

$$(2)\ X_1 + X_2 \rightarrow 2X_2$$

$$(3)\ X_2 \rightarrow B$$

Le corrispondenti equazioni differenziali per gli intermedi X_1 e X_2 sono:

$$dX_1/dt = k_1X_1 - kX_1X_2$$

$$dX_2/dt = k_2X_1X_2 - k_3X_2$$

dove k_1, k_2 e k_3 sono costanti di velocità. Nel caso più generale che oltre a X_1 si formi un'altra sostanza sconosciuta, si pone e $k \neq k_2$. Nell'articolo Lotka riporta uno studio matematico qualitativo di queste equazioni differenziali: ragiona infatti sulle curve delle equazioni nello spazio delle fasi (X_1, X_2), costruendole per punti. Egli individua la natura dei punti di equilibrio, in questo caso un «centro di oscillazione» e un punto di sella, che corrisponde a un equilibrio instabile. Senza alcun calcolo delle soluzioni costruì i diagramma riportato in figura 4:

Lotka associa quindi una curva chiusa con una oscillazione continua nello stesso modo concepito dai matematici di fine 800. Questo è un esempio del fatto che tale parallelo è sufficiente (almeno inizialmente) alla teoria delle oscillazioni non lineari.

La risoluzione numerica delle equazioni differenziali conduce ad andamenti oscillanti continui delle concentrazioni degli intermedi nel tempo, come mostrato in figura 5.

Anche per questo modello non sono note reazioni chimiche che lo seguano, tuttavia è a esso che fa riferimento Bray nella citazione [1] pp. 1265-1266.

Nello stesso anno Lotka pubblicò un approccio matematico generalizzato per il trattamento cinetico delle reazioni chimiche [5], che è verosimilmente il suo ultimo lavoro a carattere prettamente chimico. Infatti attorno al 1920 R. Pearl, professore di biometria e statistica demografica, gli conferì uno status di «associato» nella Johns Hopkins University di Baltimora.

[3] Lingua ruteniana: variante della lingua slava orientale parlata nel granducato di Lituania, diede origine al bielorusso e all'ucraino moderno. Fino al 1700 la lingua ufficiale del granducato non fu il lituano, ma il ruteniano.

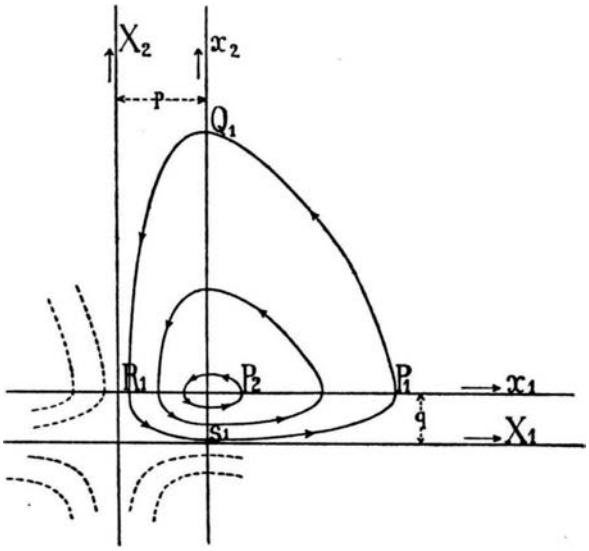

Fig. 4. Diagramma che mostra il carattere generale delle curve integrali dell'equazione dX_2/dX_1. Nel quadrante positivo di (X_1, X_2) sono curve chiuse, contenute interamente entro questo quadrante e intersecanti gli assi di (x_1, x_2) ortogonalmente. Vicino all'origine di (x_1, x_2) le curve sono praticamente ellittiche [6].

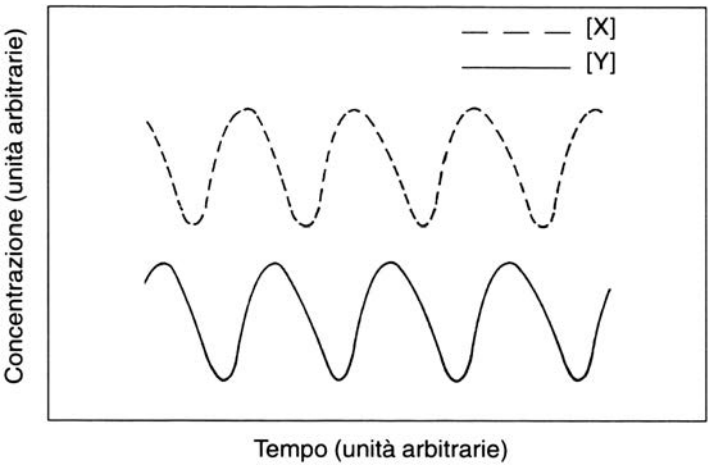

Fig. 5. Andamento oscillante periodico non smorzato delle concentrazioni degli intermedi $X \equiv X_1$ e $Y \equiv X_2$ nel secondo modello di Lotka.

Dal 1922 al 1924 realizzò e pubblicò diverse ricerche e finì il suo libro *Elements of Physical Biology*. In questo libro, fra l'altro, Lotka applica il suo modello cinetico del 1920 a problemi di epidemiologia e parassitologia e prevede l'evoluzione ciclica di un sistema biologico costituito da due specie, una parassita e l'altra ospite. Nel 1926 allo stesso sistema di equazioni giunse indipendentemente il famoso matematico italiano Vito Volterra che insieme al futuro genero Umberto D'Ancona ne ottenne la verifica sperimentale interpretando il comportamento di due specie ittiche, una predatrice e l'altra preda, presenti nel mar Mediterraneo. Per questo il modello preda-predatore è noto anche come modello di Lotka-Volterra.

