#### 1. Einleitung und Problemstellung

Oszillierende oder periodische Prozesse sind in vielen Bereichen unserer Lebenswelt alltägliche Erscheinungen. Ihr Spektrum reicht von physikalischen Vorgängen, z.B. der Bewegung eines Pendels, bis hin zu biologischen Abläufen. Zu den letzteren zählen insbesondere die *biologischen Uhren*, von denen der an die Tagesperiodik gekoppelte *circadiane Rhythmus* wohl der augenfälligste ist.

Obwohl schon im Jahre 1828 von *Fechner* [Fechner 1828] über periodische Phänomene bei der Auflösung von Eisen in Salpetersäure berichtet wurde, hielten viele Chemiker bis in die fünfziger Jahre unseres Jahrhunderts Oszillationen in chemischen Systemen für unmöglich. Ihre Einstellung ist verständlich, galten doch bis Mitte des 19. Jahrhunderts chemische Reaktionen weithin als Einbahnstraßen: So wurde von einer chemischen Umsetzung erwartet, daß sie so lange kontinuierlich weiterläuft, bis die Edukte vollständig verbraucht sind. Selbst die Existenz eines chemischen Gleichgewichts war zu dieser Zeit nicht denkbar. Gleichgewichtsreaktionen wie z.B. die Umsetzung von Essigsäure mit Ethanol galten eher als Laborkuriositäten. Erst durch die umfassenden Untersuchungen über die Natur von Gleichgewichtsreaktionen von *Saint-Gilles* und *Berthelot* in den Jahren 1860 bis 1865 wurde die Idee eines Gleichgewichtszustandes akzeptiert.

Eine ähnlich ablehnende Haltung wurde auch den oszillierenden Reaktionen entgegengebracht: Man verwarf sie als nicht reproduzierbar oder schrieb den periodischen Erscheinungen externe Ursachen zu. Nicht zuletzt gründete sich das Widerstreben der Chemiker, die Existenz oszillierender Reaktionen anzuerkennen, im zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der in seiner bekanntesten Formulierung, die von dem deutschen Physiker *Rudolf Clausius* geprägt wurde, besagt, daß die Entropie des Weltalls einem Maximum zustrebe [Clausius 1865]. Im Zusammenhang mit der statistischen Deutung der Entropie als ein Maß für Unordnung nach *Boltzmann* bedeutet der zweite Hauptsatz, daß die Unordnung des Weltalls ständig zunehmen müsse. Es stellt sich somit die Frage, wie diese Aussage mit der offensichtlichen Zunahme an Ordnung, z.B. in lebenden Systemen, zu vereinbaren sei.

Erst durch die zukunftsweisenden Arbeiten von *Ilya Prigogine*, der im Jahre 1977 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde, wurde der theoretische Unterbau für strukturbildende chemische Reaktionen geschaffen. Danach ist die Entstehung und Aufrechterhaltung von Ordnung in offenen, gleichgewichtsfernen Systemen durch Entropieexport in die Umgebung möglich (sog. *dissipative* Systeme).

Heute weiß man, daß die Ausbildung zeitlicher, räumlicher und raum-zeitlicher Strukturen fester Bestandteil des Verhaltensrepertoires vieler chemischer und biochemischer Reaktionen ist. Dennoch haben diese neuen Erkenntnisse bisher keinen Einzug in den Schulunterricht gefunden. Eine Ursache hierfür ist sicherlich im Mangel an geeigneten Experimenten zu sehen, die reproduzierbare Ergebnisse liefern. Darüber hinaus liegt den meisten dissipativen Systemen ein äußerst komplizierter Mechanismus zugrunde, dessen Erarbeitung von den Schülern nicht geleistet werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit sollen daher Experimente entwickelt werden, die einfach durchzuführen sind und deren mechanistische Beschreibung sich auf wenige Teilschritte beschränkt.

Ein besonders ästhetisches Beispiel für die Bildung räumlicher Muster sind periodische Fällungserscheinungen in Gelen, die nach ihrem Entdecker als *Liesegangsche Ringe* bezeichnet werden. Im ersten Teil der Arbeit sollen die genauen Bedingungen ermittelt werden, unter denen dieses Phänomen in verschiedenen Systemen auftritt. Ferner wird der Frage nachgegangen, auf welche Weise die langsame Bildung der *Liesegangschen Ringe* beschleunigt werden kann.

Zu den zeitlich oszillierenden Reaktionen gehören z.B. die Strom- und Potentialoszillationen bei der anodischen Belastung von Eisen in Schwefelsäure, die nach *Oetken* auch mit schulischen Mitteln realisierbar sind [Oetken; Röttgen; Ducci 1997]. Darüber hinaus kann der Mechanismus dieser Reaktion – im Gegensatz zu Oszillationen in homogenen Systemen – mit wenigen Reaktionssymbolen formuliert werden. Eine wesentliche Vereinfachung dieses Versuches ist der Ersatz der Spannungsquelle durch ein geeignetes Oxidationsmittel im Elektrolyten. Von diesen sog. *eigenoszillierenden* Systemen sind bisher nur wenige bekannt [Hudson; Tsotsis 1994]. Im zweiten Teil dieser Arbeit sollen die genauen Versuchsparameter für das Auftreten von Eigenoszillationen in verschiedenen bekannten Systemen bestimmt werden. Außerdem soll untersucht werden, ob dieses Phänomen am Kupfer, an dem bisher keine Eigenoszillationen beobachtet wurden, ebenfalls erzeugt werden kann.

Die Untersuchung der dynamischen Verhaltensweisen bei galvanischer und lokaler Kopplung elektrochemischer Oszillatoren ist ebenfalls ein Bestandteil dieser Arbeit. Neben den rein periodischen Oszillationen sind in den letzten zwanzig Jahren zunehmend aperiodische Verhaltensweisen in den Blickpunkt des Interesses gerückt. In diesem Zusammenhang hat sich mit der *Chaostheorie* ein neues Teilgebiet der Mathematik entwickelt, das von vielen Wissenschaftlern als Revolution in den Naturwissenschaften beurteilt wird. Die Fachdidaktiken der Mathematik und Physik sind bereits bemüht, diese aktuelle Thematik in die Schule zu integrieren. Inzwischen sind auch einige chemische Systeme bekannt, in denen chaotisches Verhalten gefunden wurde.

In einem weiteren Teil der vorliegenden Arbeit soll überprüft werden, ob die von *Lev et al.* entdeckten Periodenverdopplungen und determiniert chaotischen Oszillationserscheinungen am Nickel in Schwefelsäure [Osterwald; Feller 1960/Lev et al. 1988/1989/Haim et al. 1992], die man unter galvanostatischen Bedingungen erhält, mit schulischen Mitteln reproduziert werden können und somit einen experimentellen Zugang zur Chaostheorie im Chemieunterricht ermöglichen. Darüber hinaus ist die Frage nach der Existenz komplexer Eigenoszillationen (bisher sind nur regelmäßige, sog. *Ein-Peak-Eigenoszillationen* bekannt) von besonderem Interesse. Dazu soll die Dynamik der von *Oetken et al.* entdeckten Eigenoszillationen am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung bei systematischer Variation der Konzentrationsverhältnisse im Elektrolyten aufgezeichnet und mit mathematischen Methoden der Chaostheorie analysiert werden [Ducci; Oetken 1997].

Ein raum-zeitlich oszillierender Prozeß von enormer Bedeutung für den tierischen wie menschlichen Organismus ist die Entstehung und Fortleitung von Erregungen auf Nervenfasern. Bereits 1872 vermutete *Hermann*, daß dieses Phänomen elektrischer Natur sei und auf kleinen Strömen beruhe, die durch geringe Potentialunterschiede an Membranoberflächen hervorgerufen würden [Hermann 1872]. Diese frühe Hypothese hat sich aus heutiger Sicht im Grundsatz als richtig herausgestellt.

Schon im Jahre 1900 hatte *Wilhelm Ostwald* auf die Ähnlichkeit der Aktivierungsfortpflanzung an passiven Eisendrähten in konzentrierter Salpetersäure und der Erregungsweiterleitung am lebenden Nerv aufmerksam gemacht [Heathcote 1900]. Der Physiologe *Lillie* bemerkte weitere Analogien, so daß dieses System den Namen "*Ostwald-Lilliesches Modell der Nervenleitung*" bekam [Beinert; Bonhoeffer 1941]. Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit bildet die Untersuchung, ob dieses Modell, dessen Einsatz in der Schule wegen der entstehenden giftigen Stickoxide im aktiven Zustand des Eisens nicht unproblematisch ist und das nach Aussagen von Lehrern überdies häufig nicht das gewünschte Verhalten zeigt, durch eine für die Schule geeignetere Anordnung zu ersetzen ist. Ausgehend von den Eigenoszillationen im System Eisen/schwefel-saure Wasserstoffperoxid-Lösung sollen geeignete Konzentrationsverhältnisse im Elektrolyten gefunden werden, bei denen ein langer Eisenstab zwar passiviert vorliegt, auf dem jedoch durch Kontakt mit einem unedleren Metall, z.B. mit einer Zinkelektrode, eine Aktivitätswelle ausgelöst werden kann, die über den Eisenstab wandert. Ferner soll überprüft werden, ob neben der kontinuierlichen auch die saltatorische Erregungsleitung am Nerven modellhaft demonstriert werden kann. Es ist ein wesentliches Anliegen dieser Arbeit, mit der Entwicklung elektrochemischer Modellexperimente zur Darstellung der neurophysiologischen Prozesse bei der Erregungsleitung am Nerven einen Beitrag zur Vernetzung der noch viel zu isoliert nebeneinander stehenden naturwissenschaftlichen Disziplinen zu leisten.

#### 2. Die Passivität der Metalle

#### 2.1 Einführung und Definition

Der Begriff Passivität geht auf die Arbeiten von James Keir, Christian Friedrich Schönbein und Michael Faraday zurück. Schon im Jahre 1790 war Keir auf das eigentümliche Verhalten von Eisen gegenüber Salpetersäure unterschiedlicher Konzentrationen aufmerksam geworden [Keir 1790]. Er beobachtete, daß Eisen in einer verdünnten Salpetersäure-Lösung gemäß dem üblichen Mechanismus der Säurekorrosion unter Freisetzung von Wasserstoff in Lösung geht. Eine sukzessive Erhöhung der Säurekonzentration führte auch zunächst zum erwarteten Anstieg der Korrosionsgeschwindigkeit. In konzentrierter Salpetersäure waren die Eigenschaften des Eisens jedoch dramatisch verändert: Obwohl die thermodynamische Triebkraft der Korrosionsreaktion mit Erhöhung der Säurekonzentration zunahm, sank die Korrosionsgeschwindigkeit des Eisens plötzlich auf sehr kleine Werte ab. Das Eisen blieb in der konzentrierten Salpetersäure metallisch blank, eine Wasserstoffentwicklung war nicht mehr zu beobachten. Unter diesen Bedingungen verhielt es sich quasi wie ein Edelmetall. Es stellte sich nun die Frage, wie ein solches Umschlagen von schneller Korrosion zu nahezu völliger Unangreifbarkeit des Metalls zu erklären sei. Auch Schönbein war fasziniert von diesem Phänomen, als er 1836 schrieb:

"Ein noch viel räthselhafteres Verhalten zeigt unter gewissen Umständen das Eisen gegen die Salpetersäure; ein Verhalten, das, wie die Folge lehren wird, in hohem Grade verdient von wissenschaftlichen Chemikern seiner Ursache nach genauer erforscht zu werden" [Schönbein 1836].

Schönbein schlug auch als erster vor, das so veränderte Eisens "passiv" zu nennen:

"Der Einfachheit des Ausdrucks wegen, will ich in der Folge einen gegen Salpetersäure indifferent gewordenen Eisendraht einen passiven, einen von ihr angreifbaren aber einen activen nennen" [Schönbein 1836].

In der Folgezeit wurden viele Theorien zur Deutung der Passivität aufgestellt, von denen einige an dieser Stelle nur genannt werden sollen: die Reaktionsgeschwindigkeitstheorie von *M. Le Blanc* [Le Blanc 1899], die Gasbeladungstheorie von *C. Fredenhagen* (1908) [Fredenhagen 1908] und die Allotropietheorie von *A. Smits* [Smits 1939].



Michael Faraday (1791-1867)

Christian Friedrich Schönbein (1799-1868)

Grundlegende Gedanken zur Klärung der Passivität gingen schließlich von *Faraday* aus. Er postulierte in seiner *Oxidhauthypothese* im Jahre 1836, daß ein äußerst dünner, vom Auge nicht wahrnehmbarer Eisenoxidfilm auf der Metalloberfläche die Passivität bewirke [Faraday 1844]. Die Faradaysche Oxidhauthypothese wurde jedoch vor allem von *Schönbein* angezweifelt [Schönbein 1836]. Aufgrund der massiven Kritik veränderte *Faraday* seine Theorie dahingehend, daß er das Zustandekommen der Passivität einer losen Bindung des Sauerstoffs an das Eisen zuschrieb. Die heute vorliegenden experimentellen Daten lassen keinen Zweifel daran aufkommen, daß passive Metalle oxidische Deckschichten aufweisen. Faradays ursprüngliche Theorie stellt folglich die nach nunmehr über hundertfünfzig Jahren immer noch geltende Erklärung für das edelmetallähnliche Verhalten von passivem Eisen, Chrom, Nickel und den Legierungen dieser Metalle untereinander dar.

Eine umfassende Definition des Begriffs der Passivität kann wie folgt lauten: Ein Metall ist dann als passiv zu bezeichnen, wenn unter den gegebenen Reaktionsbedingungen eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit erwartet wird, d. h. die Reaktion

Me  $\longrightarrow$  Me<sup>n+</sup> + ne<sup>-</sup>

sollte leicht ablaufen; tatsächlich aber eine sehr langsame Auflösung des Metalls auftritt, was durch eine Schutzschicht aus zumeist oxidischen Korrosionsprodukten bedingt wird. Im folgenden soll die Passivität des Eisens und des Nickels ausführlich diskutiert werden.

#### 2.2 Die Passivität des Eisens

Die meisten Untersuchungen zu diesem Thema beschäftigen sich mit dem System Eisen/verd. Schwefelsäure [Bonhoeffer; Franck 1951/Franck; Weil 1952/Vetter 1958/Herbsleb; Engell 1961/Schwabe 1966/Wranglén 1985/Kaesche 1990]. Die Aufnahme von anodischen Strom-Potential-Kurven ist eine wichtige Methode, um Hinweise über das Wesen der Passivität zu erhalten. In der Korrosionsforschung ermittelt man heute Strom-Potential-Kurven mit Hilfe der potentiostatischen oder galvanostatischen Meßtechnik [vgl. Hamann; Vielstich 1998]. Eine wesentlich einfacheres Meßverfahren, das mit schulischen Mitteln realisierbar ist, soll an dieser Stelle kurz vorgestellt werden [Oetken; Röttgen; Ducci 1997]. Die Abb. 2.1 zeigt den entsprechenden Versuchsaufbau.



Abb. 2.1: Versuchsaufbau zur Aufnahme von Strom-Potential-Kurven

Wie man der Versuchsskizze entnehmen kann, ist eine Platinelektrode mit dem zu untersuchenden Metall über eine regelbare Spannungsquelle leitend verbunden, wobei die Metallprobe als Anode geschaltet ist. Das Metall wird bei einer Messung in 0,1 Vbis 0,2 V-Schritten zunehmend anodisch belastet, wobei das sich am Metall jeweils einstellende Potential gegen die Silber/Silberchlorid-Elektrode und der zwischen Metallprobe und Platinelektrode fließende Korrosionsstrom gemessen werden. Für passivierbare Metalle ergeben sich charakteristische Kurvenverläufe. Am Beispiel des Systems von Eisen in Schwefelsäure soll nun diskutiert werden, wie der Verlauf der Strom-Potential-Kurve (wegen der nur ungefähr bestimmbaren Oberflächengröße eines zugeschnittenen Eisenbleches wird auf die Angabe der Stromdichte verzichtet) verstanden werden kann. Die Abb. 2.2 zeigt die einzelnen Phasen der anodischen Strom-Potential-Kurve von Reineisen in Schwefelsäure.



Abb. 2.2: Anodische Strom-Potential-Kurve von Eisen in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , gegen NHE bei 25 °C, Eintauchfläche ca. 18 mm<sup>2</sup>.

Der in Abb. 2.2 gezeigte Kurvenverlauf ist im Prinzip stellvertretend für weitere passivierbare Metalle, wie z. B. Nickel (s. u.) und Chrom [Oetken; Röttgen; Jansen 1996]. Man kann der Strom-Potential-Kurve entnehmen, daß sich ohne anodische Belastung ein stationäres Elektrodenpotential am Eisen bei -0,25 V ausbildet (Abb. 2.2, Punkt A). Es handelt sich hierbei um das Gleichgewichtspotential der sich aktiv auflösenden Eisenelektrode, das auch *freies Korrosionspotential* genannt wird. Bei Erhöhung des Potentials steigt die Kurve zunächst nahezu linear an, und die Korrosionsgeschwindigkeit nimmt entsprechend zu (Abb. 2.2, Abschnitt A-B, *aktiver Potentialbereich*). In diesem Potentialbereich geht das Eisen mit zunehmender Geschwindigkeit nach  $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$  (1) anodisch in Lösung. Die kathodische Teilreaktion ist die Reduktion der Wasserstoff-

 $2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow H_2$ 

Ionen am Platin:

Bei einem definierten Eisenpotential (hier +0,58 V), dem sog. Passivierungspotential  $E_P$  (Abb. 2.2, Punkt **B**), fällt der Korrosionsstrom plötzlich auf sehr niedrige Werte ab. Experimentell hat *Franck* folgenden Zusammenhang gefunden [Franck; Fitzhugh 1961]:

(2)

 $E_{\rm P} = 0,58 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \text{ (pH)}$ (3)

Die Ursache hierfür liegt in der Bildung eines dünnen und porenfreien Eisenoxidfilms auf der Metalloberfläche, der sich in Säuren nur langsam auflöst:

$$2 \operatorname{Fe} + 3 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \gamma \operatorname{Fe}_2 O_3 + 6 \operatorname{H}^+ + 6 \operatorname{e}^-$$
(4)

Eingehende Untersuchungen haben gezeigt, daß vor Eintritt der Passivierung eine sog. *kritisch passivierende Stromdichte i*<sub>kr</sub> überschritten werden muß [Kaesche 1990]. Darüber hinaus deuten experimentelle Befunde darauf hin, daß die Bildung von  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*Maghämit*) nicht in einem, sondern in zwei Schritten erfolgt. So gelang es durch die Aufnahme *intermittierter Ladekurven*, die primäre Entstehung von Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in schwach schwefelsaurer Kaliumnitrat-Lösung festzustellen [Lange; Weidinger 1958]:

 $3 \operatorname{Fe} + 4 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \operatorname{Fe}_3 O_4 + 8 \operatorname{H}^+ + 8 \operatorname{e}^-$ (5)

Bei diesem Verfahren wird eine Eisenelektrode mit hoher Stromdichte intermittierend galvanostatisch anodisch belastet. In den Polarisationpausen sinkt das Elektrodenpotential auf das Gleichgewichtspotential des jeweils gebildeten Oxids.



Abb. 2.3: Intermittierende Ladekurve von Eisen in schwefelsaurer Kaliumnitrat-Lösung, verändert nach [Lange; Weidinger 1958].

Das Magnetit kann aber nicht passivierend wirken, da es sich in saurer Lösung viel zu schnell auflöst. Ferner müßte das Passivierungspotential um mehr als 0,5 V niedriger liegen, damit es dem Gleichgewichtspotential von  $Fe_3O_4$  mit

$$E_{Fe/Fe_{3}O_{4}} = -0,09 \text{ V} - 0,059 \text{ (pH)}$$
(6)

entspräche.

Die eigentliche Passivschicht kommt durch Oxidation des Magnetits zum Eisen(III)oxid zustande:

 $2 \operatorname{Fe}_{3}O_{4} + H_{2}O \longrightarrow 3 \gamma \operatorname{Fe}_{2}O_{3} + 2 \operatorname{H}^{+} + 2 \operatorname{e}^{-}$   $\tag{7}$ 

Im folgenden soll die Bildung der Passivschicht, deren Dicke etwa 3-5 nm beträgt [Vetter; Gorn 1973], vereinfacht in einem Schritt gem. (4) formuliert werden.

Die Existenz der Oxidschicht auf der Metalloberfläche hat nun weitreichende Konsequenzen für die Eigenschaften des Eisens, denn sie verhindert nahezu vollständig den Durchtritt von Ionen und Molekülen. Somit ist die aktive Eisenauflösung nach (1) blokkiert, da die Eisenionen die Deckschicht nicht mehr passieren können. Gleichzeitig kommt die Deckschichtbildung selbst zum Erliegen, weil Wassermoleküle nicht mehr direkt auf die Eisenoberfläche gelangen, was für den Fortgang der Reaktion notwendig wäre (*Autoinhibition*). Folglich bleibt auch bei Erhöhung des Eisenpotentials der Strom zunächst auf konstant niedrigen Werten. Der Abschnitt C-D in Abb. 2.2 wird daher der *passive Potentialbereich* des Eisens genannt.

Kurz unterhalb des Passivierungspotentials können Strom-Spannungsoszillationen beobachtet werden (vergl. Kap. 3).

Bei weiterer Potentialerhöhung erreicht man schließlich den sog. *transpassiven Potentialbereich* (ab Punkt **D**), und mit einer gewissen Überspannung setzt die Oxidation des Wassers unter Sauerstoffentwicklung ein:

$$2 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow O_2 + 4 \operatorname{H}^+ + 4 \operatorname{e}^-$$
(8)

Infolgedessen steigen die Stromwerte wieder an. Diese Reaktion ist am passiven Eisen möglich, da die Oxidschicht zwar molekül- und ionenundurchlässig, wohl aber ein guter Elektronenleiter ist [vergl. Hamann; Vielstich 1998].

Die Kenntnis dieser Zusammenhänge ermöglicht es, die Beobachtungen *Keirs* zu interpretieren: Die Ursache des edelmetallähnlichen Verhaltens von Eisen in konzentrierter Salpetersäure liegt darin, daß auch in diesem Elektrolyten die schützende Eisen(III)oxidschicht auf der Eisenoberfläche gebildet wird. In diesem Fall wird das Eisen jedoch nicht elektrochemisch (durch anodische Belastung mit Hilfe einer Spannungsquelle), sondern chemisch durch die stark oxidierend und damit elektronenziehend wirkenden Nitrationen (bzw. durch die Salpetersäure) in den Bereich der Passivität geführt, wobei die Nitrationen selbst zu nitrosen Gasen reduziert werden:

 $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2 H_2O$ (9)

Die Aufgabe der Spannungsquelle ist demnach von einem ausreichend starken Oxidationsmittel übernommen worden.