Conclusioni

I successivi sviluppi della ricerca sui sistemi chimici oscillanti si sono sempre ispirati sia dal punto di vista sperimentale (individuazione degli intermedi, degli stadi elementari o considerati tali e determinazione delle costanti cinetiche) sia da quello teorico (costruzione di meccanismi, modelli Brussellator, Oregonator, ecc.) ai lavori di W.C. Bray e A.J. Lotka.

Biografia essenziale di William C. Bray

- Nasce a Wingham, Ontario, Canada, il 2 settembre 1879.
- Nel 1898 si iscrive all'Università di Toronto dove nel 1902 ottiene il B.Sc. con lode.
- Nel 1903, durante gli studi per il dottorato, pubblica il suo primo lavoro, una ricerca in cinetica che sarà poi il prevalente campo di ricerca di tutta la sua vita scientifica.
- Ottiene il dottorato in chimica nel 1905.
- Dal 1905 al 1912 è al MIT. Il contributo più importante è il Sistema di Analisi Qualitativa, che razionalizza tutto l'empirismo dell'analisi qualitativa in base alla legge dell'azione di massa e alla teoria della dissociazione elettrolitica.
- Nel 1912 va all'University of California at Berkeley da G.N. Lewis. Oltre all'attività di ricerca sviluppa metodi innovativi per l'insegnamento della chimica.
- Nel 1913 insieme a G.E.K. Branch pubblica l'articolo: Valence and Tautomerism.
- Nel 1916 diventa professore associato e infine, nel 1918, professore ordinario a Berkeley.
- Nel 1920 compie le ricerche sulla decomposizione del perossido di idrogeno catalizzata dalle coppie alogeno-alato (iodio-iodato).
- Dal 1920 al 1946, anno della morte, compie numerose importanti ricerche.
- 1943-1945: direttore del Department of Chemistry della California University a Berkeley
- Muore colpito da infarto il 26 febbraio 1946 a Berkeley.

Biografia essenziale di Alfred J. Lotka

- Nasce a Leopoli il 2 marzo 1880.
- Nel 1898 si iscrive all'Università di Birmingham (UK) dove studia chimica, ottenendo il B.Sc. nel 1901.
- 1901-1902: va Lipsia nel laboratorio di Wilhelm Ostwald affinando l'approccio termodinamico e cinetico alle reazioni chimiche di cui Ostwald fu uno dei pionieri. Durante questo periodo inizia a interessarsi di teoria matematica dell'evoluzione.

– 1902-1908: si sposta negli Stati Uniti, dove ottiene un posto di assistente chimico alla General Chemical Company. Nel frattempo continua a studiare problemi di comportamento delle popolazioni e di statistica demografica.
– Nel 1909 ottiene il titolo di M.A. (Master of Arts) in fisica dalla Cornell University.
– Dal 1909 al 1911 è assistente fisico al National Bureau of Standards.
– Nel 1910 pubblica il primo contributo sulle reazioni periodiche.
– Nel 1912 ottiene il titolo di D.Sc. (Doctor of Sciences) dalla Birmingham University
– Nel 1914 torna alla General Chemical Company, dove resta fino al 1919.
– Nel 1920 pubblica un secondo contributo sulle reazioni periodiche.
– 1925: pubblica il libro Elements of Physical Biology (Baltimora, 1925).
– Dal 1924 fino al 1948 lavora per la Metropolitan Life Insurance Company (New York City).
– Muore a Red Bank (New Jersey) il 5 dicembre 1949.

Ringraziamenti

Per la biografia di William Bray mi sono servito della memoria biografica di J. H. Hildebrand: «William Crowell Bray *1879-1946*», National Academy of Sciences, Washington D.C., 1951. Un particolare ringraziamento va alla mia collaboratrice, Dott. Emanuela Greco.

BIBLIOGRAFIA

[1] Bray, W.C., 1921. A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and its Relation to Catalysis, *Journal of the American Chemical Society*, 43, 1262-1267.
[2] Cervellati, R., 1999. Preistoria e storia delle reazioni chimiche oscillanti, *La Chimica nella Scuola*, 21, 40-46.
[3] Hirniak, J., 1910. Zur Frage der periodischen Reaktionen, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie,* 75, 675-680.
[4] Lotka, A.J., 1910a. Contribution to the theory of periodic reactions, *Journal of Physical Chemistry*, 14, 271-274; 1910b. Zur Theorie der Periodischen Reaktionen, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie*, 72, 508-511.
[5] Lotka, A.J., 1920. Contribution to the General Kinetics of Material Transformation, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 55, 137-153.
[6] Lotka, A.J., 1920. Undamped Oscillations Derived from the Law of Mass Action, *Journal of the American Chemical Society,* 42, 1595-1599.
[7] Nebbia, G., 2014. Era un chimico anche lui!, https://ilblogdellasci.wordpress.com/2014/06/10/era-un-chimico-anche-lui/
[8] Pacault, A. and Perraud, J.J., 1997. *Rythmes et Formes en Chimie*, Presses Universitaires de France, Paris.
[9] Peard, M.G. and Cullis, C.F., 1951. A periodic chemical reaction. The reaction between hydrogen peroxide and iodic acid, *Transactions of the Faraday Society*, 47, 616-630.
[10] Prigogine, I. 1961. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes (2d Ed.)*, New York: Interscience.
[11] Sharma, K.R. and Noyes, R.M., 1976. Oscillations in Chemical Systems. 13. A Detailed Molecular Mechanism for the Bray-Liebhafsky Reaction of Iodate and Hydrogen Peroxide, *Journal of the American Chemical Society*, 98, 4345-4361.