Zusammenfassend kann formuliert werden, daß zur Überführung eines Metalls vom aktiven in den passiven Zustand sein Elektrodenpotential über das Passivierungspotential, das von einem spontanen Absinken des Korrosionsstromes gekennzeichnet ist, angehoben werden muß. Dies kann prinzipiell auf zwei Wegen geschehen: entweder elektrochemisch durch Anlegen einer (ausreichend starken) äußeren Spannung oder chemisch durch stark oxidierende Medien, die zur Einstellung eines Mischpotentials führen, das oberhalb des Passivierungspotentials des jeweiligen Metalls liegt. Dazu muß das Oxidationsmittel zwei Anforderungen genügen: zum einen muß das Redoxpotential über dem Passivierungspotential liegen (thermodynamische Komponente) und zum anderen muß die von der kathodischen Reaktion erzeugte kathodische Grenzstromdichte über der Aktivstromdichte vor Eintreten der Passiviät liegen, d. h. sie muß höher als die kritisch passivierende Stromdichte  $i_{kr}$  sein. Um dies zu erreichen, muß die kathodische Reaktion entsprechend leicht ablaufen (kinetische Komponente).

Nach eingetretener Passivität kann dieser Zustand mit sehr geringer Stromdichte aufrecht erhalten werden. Diese Passivstromdichte ist quasi die Korrosionsstromdichte im Passivbereich und liegt in der Größenordnung von ungefähr 10  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>. Dagegen beträgt die Passivierungsstromdichte etwa 0,2 A/cm<sup>2</sup>.

Die Passivierbarkeit des Eisens wird technisch im *anodischen Korrosionsschutz* ausgenutzt. Als Beispiel sei die entsprechende Vorrichtung in Kesselwagen der Eisenbahn genannt, die zum Transport korrosiver Flüssigkeiten dienen [Zirngiebl 1993].

11

#### 2.3 Die Passivität des Nickels

Nickel verhält sich elektrochemisch zunächst ähnlich wie Eisen, da es auch zu den passivierbaren Metallen gehört. Die Abb. 2.4 zeigt die einzelnen Phasen der anodischen Strom-Potential-Kurve von Reinnickel in Schwefelsäure.

Das freie Korrosionspotential von Nickel in der verwendeten Schwefelsäure bildet sich bei ca. 0 V aus (Abb. 2.4, Punkt **A**). In Bereich **A-B** wird das Nickelpotential schrittweise erhöht, und der Stromfluß steigt linear an. In diesem Bereich findet die aktive Nickelauflösung gemäß

Ni  $\longrightarrow$  Ni<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (10)

statt. Die kathodische Teilreaktion ist die Reduktion der Wasserstoff-Ionen am Platin.



Abb. 2.4: Anodische Strom-Potential-Kurve von Nickel in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , gegen NHE bei 25 °C, Eintauchfläche ca. 2 cm<sup>2</sup>.

Bei stärkerer anodischer Belastung erfolgt bei ca. 0,5 V (Abb. 2.4, Punkt **B**) die Passivierung durch Bildung von Nickel(II)-oxid:

$$Ni + H_2O \longrightarrow NiO + 2 H^+ + 2 e^-$$
(11)

Der Vorgang der Passivierung ist von einem stark abfallenden Korrosionsstrom gekennzeichnet, da unter diesen Bedingungen zunächst fast keine Stoffumsätze mehr stattfinden (Passivbereich des Nickels, Abschnitt **C-D**).

Ab Punkt **D** steigt der Strom mit zunehmenden Potential wieder leicht an. Eingehende elektrochemische Untersuchungen haben gezeigt, daß der Passivfilm auf dem Nickel zu diesem Zeitpunkt noch dünn ist (siehe Abb. 2.5) und der Stromfluß aus dem durch die starke anodische Belastung möglich gewordenen Durchtritt von Nickel-Ionen durch die Nickel(II)-oxidschicht resultiert [Kunz; Schwabe 1964/Sato; Kudo 1974].



Abb. 2.5: Die Dicke des Passivoxids auf Nickel (o) in einer Borsäure/Borat-Puffer-Lösung als Funktion des Elektrodenpotentials gegen eine ges. Kalomelelektrode (pH 8,42; 25 °C). (Zum Vergleich: Entsprechende Messungen an Eisen (•); verändert nach [Sato; Kudo 1974].)

Die Strom-Potential-Kurve in Abb. 2.4 durchläuft bei ca. 1,75 V erneut ein Maximum. Diese *sekundäre Passivierung* fällt mit einer deutlichen Zunahme der Deckschichtdicke durch die überlagerte Reaktion

$$2 \operatorname{NiO} + H_2 O \longrightarrow \operatorname{Ni}_2 O_3 + 2 H^+ + 2 e^-$$
(12)

zusammen [Sato; Kudo 1974/Kaesche 1990] und ist von einem neuerlichen Abfall des Korrosionsstroms gekennzeichnet. In diesem Potentialbereich treten Oszillationen des Stroms und der Spannung auf, die in Kap. 6.4.1 ausführlich untersucht werden. Auf die sekundäre Passivierung erfolgt die anodische Sauerstoffentwicklung und somit ein Wiederanstieg des Stromflusses (ab Punkt **F**, *Transpassivbereich* des Nickels):

$$2 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow O_2 + 4 \operatorname{H}^+ + 4 \operatorname{e}^-$$
(13)

Eine solche Elektrodenreaktion ist möglich, da auch die Nickeloxidschichten elektronenleitend sind.

## 3. Strukturbildung in chemischen Systemen – ein historischer Überblick

Im August 1825 machte Johann Friedrich Wilhelm Herschel (1792-1871), der ebenfalls die Passivitätserscheinungen des Eisens in Salpetersäure studierte, eine spektakuläre Entdeckung: Zwischen den, wie er aussprach, "wirksamen" und "unwirksamen" Konzentrationen der Salpetersäure bemerkte er sog. "intermediäre Zustände", in denen Merkwürdiges zu beobachten ist:

"Die Wirkung [der Salpetersäure] hört für einen Augenblick auf, beginnt dann auf's Neue, hört wieder auf und so fort; solche convulsive Intermittenzen folgen einander zuweilen ziemlich langsam in Zwischenräumen von 0,5 oder 0,4 Secunden, zuweilen aber mit ungemeiner Schnelligkeit, so daß man sie nicht mehr zählen kann" [Herschel 1834].

Seine Arbeit erschien jedoch erst 1833 in den Annales de Chimie et de Physique und anschließend 1834 in den Pogendorffs Annalen, so daß die erste Veröffentlichung einer oszillierenden chemischen Reaktion von Gustav Theodor Fechner (1801-1887) aus dem Jahre 1828 stammt [Fechner 1828]. Fechner ging bei seinen Untersuchungen so vor, daß er zunächst das Eisen mit Silbernitrat-Lösung behandelte und dann Salpetersäure zusetzte. Dabei beobachtete er rhythmische Potentialschwankungen, die von einem alternierenden Auflösen und Abscheiden metallischen Silbers begleitet wurden. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde übrigens die Faradaysche Oxidhauthypothese lange (u.a. von Schönbein) angezweifelt, da man einen Widerspruch darin sah, daß sich diese Oxidschicht infolge der Säureeinwirkung zum einen bilden und zum anderen auflösen solle. Benedicks und Sederholm versuchten später, die Einwände Schönbeins gegen die Oxidhauttheorie dadurch zu widerlegen, daß sie der Salpetersäure eine oxidierende und eine auflösende Wirkung zuschrieben, jedoch wurde der Gedanke von anderen Zeitgenossen verworfen.

Um 1842 entdeckte *Schönbein* dann als erster die Stromschwingungen bei anodischer Belastung des Eisens in verdünnter Schwefelsäure (vergl. Kap. 2) [Schönbein 1842]. Ähnliche Beobachtungen machte *Joule*, der mit Hilfe des Stroms mehrerer Daniell-Zellen Oszillationen zwischen dem aktiven und transpassiven Zustand des Eisens erzeugte [Joule 1844]. *Schönbein* vermutete die Ursache dieser Erscheinung darin, daß nach dem Eintreten der Passivität durch einen gerade ausreichenden Stromfluß die lösende Wirkung der verdünnten Schwefelsäure zur Geltung komme. Nach Auflösung der Deckschicht könne der Strom wieder fließen und das Eisen passivieren. Joule erweiterte diese Theorie mit der Annahme, daß das Eintreten der Passivität bei starkem Stromfluß durch Verarmung der am Eisen zunächst befindlichen Schicht an Schwefelsäure-Molekülen ausgelöst werde. Dadurch würde es nämlich möglich sein, den Sauerstoff des Wassers zu entwickeln, der die Passivität des Eisens bewirke.

Aus heutiger Sicht wird der Mechanismus dieser Reaktion wie folgt angegeben [Oetken; Röttgen; Ducci 1997]: Taucht man das Eisenblech in die Schwefelsäure und zwingt ihm über die Spannungsquelle ein positives Potential auf, das noch unter dem Passivierungspotential liegt, so geht Eisen gemäß

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
(1)

mit hoher Geschwindigkeit in Lösung. Im Elektrodenphasengrenzraum kommt es daher zur Verdrängung der Wasserstoff-Ionen, infolgedessen steigt der pH-Wert an. Entscheidend für die Entstehung der Oszillationen ist die pH-Abhängigkeit der Deckschichtbildungsreaktion:

$$2 \operatorname{Fe} + 3 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \gamma \operatorname{Fe}_2 O_3 + 6 \operatorname{H}^+ + 6 \operatorname{e}^-$$
(2)

Damit muß auch die Lage des Passivierungspotentials  $E_P$  pH-abhängig sein. Experimentell wurde folgender Zusammenhang gefunden [Franck; Fitzhugh 1961]:  $E_P = 0,58 - 0,059$  (pH).

Die Abb. 3.1 veranschaulicht diese Beziehung.



Abb. 3.1: Die pH-Abhängigkeit des Passivierungspotentials E<sub>P</sub> von Eisen

Das Passivierungspotential nimmt demnach bei einer geringeren Wasserstoff-Ionen-Konzentration kleinere Werte an. Es tritt der Fall ein, daß das Passivierungspotential das von außen angelegte Elektrodenpotential erreicht und somit die thermodynamische Grundlage für die Passivierungsreaktion (2) geschaffen ist. Wie bereits erwähnt, finden aufgrund der schlechten Teilchendurchlässigkeit der Oxidschicht keine weiteren Stoffumsätze mehr statt. Deshalb kann das Konzentrationsgefälle an H<sup>+</sup>-Ionen zwischen Elektrolytinnerem und unmittelbarer Elektrodennähe wieder ausgeglichen und die Deckschicht langsam aufgelöst werden:

$$\gamma - Fe_2O_3 + 6 H^+ \longrightarrow 2 Fe^{3+} + 3 H_2O$$
(3)

Durch diesen Prozeß wird die Eisenelektrode wieder aktiviert und der Zyklus, bestehend aus den Teilgleichungen (1) bis (3), wird erneut durchlaufen.

Die spontane Ausbildung räumlicher Strukturen in chemischen Systemen wurde erstmals von dem Chemieprofessor *F. F. Runge* im Jahre 1850 beschrieben. *Runge* veröffentlichte neben anderen Schriften zwei Bücher, die heute zu den Raritäten der Bibliotheken und Archive gehören: "Zur Farben-Chemie" und "Der Bildungstrieb der Stoffe" [Runge 1850/1855]. Diese beiden Bücher enthalten eine Vielzahl farbiger Strukturbildungen auf ungeleimten weißem Papier, die er mit folgender Technik herstellte: Er tropfte in der Mitte des saugfähigen Papiers eine Lösung A, wartete bis das so imprägnierte Papier getrocknet war und verfuhr dann in gleicher Weise mit einer Lösung B, wobei sich aus A und B schönste farbige Muster aus schwerlöslichen Niederschlägen bildeten (sog. *Professorenkleckse*) (Abb. 3.2).



Abb. 3.2: Runge-Bild [Harsch; Bussemas 1985]

Abb. 3.3.: Kapillarbild von Deiss (Lösung A: Kaliumchromat; Lösung B: Mangan- und Kaliumsulfat) [Deiss 1939]

Durch periodisches Aufsetzen der Lösung B erhielt *Runge* auch rhythmische Niederschlagfiguren in Form konzentrischer Ringe. Solche periodischen Ausfällungen können aber auch ohne äußeren Schrittmacher – ähnlich den im Jahre 1896 entdeckten *Liesegangschen Ringen* – auftreten, wie in einem Artikel von *E. Deiss* zu lesen ist (Abb 3.3) [Deiss 1939]. Für analytische Chemiker gilt *Runge* als Vater der Papierchromatographie. Zur physikalisch-chemischen Deutung der Runge-Bilder sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Harsch; Bussemas 1985]. Eine umfassende Betrachtung der angesprochenen *Liesegangschen Ringe*, die periodische Fällungserscheinungen in Gelen bezeichnen, erfolgt in Kap. 4.

Im Jahre 1901 griff *H. L. Heathcote* auf Veranlassung von *Wilhelm Ostwald* das System Eisen/Salpetersäure wieder auf. *Ostwald* war nämlich die Analogie zwischen der Erregung eines Nerven und der Aktivierung eines passiven Eisenstabes in konzentrierter Salpetersäure durch einen kathodischen Stromstoß aufgefallen (vergl. Kap.8). In einem im Jahre 1907 erschienenem Artikel bestätigte Heathcote die Beobachtung der wellenförmigen Aktivitätsausbreitung, die seit den Untersuchungen von *G. Wetzlar* bekannt waren [Wetzlar 1827/Heathcote 1901/1907].

In dieser Zeit entdeckte *W. Ostwald* mit den Strom- und Spannungsschwankungen bei der anodischen Belastung von Chrom in Salzsäure eine weitere oszillierende chemische Reaktion [Ostwald 1900]. Drei Jahre später beschrieben *G. Bredig* und *J. Weinmayr* periodische Erscheinungen bei der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid durch Quecksilber (siehe Kap. 5.2) [Bredig; Weinmayr 1903].

Obwohl es neben den genannten noch viele weitere Entdeckungen periodischen Verhaltens während chemischer Reaktionen gab und oszillierende Vorgänge in der Physik, Astronomie und Biologie schon damals als alltägliche Erscheinungen bekannt und akzeptiert waren, hielten viele Chemiker bis vor wenigen Jahrzehnten ihre Disziplin in wundersamer Weise gefeit vor periodischen Phänomenen. Es wurde behauptet, solche Reaktionen verstießen gegen die derzeit gültigen Naturgesetze, da die verbreitete Meinung vorsah, daß die Umsetzung zweier Substanzen so lange stetig weiterläuft, bis die Edukte entweder verbraucht sind oder sich ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Die bereits beobachteten periodischen Erscheinungen wurden für Laborkuriositäten gehalten oder als nicht reproduzierbar verworfen, indem ihre Ursache externen Störungen im Verlauf der Reaktion zugeschrieben wurde. In erster Linie gründete sich das Widerstreben der Chemiker, die Existenz oszillierender chemischer Reaktionen anzuerkennen, auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, der fordert, daß ein abgeschlossenes System den Zustand maximaler Strukturlosigkeit und Unordnung (Entropie) anstrebt. Demnach müssen chemische Reaktionen, vorausgesetzt, es gibt keinen Austausch von Energie und Materie mit der Umgebung, kontinuierlich einem Gleichgewichtszustand zustreben. Es ist daher wenig verwunderlich, daß das von A. J. Lotka im Jahre 1910 entwickelte hypothetische autokatalytische Reaktionsschema, das zu Oszillationen auf dem Weg zum Gleichgewichtszustand fähig ist, kein großes Echo in der Fachwelt auslöste [Lotka 1910]. Im Jahre 1920 veröffentlichte Lotka eine Weiterentwicklung seines Reaktionsschemas, das später unter dem Namen "Schweine-Bauern-Zyklus" bekannt wurde [Lotka 1920]:

(1)  $G + A \longrightarrow 2A$ (2)  $A + B \longrightarrow 2B$ (3)  $B \longrightarrow$  (sterben ab)

Im ersten Schritt bedeutet G die Menge an verfügbarem Gras, das von den Tieren A gefressen wird. Die Tiere A vermehren sich und dienen im zweiten Schritt dem Räuber B als Nahrung, dessen Population auf Kosten von A anwächst. Schließlich sterben die Räuber B im letzten Schritt ab.

Ebenso wenig Beachtung fand der Bericht über eine oszillierende Reaktion von *W. Bray* im Jahre 1921 [Bray 1921]. *Bray* beschäftigte sich mit der iodatkatalysierten Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff und Wasser. Im Verlauf dieser Reaktion bemerkte *Bray* periodische Erscheinungen bezüglich der Sauerstoffentwicklung und der Iodkonzentration. Er hatte mit diesem System die erste *homogene oszillierende Reaktion* entdeckt und somit die bis dahin weit verbreitete, aber niemals bewiesene These widerlegt, daß das (inzwischen nicht mehr wegzudiskutierende) periodische Verhalten einiger Systeme stets das Resultat wechselnder Grenzflächenzustände sei, d.h. das Vorhandensein struktureller Heterogenität erfordere. Selbst bei dem Bray-System vermuteten einige Wissenschaftler wie z.B. *F. O. Rice* und *O. M. Reiff* [Rice; Reiff 1931], daß es sich um eine heterogene Reaktion handele, die auf der Oberfläche von Staubpartikeln abliefe. Schon deutlich größeres Interesse an oszillierenden chemischen Reaktionen wurde durch eine eher zufällige Entdeckung des russischen Chemikers B. Belousov im Jahre 1958 geweckt: Als er versuchte, Citronensäure in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbromat und einem Cer(IV)-salz zu oxidieren, bemerkte er das rhythmische Verschwinden und Wiederauftreten der gelben Farbe des Cer(IV)-Ions [Belousov 1958]. A. M. Zhabotinsky begann diese Reaktion systematisch zu untersuchen und erkannte u.a., daß die Funktion des Cer(IV)-Ions die Elektronenübertragung ist [Zhabotinsky 1964]. Daraufhin ersetzte Zhabotinsky das Cer- durch ein Eisensalz, was einen Farbumschlag zwischen rot und blau bewirkt. Es wurden noch viele andere Varianten der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) entwickelt, z.B. von T. S. Briggs und W. C. Rauscher [Briggs; Rauscher 1973]. Sie kombinierten die BZ- mit der Bray-Reaktion und erhielten einen sehr eindrucksvollen periodischen Farbumschlag von farblos über goldgelb  $(I_2)$  nach blau  $(I_3^-$  - Stärkekomplex). Eine umfassende Theorie zum Mechanismus der BZ-Reaktion wurde 1972 von R. J. Field, E. Körös und R. M. Noyes entwickelt [Noyes; Field; Körös 1972/Noyes 1973]. Das Schema besteht aus achtzehn Teilreaktionen, an denen einundzwanzig verschiedene Moleküle bzw. Ionen beteiligt sind.

Der eigentliche Durchbruch dieser Thematik gelang schließlich nicht durch weitere Entdeckungen, sondern durch die Erweiterung der klassischen Thermodynamik auf Systeme fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht durch den Brüsseler Wissenschaftler *I. Prigogine* mit seinen Mitarbeitern [Glansdorff; Prigogine 1971/ Nicolis; Prigogine 1977/Prigogine 1978]. Er erkannte, daß die klassische Thermodynamik nur für abgeschlossene Systeme gilt, die ihren Gleichgewichtszustand fast erreicht haben. Alle offenen Systeme, die in einem ständigen Energie- und Materieaustausch mit der Umgebung stehen, befinden sich demgegenüber in einem Nichtgleichgewichtszustand und können im Einklang mit dem zweiten Hauptsatz durch *"Entropieexport"* [Ebeling; Feistel 1982; Ebeling; Engel; Herzel 1990] in ihre Umgebung Strukturen ausbilden. Von *Prigogine* wurde daher der Begriff der *dissipativen Systeme* geprägt, da auf Kosten einer ständigen Energiedissipation (Energieentwertung) ein hoher Ordnungsgrad in diesen Systeme aufrechterhalten wird. Für seine wegweisenden Arbeiten auf diesem Gebiet wurde *Prigogine* 1977 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet.

Die dissipativen Systeme lassen sich wie folgt einteilen:

- a) Zeitliche Strukturbildung
- b) Stationäre räumliche Strukturen
- c) Raum-zeitliche Oszillationen

Zu den zeitlichen Strukturbildungen gehören die homogenen und heterogenen oszillierenden Reaktionen, wie z.B. die BZ-Reaktion oder die rhythmischen Strom- und Spannungsschwankungen bei der anodischen Polarisation von Eisen in Schwefelsäure (Abb. 3.4). Ein Beispiel für stationäre räumliche Strukturen sind die von dem Mathematiker *A. M. Turing* bereits 1952 vorausgesagten, jedoch erst 1990 von einer Arbeitsgruppe aus Bordeaux unter der Leitung von *DeKepper* im Experiment gefundenen *Turingmuster* (Abb 3.5) [Turing 1952/Castets; Dulos; Boissonade; DeKepper 1990]. Raum-zeitliche Oszillationen können z.B. ebenfalls im BZ-Reaktionssystem beobachtet werden, indem eine Lösung derselben Komponenten, aber in anderen Konzentrationen als bei der zeitlich oszillierenden Reaktion, in eine Kristallisierschale gebracht wird. Nach einigen Minuten bilden sich ausgehend von verschiedenen Reaktionszentren wandernde chemische Wellen aus (Abb. 3.6) [Zaikin; Zhabotinsky 1970/Winfree 1972].



Abb. 3.4: Strom(-)-Potential(-)-Oszillationen von Eisen in Schwefelsäure



Abb. 3.5: Turingmuster bei der Chlorid-Iodid-Malonsäure (CIMA)-Reaktion [Deutsch 1994]



Abb. 3.6: Raum-zeitliche Strukturbildung bei der BZ-Reaktion

*Prigogine* und Mitarbeiter schlugen außerdem ein mathematischen Modell vor, mit dem die Reaktionsfolge oszillierender Reaktionen beschrieben werden kann [Prigogine; Nicolis 1967/Lefever; Nicolis 1971]. Dieses unter dem Namen *Brüsselator* bekannt gewordene Reaktionsschema besteht aus den folgenden vier Teilschritten:

|     | A + B    | > | D + E  |
|-----|----------|---|--------|
| (4) | X        | > | E      |
| (3) | 2 X + X' | • | 3 X    |
| (2) | B + X —  | > | D + X' |
| (1) | A        | > | Х      |

In diesem Schema verläuft der dritte Schritt autokatalytisch.

In Anlehnung an dieses Modell entwickelten *J. <u>Matsuzaki</u>, T. <u>Nakajima</u> und <i>H. A. Liebhafsky* den sog. MNL-Reaktionsmechanismus für die *Bray*-Reaktion, der die folgenden unbedingt notwendigen Reaktionsschritte enthält [Matsuzaki; Nakajima; Liebhafsky 1974]:

|     | $4 H_2O_2$               | > | $4 H_2 O + 2 O_2$                      |
|-----|--------------------------|---|--|
| (4) | $HIO_2 + H_2O_2$         | > | $HIO_3 + H_2O$                         |
| (3) | $2 HIO_2 + HIO + H_2O_2$ | > | $3 \text{ HIO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ |
| (2) | $HIO_2 + H_2O_2$         | > | $HIO \ + \ H_2O \ + \ O_2$             |
| (1) | $HIO_3 + H_2O_2$         | > | $HIO_2 + H_2O + O_2$                   |

Man erkennt, daß der autokatalytische Schritt (3) des Brüsselators und somit auch des MNL-Mechanismus trimolekular ist. Darin liegt die Schwäche dieses Schemas, da trimolekulare Reaktionen höchst unwahrscheinlich sind. Zusammenfassend kann man sagen, daß solche Modelle drastische Vereinfachungen der realen molekularen Abläufe sind, denen zwar bei der Modellierung chemischer Reaktionen eine orientierende Rolle zukommt, deren Vorhersagewert jedoch nicht überbewertet werden sollte.

Die Arbeiten *Prigogines* führten schließlich zur endgültigen Anerkennung oszillierender Reaktionen und lösten damit vielfältige Forschungsaktivitäten aus. So gelang es Ende der siebziger Jahre durch *I. R. Epstein* und *K. Kustin*, zu denen später noch *P. de Kepper* und *M. Orban* stießen, erstmals ein geeignetes Verfahren zum systematischen Auffinden homogener periodischer Reaktionen zu entwickeln. Sie formulierten zunächst drei Bedingungen, die sie für notwendig oder zumindest günstig für das Auftreten chemischer Oszillationen hielten:

- 1. Das System muß weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sein; d.h.  $\Delta G < 0$ ;
- Es muß eine Rückkopplung existieren, so daß irgendein Produkt eines beliebigen Schrittes in der Reaktionsfolge seine eigene Bildungsgeschwindigkeit beeinflußt (Rückkopplungskonzept);
- 3. Das System muß unter den gleichen äußeren Bedingungen mindestens zwei stabile Zustände besitzen;
   (Bistabilität).

Man kann noch eine vierte Bedingung nennen, die jedoch mit dem Rückkopplungskonzept eng verwandt ist:

 4. Das System muβ einen Reaktionsschritt beinhalten, dessen Verlauf nicht linear ist (Nichtlinearität)
 Beispiele: Autokatalyse, Autoinhibition

Bei der Durchsicht der Literatur nach Umsetzungen, die diesen Anforderungen genügen könnten, stieß die Gruppe um *Epstein* auf zwei autokatalytisch verlaufende Reaktionen, in denen jeweils Iod als Zwischenprodukt auftaucht. Davon erwies sich dann noch eine als bistabil, und durch Kombination beider Reaktionen im Durchfluß-Rührkessel-

Reaktor, der die Offenheit des Systems gewährleistet (engl.: Continuous-Flow Stirred Tank-Reactor, CSTR), entwickelten sie den Iodat-Arsenit-Chlorit-Oszillator – die erste systematisch gefundene Oszillation.

Seit Anfang der siebziger Jahre sind nicht nur periodische, sondern auch aperiodische Verhaltensweisen in den Blickpunkt des Interesses gerückt. In diesem Zusammenhang hat sich die *Chaostheorie* entwickelt, die eine Vielzahl von Methoden zur Analyse scheinbar strukturloser Datensätze bereitstellt (vergl. Kap. 6). Die Bedeutung, die viele Naturwissenschaftler der Chaosforschung beimessen, wird durch das folgende Zitat deutlich [in: Peitgen; Jürgens; Saupe 1994]

"Chaosforschung – das interessanteste Forschungsgebiet, das es gegenwärtig gibt. Ich bin davon überzeugt, daß die Chaosforschung eine ähnliche Revolution in den Naturwissenschaften bewirken wird, wie es die Quantenmechanik getan hat."

Gerd Binnig

Nobelpreisträger für Physik

# 4. Die Liesegangschen Ringe – ein faszinierendes Beispiel räumlicher Strukturbildung

#### 4.1 Einführung

Im Jahre 1896 machte *R. E. Liesegang* eine aufregende Entdeckung: Bei Untersuchungen zum Wachstum von Silberchromat in Gelatine beobachtete er, daß das Auftropfen von Silbernitrat-Lösung auf eine Gelatinefläche mit geringem Kaliumdichromatgehalt nicht zu einem gleichförmigen Silberchromat-Niederschlag, sondern nach einigen Stunden zur Ausbildung konzentrischer Ringe führt [Liesegang 1896]. Diese Ringe bezeichnete *Liesegang* als *A-Linien*. Erst später wurden sie nach ihrem Entdecker als *Liesegang*sche *Ringe* benannt. Weitere Untersuchungen führten *Liesegang* zu der Erkenntnis, daß die A-Linien auch bei anderen chemischen Reaktionen in Gallerten erscheinen, bei denen schwerlösliche Niederschläge entstehen [Liesegang 1898].



Raphael Eduard Liesegang (1869-1947)

Seit *Liesegangs* Entdeckung sind viele Publikationen zu dieser Thematik erschienen. In den wenigsten Artikeln sind jedoch reproduzierbare Ansätze zur Erzeugung *Liesegangs*cher Ringe beschrieben. Im folgenden sollen zunächst geeignete Bedingungen für das Gelingen des "klassischen" *Liesegang*-Experiments angegeben werden. Darüber hinaus wird die Entstehung periodischer Schichten (*Liesegang-Bänder*) im

Reagenzglas anhand eindrucksvoller Beispiele geschildert. So treten z.B. beim Eindiffundieren von Ammoniak-Lösung in ein cobaltsalzhaltiges Gelatinegel wunderschöne blau-grüne Cobalthydroxid-Schichten auf, die sehr eng zusammen liegen, jedoch scharf voneinander abgesetzt sind. Demgegenüber können z.B. bei der rhythmischen Fällung von weißem Zinkcarbonat niederschlagsfreie Zwischenzonen von bis zu einigen Zentimetern Höhe beobachtet werden.

Ferner soll der Frage nachgegangen werden, ob das Auftreten der *Liesegang*schen Ringe auf Reaktionen in Gelen beschränkt ist oder auch im wäßrigen Medium gelingt, sofern ungestörte Diffusion und die Lokalisierung der schwerlöslichen Umsetzungsprodukte auf andere Weise, wie z.B. in Kapillaren mit sehr geringem Durchmesser, gewährleistet ist.

Schließlich soll versucht werden, periodische Ammoniumchlorid-Schichten in einem langen, dünnen Glasrohr, in dem Ammoniak- und Chlorwasserstoff-Gas von beiden Seiten gegeneinander diffundieren, zu erhalten.

#### 4.2 Experimentelle Untersuchungen zur Bildung der Liesegangschen Ringe

#### 4.2.1 Liesegangsche Ringe in Gelatine

Ausgangspunkt der folgenden experimentellen Betrachtung ist der historische Versuch *Liesegangs*.

Versuch 4.1: Liesegangsche Ringe im System Kaliumdichromat/Silbernitrat in der Petrischale

#### Geräte und Chemikalien:

250-mL-Becherglas, Magnetrührer mit Heizung, Tropfpipette, Petrischale ( $\emptyset$  ca. 10 cm), Gelatine, Kaliumdichromat, Silbernitrat-Lösung, c(AgNO<sub>3</sub>) = 0,5 mol/L.

#### Versuchsdurchführung:

Zunächst werden 3 g Gelatine in 97 g Wasser gegeben. Diese Lösung wird solange erwärmt, bis sie klar ist. Anschließend werden 0,01 g Kaliumdichromat in 15 mL der Gelatine-Lösung gelöst *(innerer Elektrolyt)* und in die Petrischale gefüllt. Nach dem Abkühlen wird in der Schalenmitte ein Tropfen der Silbernitrat-Lösung aufgetragen *(äußerer Elektrolyt)*. Nun wird die Petrischale mit einer größeren abgedeckt.

#### Beobachtung:

Unmittelbar nach dem Aufbringen des Tropfens fällt in der Schalenmitte an der Phasengrenze Gelatine/Silbernitrat-Lösung ein rotbrauner kreisförmiger Niederschlag aus, um den sich innerhalb von zwei Stunden etwa zehn rotbraune konzentrische Ringe mit niederschlagsfreien Zwischenräumen bilden (Abb. 4.1). Der Abstand zwischen den Ringen wird um so größer, je weiter sie vom Mittelpunkt entfernt sind, und die zu Beginn durch die Chromat-Ionen gelb schimmernde Gelatine ist in den Zwischenräumen entfärbt. Die Untersuchung der Ringstrukturen unter dem Mikroskop liefert ein erstaunliches Ergebnis: Zwischen den rotbraunen Ringen ist ein weiteres Ringsystem, bestehend aus dünnen weißen Linien, entstanden.



Abb. 4.1: Liesegangsche Ringe aus Silberchromat

#### Auswertung und Interpretation:

Durch die Diffusion von Silber(I)-Ionen in die Gelatine wird rotbraunes Silberchromat ausgefällt:

### $2 \text{ Ag}^+ + \text{ CrO}_4^{2-} \longrightarrow \text{ Ag}_2\text{CrO}_4$

Zur Erklärung des Phänomens, daß die Niederschlagsbildung mit zunehmender Versuchsdauer nicht mehr gleichförmig, sondern diskontinuierlich verläuft, sind zahlreiche Theorien aufgestellt worden, von denen die wichtigsten an dieser Stelle nur genannt werden sollen: Übersättigungstheorie und Ostwald-Reifung von Wilhelm Ostwald [Ostwald 1897/1900], Adsorptionstheorie von S. C. Bradford [Bradford 1922], Diffusionswellentheorie von Wolfgang Ostwald [Ostwald 1925], Koagulationstheorie von K. C. Sen und N. R. Dhar [Sen; Dhar 1924]. Viele dieser Theorien haben einen Grundgedanken gemein, der schon 1897 von Wilhelm Ostwald in seiner Übersättigungstheorie formuliert wurde, und noch heute im Grundsatz als gültig anerkannt wird: Sie besagt, daß sich durch Diffusion der Silbernitrat-Lösung in der Gelatine eine Lösung bildet, die an Silberchromat übersättigt ist. Die Ausfällung des Niederschlages erfolgt aber nicht sofort, sondern erst, wenn eine "metastabile" Grenze überschritten ist. Die Zone um das gebildete Silberchromat verarmt durch Diffusion der Chromat-Ionen in Richtung des Niederschlages und ihrer dortigen Ausfällung, so daß das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat in diesem Bereich nicht mehr überschritten wird. Erst in einem weiter entfernten, kreisförmigen Gebiet kommt es beim Erreichen der Silber(I)-Ionen wieder zur Niederschlagsbildung, derselbe Vorgang wiederholt sich.

Für den wachsenden Abstand zwischen den Ringen mit zunehmender Entfernung vom Mittelpunkt liefert die Übersättigungstheorie ebenfalls eine schlüssige Erklärung: Demnach wird das Löslichkeitsprodukt von Silberchromat immer später erreicht, weil die Konzentration der Silber(I)-Ionen beim Weiterdiffundieren durch wiederholtes Ausfällen von Silberchromat sukzessive kleiner wird.

Die Übersättigungstheorie beantwortet jedoch nicht die Frage, warum die Ausbildung des Konzentrationsgradienten bzgl. der Chromat-Ionen im Gel trotz eindiffundierender Silbernitrat-Lösung möglich ist. Da Ringstrukturen auch dann auftreten, wenn innerer und äußerer Elektrolyt vertauscht werden, ist ihre Entstehung nicht, wie vielleicht vermutet werden könnte, auf unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten der gelösten Salze im Gel zurückzuführen. Vielmehr kommt der Aufbau des Konzentrationsgradienten nur deshalb zustande, weil die ungehemmte Diffusion des gelösten Silbernitrates in das Gel durch die Niederschlagsbildung verhindert wird: Das ausgefallene Silberchromat wirkt wie eine "Barriere" für den äußeren Elektrolyten, deren Überwindung die notwendige Zeit für die Entstehung des Konzentrationsgefälles liefert.

Im Jahre 1900 schlug Ostwald eine weitere Theorie zur Erklärung der periodischen Strukturen vor, die ebenfalls heute noch große Anerkennung findet: das Prinzip der Ostwald-Reifung. Ausgangspunkt dieser Theorie ist der bereits ausgefällte Niederschlag, dessen unterschiedlich großen Kristalle in ihrem Wachstum konkurrieren. Danach wachsen große Kristalle schneller als kleine. Folglich verarmt die unmittelbare Umgebung eines großen Kristalls stärker an entsprechenden verfügbaren Ionen als die eines kleineren Kristalls. Es entsteht ein Konzentrationsgradient, so daß im zeitlichen Mittel mehr Ionen aus der Umgebung des kleinen Kristalls in Richtung des größeren diffundieren als umgekehrt. Dies führt schließlich dazu, daß aus dem Gleichgewicht zwischen fester und gelöster Phase des kleineren Kristalls ständig Ionen entfernt werden, bis sich dieser letztlich wieder auflöst. Auf diese Weise entstehen Ansammlungen freiliegender größerer Kristalle, und erst in einem weiter entfernten Gebiet, in dem der Konzentrationsgradient an Einfluß verliert, können neue beständige Kristalle entstehen. Erst Jahre später haben die kinetischen Betrachtungen des Kristallwachstums von Kossel und Stranski gezeigt, daß größere Kristalle tatsächlich schneller wachsen als kleinere [Kleber 1961]. Gegen die Theorie der Ostwald-Reifung spricht allerdings, daß

28

die Niederschläge der Liesegangschen Ringe oft nicht kristalliner Natur sind. Für kristalline Schichtungen scheint diese Theorie dennoch eine akzeptable Erklärung zu sein, zumal in diesen Systemen keine kompakten Schichten ausgebildet werden, die als "Diffusionsbarriere" wirken können (vergl. Abb. 4.3, rechts).

Die Bildung des sekundären Ringsystems bei der Silberchromat-Fällung ist auf Verunreinigung der Gelatine zurückzuführen. So kann es z.B. durch vorhandene Chloride zur Fällung von weißem Silberchlorid kommen, die – analog der von Silberchromat – periodisch erfolgt:

 $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ 

Die Entstehung eines feinen Ringsystems auch *ohne* Kaliumdichromat als inneren Elektrolyten bestätigt diese Vermutung.

Die Bildung Liesegangscher Ringe ist auch im Reagenzglas durchführbar, was im folgenden Experiment anhand eines besonders beeindruckenden Systems gezeigt werden soll.

#### Versuch 4.2: Periodische Fällungserscheinungen von Cobalthydroxid im Reagenzglas

#### Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas mit passendem Gummistopfen, 250-mL-Becherglas, Magnetrührer mit Heizung, 5-mL-Kolbenpipette, Gelatine, Cobaltchlorid-Hexahydrat CoCl<sub>2</sub> x 6 H<sub>2</sub>O, konz. Ammoniak-Lösung,  $w(NH_3) = 25 \%$ .

#### Versuchsdurchführung:

In dem Becherglas werden 3 g Gelatine in 97 g Wasser unter Erwärmen gelöst. Anschließend wird 0,5 g Cobaltchlorid-Hexahydrat in 15 mL der 3%-igen Gelatine-Lösung gelöst und in ein Reagenzglas gefüllt. Sobald die Gelatine erstarrt ist, wird sie mit 3 mL Ammoniak-Lösung überschichtet. Das Reagenzglas wird mit einem Stopfen verschlossen und in einen Reagenzglasständer gestellt.

Beobachtung: An der Phasengrenze Gelatine/Ammoniak-Lösung fällt sofort beim Überschichten ein blau-grüner Niederschlag aus. Innerhalb einiger Stunden hat sich diese Niederschlagszone ca. 0,5 cm in die rot gefärbte Gelatine hinein ausgedehnt. Bei genauer Betrachtung erkennt man, daß nun die Ausfällung nicht mehr kontinuierlich verläuft: Unter der gleichförmigen Niederschlagszone entstehen blau-grüne Schichten, die jedoch noch sehr eng zusammenliegen. Nach einem Tag haben sich weitere Schichten mit nun deutlich sichtbaren niederschlagsfreien Zwischenräumen ausgebildet, in denen die Rotfärbung der Gelatine verschwunden ist. In Abb. 4.2 ist zu erkennen, daß der Abstand zwischen den Schichten größer wird. Gelegentlich fällt der Niederschlag in Form einer Spirale aus (Abb. 4.2, rechts).



Abb. 4.2: Periodische und spiralförmige Fällung von Cobalthydroxid

#### Auswertung und Interpretation:

Die Rotfärbung der Gelatine ist auf die Anwesenheit hydratisierter Cobalt(II)-Ionen zurückzuführen, die als Hexaaquacobalt(II)-Komplexe vorliegen. Beim Eindiffundieren der Ammoniak-Lösung in die Gelatine wird zunächst gleichförmig und mit zunehmender Versuchsdauer diskontinuierlich blau-grünes Cobalt(II)-hydroxid ausgefällt:

 $Co^{2+}(aq) + 2 OH^{-} \longrightarrow Co(OH)_2$ 

Dadurch nimmt die Konzentration der hydratisierten Cobalt(II)-Ionen ab, die Gelatine wird in den niederschlagsfreien Zwischenräumen entfärbt.

Die Musterbildung erfolgt nach dem in Vers. 4.1 bereits diskutierten Mechanismus.

In Tab. 4.1 sind weitere Systeme aufgeführt, die im Reagenzglas ähnliche Muster bilden (vergl. Abb. 4.3 bis 4.7).

| Innerer Elektrolyt                                   | Äußerer Elektrolyt                                   | Niederschlag/Farbe                                     |
|--|--|--|
| (15 mL 3%ige Gelatine)                               |  |  |
| 0,5 g MgCl₂ x 6 H₂O                                  | $NH_3$ -Lösung, w = 25 %                             | Mg(OH) <sub>2</sub> , weiß                             |
| 1,5 g MnCl <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O         | $NH_3$ -Lösung, w = 25 %                             | Mn(OH) <sub>2</sub> , weiß/gelb                        |
| 0,5 g Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>              | $NH_3$ -Lösung, w = 25 %                             | Pb(OH) <sub>2</sub> , weiß                             |
| 1 g ZnSO₄ x 7 H₂O                                    | K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], c = 0,5 mol/L | $Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ , orange                            |
| 0,25 g Kl  | ges. Pb(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> -Lösung    | Pbl <sub>2</sub> , gelb                                |
| 0,01 g K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | AgNO <sub>3</sub> -Lösung, c = 0,5 mol/L             | AgCrO <sub>4</sub> , rotbraun                          |
| 0,27 g ZnSO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O          | $NH_3$ -Lösung, w = 25 %                             | Zn(OH) <sub>2</sub>                                    |
| 0,17 g CaCl₂   | $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung, c = 0,5 mol/L                | CaCO₃, weiß  |
| 0,27 g ZnSO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O          | $(NH_4)_2CO_3$ -Lösung, c = 0,5 mol/L                | ZnCO₃, weiß  |
| 0,08 g CaCl <sub>2</sub>                             | $(NH_4)_2HPO_4$ -Lösung, c = 0,1 mol/L               | Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , weiß |
| 0,08 g MnCl <sub>2</sub> x 4 H <sub>2</sub> O        | $(NH_4)_2HPO_4$ -Lösung, c = 0,1 mol/L               | Mn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , weiß |
| 0,93 g H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>                | CuSO₄-Lösung. c = 1 mol/L                            | CuB₄O <sub>7</sub> , blau                              |

Tab. 4.1: Übersicht zur Bildung geschichteter Niederschlagsstrukturen



Abb. 4.3: Periodische Fällung von Silberchromat (links) und Calciumcarbonat (rechts)

4. Die Liesegangschen Ringe – ein faszinierendes Beispiel räumlicher Strukturbildung



Abb. 4.4: Periodische Fällung von Magnesiumhydroxid (Mitte und rechts). Im rechten Bild ist die Entstehung eines Ringes zu sehen.



Abb. 4.5: Periodische und spiralförmige Fällung von Manganhydoxid



Abb. 4.6: Periodische Fällung von Calciumphosphat (links) und Bleiiodid (rechts)

4. Die Liesegangschen Ringe - ein faszinierendes Beispiel räumlicher Strukturbildung



Abb. 4.7: Periodische Fällung von Zinkcarbonat (links) und Kupfertetraborat (rechts)

Eine Variation des klassischen Liesegang-Experiments, bei dem der äußere Elektrolyt durch ein Gas ersetzt wird, soll im nächsten Versuch vorgestellt werden.

## Versuch 4.3: Bildung Liesegangscher Ringe durch Diffusion von Kohlenstoffdioxid in kalkwasserhaltiger Gelatine

#### Geräte und Chemikalien:

Reagenzglas, Kolbenprober, durchbohrter Gummistopfen, Magnetrührer mit Heizung, Gelatine, gesättigte Calciumhydroxid-Lösung, Kohlenstoffdioxid.

#### Versuchsdurchführung:

Im Reagenzglas befinden sich 30 mL 3% ige Gelatine-Lösung, die mit 10 mL gesättigter Calciumhydroxid-Lösung versetzt ist. Nach dem Erstarren der Gelatine wird das Reagenzglas mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, durch den ein mit Kohlenstoffdioxid gefüllter Kolbenprober geführt wird (Abb. 4.8).

#### Beobachtung:

Innerhalb einiger Tage bilden sich in der Gelatine vier schwach sichtbare Zonen mit weißen Kristallen, die durch niederschlagfreie Zwischenräume deutlich voneinander getrennt sind.

#### Auswertung und Interpretation:

Die Bildung der Niederschlagsschichten zeigt, daß das Kohlenstoffdioxid in die Gelatine eindiffundiert und mit dem gelösten Calciumhydroxid zu schwerlöslichem Calciumcarbonat reagiert:

 $Ca^{2+} + 2 OH^{-} + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$ 

In ähnlicher Weise können Liesegangsche Ringe aus blau-grünem Cobalthydroxid (s. Vers. 4.2) erzeugt werden, wenn Ammoniak-Gas in cobaltsalzhaltige Gelatine diffundiert. Den entsprechenden Versuchsaufbau zeigt Abb. 4.9.





Abb. 4.9: Versuchsaufbau zur Bildung von Liesegangschen Ringen durch Diffusion von Ammoniak-Gas in Gelatine mit Cobaltchlorid

Die periodische Niederschlagsbildung verläuft nach denselben Prinzipien wie bei der Diffusion einer flüssigen Komponente in die Gelatine (Vers. 4.1 und 4.2).

#### 4.2.2 Periodische Schichtenbildung in Abwesenheit von Gelen

In den folgenden Experimenten soll überprüft werden, ob auch in Abwesenheit von Gelen diskontinuierliche Fällungserscheinungen auftreten, wenn die Konvektion innerhalb der Phase, die den inneren Elektrolyten enthält, auf ein geringes Maß reduziert wird.

#### Versuch 4.4: Niederschlagsmuster in Kapillarröhrchen

#### Geräte und Chemikalien:

Reagenzgläser, Kapillarröhrchen (l = 15 cm;  $\emptyset$  ca. 0,1 - 0,3 mm), Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung, c(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) = 1 mol/L, Calciumchlorid-Lösung, c(CaCl<sub>2</sub>) = 0,01 mol/L.

#### Versuchsdurchführung:

Das Kapillarröhrchen wird mit Calciumchlorid-Lösung gefüllt. Danach wird es in ein Reagenzglas gestellt, das etwa 10 mL Dinatriumhydrogenphosphat-Lösung enthält. Um Verdunstung zu verhindern, wird das Reagenzglas mit einem Stopfen verschlossen (Abb. 4.10).



Abb. 4.10: Versuchsaufbau

#### Beobachtung:

Nach einigen Tagen setzen sich weiße Schichten in zunehmenden Abstand voneinander aufwärts im Kapillarrohr ab.

#### Auswertung und Interpretation:

Die Niederschlagsbildung ist mit der Entstehung von schwerlöslichem Calciumphosphat zu erklären:

 $3 \operatorname{Ca}^{2+} + 2 \operatorname{PO}_4^{3-} \longrightarrow \operatorname{Ca}_3(\operatorname{PO}_4)_2$ 

Die geschichtete Ausfällung zeigt, daß die Gegenwart von Gelen für die Musterbildung nicht notwendig ist, wenn die Strömung von Lösungen auf andere Weise im wesentlichen unterdrückt werden kann. Die Bildung von Liesegangschen Ringen ist auch auf Filterpapier möglich, wie im folgenden Versuch gezeigt wird.

#### Versuch 4.5: Bildung von Liesegangschen Ringen auf Filterpapier

#### Geräte und Chemikalien:

Rundfilter, Petrischale mit Deckel, Kaliumiodid-Lösung, c(KI) = 0,1 mol/L, Bleiacetat (s).

#### Versuchsdurchführung:

Zunächst wird der Rundfilter mit der Kaliumiodid-Lösung gleichmäßig getränkt und in die Petrischale gelegt. Anschließend wird in die Mitte des Filters ein Bleiacetat-Kristall gelegt und die Petrischale abgedeckt.

#### Beobachtung:

In der Mitte des Filters fällt ein gelber kreisförmiger Niederschlag aus, um den sich innerhalb von einigen Stunden gelbe konzentrische Ringe bilden, die durch niederschlagsfreie Zwischenräume deutlich voneinander getrennt sind (Abb. 4.11).



Abb. 4.11: Liesegangsche Ringe aus Bleiiodid auf Filterpapier

Auswertung und Interpretation:

Bei der Reaktion von Bleiacetat mit Kaliumiodid entsteht gelbes Bleiiodid:  $Pb^{2+} + 2 I^{-} \longrightarrow PbI_{2}.$
Zur Erklärung der Periodizität kann auch hier die *Ostwaldsche Übersättigungstheorie* angewendet werden. Dieses Experiment ist ein weiteres Beispiel dafür, daß die Bildung periodischer Niederschläge keine für Gele spezifische Erscheinung ist.

Die Entstehung Liesegangscher Ringe ist wegen der diffusionsabhängigen Abläufe ein sehr langsamer Prozeß, der manchmal mehrere Wochen, wenigstens aber einige Stunden, dauern kann. Im Hinblick auf den Einsatz im Unterricht ist es wünschenswert, ein System vorliegen zu haben, bei dem das periodische Niederschlagsmuster in kürzerer Zeit auftritt. Durch geringfügige Änderung der Versuchsparameter eines allgemein bekannten Experiments, mit dem eigentlich die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit eines Gases von der Masse seiner kleinsten Teilchen gezeigt wird, kann dieser Forderung entsprochen werden.

Versuch 4.6: "Liesegangsche Ringe im Minutentakt" – Periodische Fällungserscheinungen mit Ammoniak und Chlorwasserstoff

## Geräte und Chemikalien:

Zwei 250-mL-Rundkolben, Glasrohr (1 ca. 50 cm,  $\emptyset = 4$  mm), T-Stück, 2 durchbohrte Gummistopfen, Meßzylinder, Glaswolle, kurze Verbindungsschläuche, Ammoniak-Lösung, w(NH<sub>3</sub>) = 25 %, Salzsäure, w(HCl) = 36 %.

#### Versuchsdurchführung:

Die Versuchsgefäße, insbesondere Glasrohr und T-Stück, müssen trocken sein. Die Rundkolben werden mit Glaswolle gefüllt. In den einen Kolben werden 25 mL Ammoniak-Lösung und in den anderen 25 mL Salzsäure gegeben. Durch kurzes Hin- und Herschwenken beider Kolben wird jeweils die Lösung in der Glaswolle verteilt. Inzwischen wird das Glasrohr mit einem T-Stück verlängert. Anschließend werden die beiden Enden in die durchbohrten Gummistopfen eingeführt, so daß sie mit deren innerer Fläche abschließen. Nun werden die beiden Kolben über das verlängerte Glasrohr, das sich in waagerechter Lage befindet, miteinander verbunden. Dabei ist zu beachten, daß sich das T-Stück auf der Seite des mit Ammoniak-Lösung gefüllten Rundkolbens befindet (Abb. 4.12).



Abb. 4.12: Versuchsaufbau

## Beobachtung:

Nach 1 bis 2 Minuten bildet sich im Glasrohr auf der Seite des Ammoniaks ein weißer Rauchring. Bei genauer Beobachtung erkennt man, daß es sich hierbei um ein kompaktes Häutchen handelt, das den Querschnitt des Glasrohres ausfüllt. Das Häutchen bewegt sich langsam in Richtung des mit Salzsäure gefüllten Kolbens. Dabei entsteht innerhalb weniger Minuten eine Vielzahl von deutlich sichtbaren weißen Ringen (Abb. 4.13). Bei zu turbulenten Bewegungen des Häutchens ist es ratsam, die Öffnung am T-Stück zu verschließen.



Abb. 4.13: Liesegangsche Ringe aus Ammoniumchlorid im Glasrohr

Die Betrachtung des Glasrohres unter dem Mikroskop ergibt, daß die weißen Ringe aus vielen Einzelringen bestehen, die mit bloßem Auge kaum wahrnehmbar sind.

Dieser Versuch ist auch mit dünneren Glasrohren durchführbar, jedoch verlängert sich dadurch die Versuchsdauer. Dagegen erhält man bei Durchmessern größer als 4 mm keine Ringstrukturen.

## Auswertung und Interpretation:

Die Bildung der voneinander getrennten Niederschlagsringe verläuft nach denselben Prinzipien wie bei den vorangegangenen Versuchen: An der Stelle, wo beide Gase zusammentreffen, bildet sich weißes Ammoniumchlorid in Form eines Häutchens:  $NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$  Dabei wird der gesamte Chlorwasserstoff in diesem Bereich durch das im Überschuß vorhandene Ammoniak verbraucht. Durch Diffusion weiteren Chlorwasserstoffs in Richtung Niederschlag und erneuter Ausfällung entsteht schließlich eine Zone, die an Chlorwasserstoff verarmt ist. Dieser Vorgang ist möglich, da gleichzeitig das Ammoniumchlorid-Häutchen das weitere Vordringen der Ammoniak-Moleküle hemmt. Der Verbrauch der Gase hat vor allem auf der Seite des langsamer diffundierenden Chlorwasserstoffs eine Sogwirkung zur Folge, so daß sich das Ammoniumchlorid-Häutchen durch den geringen Unterdruck in diese Richtung bewegt. Schließlich wird eine Zone erreicht, in der die Konzentration an Chlorwasserstoff zur Ausfällung von Ammoniumchlorid wieder ausreicht.

### 4.2.3 Das Kristallwachstum in Liesegang-Bändern

Ein aktuelles Forschungsgebiet ist die Untersuchung des Kristallwachstums in den einzelnen Liesegang-Bändern bestimmter Systeme. In diesem Zusammenhang sind die Arbeiten von *Kniep* und *Busch* zum biomimetischen Wachstum und zur Selbstorganisation von Fluorapatit-Aggregaten in Gelatine-Matrices von außerordentlichem Interesse [Kniep; Busch 1996/Oetken 1997]. Im folgenden Experiment wird der Wachstumsverlauf der Fluorapatit-Aggregate über mehrere Tage aufgezeigt und mit Hilfe eines Computerprogramms simuliert.

#### Versuch 4.7: Wachstum von Fluorapatit-Aggregaten in Gelatine [Kniep; Busch 1996]

## Geräte und Chemikalien:

Zentralrohr (l: 3 cm,  $\emptyset$ : 2,5 cm), 2 L-förmige Schenkel (vertikal: 18 cm, horizontal: 6 cm), Gelatine (aus Schweineschwarten; Aldrich), Salzsäure, c(HCl) = 2 mol/L, Calciumchlorid-Lösung c(CaCl<sub>2</sub>) = 0,133 mol/L, Dinatriumhydrogenphosphat-/Kaliumfluorid-Lösung, c(Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) = 0,08 mol/L, c(KF) = 0,027 mol/L, Tris-Puffer-Lösung, c((HOCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub>) = 0,2 mol/L, Salzsäure, c(HCl) = 0,1 mol/L.

#### Versuchsdurchführung:

In einem Becherglas mit 50 mL dest. Wasser und 5,5 g Gelatine wird der pH-Wert mit Salzsäure, c(HCl) = 2 mol/L, zwischen 2,5 und 3,5 eingestellt. Danach wird die Gelatine unter Erhitzen gelöst. Das zunächst einseitig verschlossene Zentralrohr wird mit der Gelatine-Lösung gefüllt und 24 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend werden die L-förmigen Schenkel gemäß Abb. 4.14 über das Zentralrohr miteinander verbunden, mit der Calciumchlorid- bzw. der Dinatriumhydrogenphosphat-/Kaliumfluorid-Lösung gefüllt und mit Stopfen verschlossen (*Doppeldiffusionstechnik*, [Wilke; Blohm 1988]).

#### Herstellung der Calciumchlorid-Lösung:

In einem Meßkolben werden 25 mL Tris-Puffer-Lösung mit 42 mL Salzsäure, c(HCl) = 0,1 mol/L, und 1,48 g Calciumchlorid versetzt. Anschließend wird der Kolben mit dest. Wasser auf 100 mL aufgefüllt. Die Lösung besitzt einen pH-Wert von 7,4.

Herstellung der Dinatriumhydrogenphosphat-/Kaliumfluorid-Lösung:

In einem Meßkolben werden 25 mL Tris-Puffer-Lösung mit 44,7 mL Salzsäure, c(HCl) = 0,1 mol/L, und 1,42 g Dinatriumhydrogenphosphat-Dihydrat sowie 0,16 g Kaliumfluorid versetzt. Anschließend wird der Kolben mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt. Die Lösung besitzt einen pH-Wert von 7,8. Mit Salzsäure, c(HCl) = 0,1 mol/L, wird die Lösung auf den pH-Wert von 7,4 eingestellt.



Abb. 4.14: Versuchsaufbau nach [Kniep; Busch 1996]

### Beobachtung:

Innerhalb von 8 Tagen bilden sich in der Gelatine zwei weiße Schichten, die durch einen niederschlagsfreien Zwischenraum deutlich voneinander abgesetzt sind. Sie werden getrennt voneinander mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und zentrifugiert. Nach dem Trocknen werden die Niederschläge unter dem Elektronenrastermikroskop betrachtet.

## Auswertung und Interpretation:

Die Diffusion der beiden Lösungen in die Gelatine führt zur Bildung von zwei Liesegangschen Bändern aus weißem Fluorapatit:

 $5 \operatorname{Ca}^{2+} + 3 \operatorname{PO}_4^{3-} + F \longrightarrow \operatorname{Ca}_5(\operatorname{PO}_4)_3 F.$ 

*Kniep* und *Busch* entdeckten, daß das Wachstum der Fluorapatit-Aggregate in dem phosphatseitigem Niederschlag nach dem Prinzip der Selbstähnlichkeit erfolgt (*fraktales Wachstum*): Ausgehend von hexagonal-prismatischen Keimkristallen wachsen an den Enden weitere Generationen mit einem maximalen Öffnungswinkel von 45°, wobei sich die Länge der Kristalle mit jeder neuen Generation um den Faktor 0,68 verkürzt. Daher nehmen die zunächst nadelförmigen Fluorapatit-Kristalle mit zunehmendem Wachstum erst eine Hantel- und später eine Kugelform an.

Die folgenden elektronenrastermikroskopischen Aufnahmen dokumentieren diesen Wachstumsprozeß.

Neben den Aufnahmen sind zweidimensionalen Simulationen der jeweiligen Wachstumsphase dargestellt, die mit Hilfe eines einfachen PASCAL-Programms erzeugt werden können. Auch hier kommt es nach einigen Wachstumsgenerationen zunächst zu einer hantelförmigen und schließlich zu einer kugeligen, geschlossenen Struktur.



Abb. 4.15: Rasterelektronische Aufnahme eines nadelförmigen Fluorapatit-Keimkristalls und die entsprechende zweidimensionale Simulation



Abb. 4.16: Rasterelektronische Aufnahme eines hantelförmigen Fluorapatit-Aggregates und die entsprechende zweidimensionale Simulation



Abb. 4.17: Geschlossene Struktur eines Fluorapatit-Aggregates und die entsprechende zweidimensionale Simulation

Eine detaillierte Erklärung dieses Phänomens liegt zur Zeit noch nicht vor. Weiterführende Untersuchungen lassen jedoch die Schlußfolgerung zu, daß ein konzertiertes Zusammenwirken der eingesetzten Gel-Matrix mit dem entstehenden Kristallisat den außergewöhnlichen Wachstumsprozeß, der mit den Abläufen bei der Knochen- und Zahnbildung vergleichbar ist [Kuhn; Fink; Heuer 1996], bedingen [Kniep; Busch 1996].

## 4.3 Ausblick

Noch heute ist das Interesse an den *Liesegang*schen Ringen ungebrochen. So erhofft man sich, daß die Art ihrer Entstehung Rückschlüsse auf verschiedene in der Natur vorkommende selbstorganisierende Vorgänge zuläßt. Insbesondere Geologen versuchen anhand des *Liesegang*-Phänomens die Bildung von Lagerstätten zu verstehen [Jacob; Krug; Dietrich 1992], da, was im übrigen schon von *Liesegang* selbst bemerkt wurde [Liesegang 1913/1915], hier ebenfalls eine Vielfalt gebänderter Strukturen auftritt, von der bislang angenommen wurde, daß der Grund ihrer Erscheinungsform in einer diskontinuierlichen Stoffzufuhr liegt. Besonders auffallende Analogien zu den *Liesegang*-Ringen zeigen die Achate mit ihrem charakteristischen konzentrischen Ringmuster (Abb. 4.18), Goldadern in Quartzgestein und andere geologische Gefüge (z.B. Zebramineralisationen, Abb. 4.19).



Abb. 4.18: Gebänderte Struktur im Achat

Abb. 4.19: Zebramineralisation [Krug; Brandstädter; Jacob 1996]

Auch in der Biologie trifft man auf Strukturen, die den *Liesegang*schen Ringen sehr ähnlich sind. Die Abb. 4.20 zeigt z.B. eine Kolonie von *vulgare*-Bakterien in Agar. Die Ringbildung in diesem biologischen System kommt dadurch zustande, daß durch die Nahrungsaufnahme ein Konzentrationsgradient aufgebaut wird und somit das benachbarte (konzentrische) Gebiet an Nahrung verarmt. Hier findet keine weitere Vermehrung statt. Erst in einem weiter entfernten Gebiet, in dem das Nahrungsangebot wieder ausreichend ist, wächst die nächste Generation heran [Henisch 1988].



Abb. 4.20: Kolonie von vulgare-Bakterien in Agar [Henisch 1988]

Es ist zu erwarten, daß das Phänomen der *Liesegang*schen Ringe zum Verständnis weiterer natürlicher strukturbildender Prozesse beitragen wird.

## 5. Zeitliche Strukturbildung in elektrochemischen Systemen

## 5.1 Einführung

Periodische Oszillationserscheinungen an Metallen bei anodischer Belastung wurden erstmals von *Schönbein* am Eisen in verdünnter Schwefelsäure beobachtet [Schönbein 1842]. Inzwischen ist eine Vielzahl weiterer Systeme mit ähnlichen Verhaltensweisen entdeckt worden. Eine umfassende Übersicht über diese Systeme wird von *Hudson* und *Tsotsis* gegeben [Hudson; Tsotsis 1994].

Dagegen sollte man beim bloßen Eintauchen eines Metalls in eine Lösung erwarten, daß die an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt einsetzenden Reaktionen nach kurzer Zeit zur Einstellung eines elektrochemischen Gleichgewichts und damit zu einem konstanten Potential der Elektrode führen.

Im folgenden werden nun Systeme präsentiert, die ein völlig abweichendes Verhalten zeigen. Man kann bei ihnen spontane Oszillationen des Elektrodenpotentials beobachten, die im Gegensatz zu den diskutierten Oszillationen am Eisen (vergl. Kap. 3) ohne anodische oder kathodische Belastung durch eine Spannungsquelle auftreten. Solche spontanen Oszillationen werden auch als *Eigenoszillationen* bezeichnet. Diese Erscheinung tritt in sauren Elektrolyten auf, die zusätzlich ein geeignetes Oxidationsmittel bestimmter Konzentration enthalten. Bis heute sind nur wenige elektrochemische Systeme bekannt, bei denen man Eigenoszillationen beobachten kann. Als erster berichtete im Jahre 1828 *Fechner* [Fechner 1828], der die Passivität des Eisens in silberhaltiger Salpetersäure untersuchte, über solche Oszillationen. Er beobachtete rhythmische Potentialschwankungen, die von einem alternierenden Abscheiden bzw. Auflösen von metallischem Silber begleitet werden. *Herschel* [Herschel 1834] konnte einige Jahre später zeigen, daß sich Eisen in Salpetersäure bestimmter Konzentration ebenfalls periodisch auflöst.

Ein weiteres, bereits seit Anfang dieses Jahrhunderts bekanntes und leicht reproduzierbares System, in dem Eigenoszillationen auftreten, besteht aus einer Eisenelektrode, die in eine dichromationenhaltige, schwefelsaure Lösung taucht. Genauere Untersuchungen hierzu wurden von *Karschulin* [Karschulin 1934/1936] angestellt. Ein befriedigender Mechanismus zur Interpretation dieses elektrochemischen Systems ist jedoch bisher noch nicht gefunden worden.

Das Phänomen der Eigenoszillationen ist aber nicht auf das Metall Eisen beschränkt: So wurden inzwischen auch am Quecksilber [Bredig; Weinmayr 1903/Kremann 1913], Nickel [Meunier 1951] und Cobalt [Franck; Meunier 1953] ähnliche Beobachtungen gemacht.

Demgegenüber sind Oszillationserscheinungen am Kupfer bisher ausschließlich bei anodischer Polarisation gefunden worden. Im Jahre 1926 erhielt *Hedges* durch die anodische Belastung einer Kupferelektrode in salzsaurer Lösung Strom- und Potentialoszillationen [Hedges 1926]. *Lal* und *Thirsk* berichteten 1953 über Oszillationen am Kupfer in neutraler Natriumchlorid-Lösung [Lal; Thirsk 1953]. *Pearlstein* entdeckte 1985 im System Kupfer/schwefelsaure Natriumchlorid-Lösung unter potentiostatischen Bedingungen Oszillationen der Stromwerte [Lee; Nobe; Pearlstein 1985]. Bisher ist man davon ausgegangen, daß für das Auftreten der Oszillationen am Kupfer die Anwesenheit von Chlorid-Ionen immer zwingend notwendig ist [Hedges 1926/Bonhoeffer; Gerischer 1948/Lal; Thirsk 1953/Cooper; Bartlett 1958/Cooper; Muller; Tobias 1980/Lee; Nobe; Pearlstein 1985/Lee; Nobe 1986/Bassett; Hudson 1987/1988/1989/ 1990].

Im folgenden soll zunächst das eigentümliche Potentialverhalten einer Eisenelektrode in Salpetersäure diskutiert werden. Nach der Präsentation weiterer spontan oszillierender Systeme soll der Frage nachgegangen werden, ob Potentialoszillationen am anodisch belasteten Kupfer in reiner schwefelsaurer Lösung möglich sind. Ferner wird untersucht, ob am Kupfer ebenfalls Eigenoszillationen erzeugt werden können.

## 5.2 Spontane Oszillationserscheinungen an Metallen

Versuch 5.1: Eigenoszillationen am Eisen in Salpetersäure



## Geräte und Chemikalien:

2 Bechergläser (100 mL), Stromschlüssel, Analog-Voltmeter, Computer, Meßwerterfassungsprogramm (z.B. ELV-Meßwerterfassungssoftware und 12-Bit-A/D-Wandler, Bezugsquelle ELV-GmbH, 26787 Leer), Kanalgeber, Kaliumnitrat-Lösung,  $c(KNO_3) =$ 1 mol/L, Kaliumchlorid-Lösung, c(KCl) = 1 mol/L, Salpetersäure,  $c(HNO_3) = 10$  mol/L, Ag/AgCl-Elektrode, Reineisenblech (10 x 40 mm, Stärke: 0,5 mm, Reinheitsgrad: 99,5%, Bezugsquelle: http://www.goodfellow.com, Best.-Nr.: FE000405).

## Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend der Abb. 5.1 aufgebaut.

Das zuvor mit Schmirgelpapier angeschliffene Reineisenblech wird mit einer Größe von  $10 \ge 20$  mm in die Salpetersäure, c(HNO<sub>3</sub>) = 8 mol/L, eingetaucht. Nun wird das Meßwerterfassungprogramm mit einer Aufnahmefrequenz von 100 Hz gestartet.



Abb. 5.1: Versuchsaufbau zur Aufnahme von Eigenoszillationen

## Beobachtung:

Sofort nach dem Eintauchen des Reineisenbleches in die Lösung färbt sich die Metalloberfläche braun, und nach wenigen Sekunden setzt eine pulsierende Gasentwicklung ein. Gleichzeitig sind Oszillationen des Eisenpotentials beobachtbar. Die Gasentwicklung tritt immer dann auf, wenn ein Potentialminimum angenommen wird.

## Auswertung und Interpretation:

Abb. 5.2 zeigt repräsentativ das Potentialverhalten einer Eisenelektrode unter den angegebenen Versuchsbedingungen.



Abb. 5.2: Potential-Zeit-Diagramm von Eisen in Salpetersäure, c(HNO<sub>3</sub>) = 8 mol/L

Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die Eigenoszillationen in Salpetersäure-Lösungen auftreten, deren Konzentration zwischen 6,27 mol/L und 14,2 mol/L liegen. Die Potentialschwankungen sind als wechselnde Passivierung bzw. Aktivierung des Eisens zu interpretieren. Zunächst geht das aktive Eisen wie folgt in Lösung: Fe  $\longrightarrow$  Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (1)

Die kathodische Teilreaktion ist die Reduktion von Nitrat-Ionen zu Stickstoffmonoxid im sauren Milieu:

$$NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2 H_2O$$
(2)

Durch diese oxidierende (stark elektronenziehende) Reaktion wird das Eisenpotential zunehmend positiviert. Am Eisen stellt sich ein Potential ein, das zunächst noch unter dem Passivierungspotential  $E_P$  liegt. Die Reduktion der Nitrat-Ionen verbraucht jedoch in starkem Maße Wasserstoff-Ionen, so daß sich gleichzeitig der pH-Wert im Elektro-

denphasengrenzraum erhöht. Dieser Effekt wird durch die Verdrängung der Wasserstoff-Ionen durch die schnelle Eisenauflösung nach (1) noch verstärkt. Dies hat zur Folge, daß das pH-abhängige Passivierungspotential  $E_P$  ( $E_P = 0,58 - 0,059$  (pH)) absinkt, und zwar so weit, bis es das Eisenpotential erreicht, so daß die Bildung von Eisen(III)oxid möglich wird:

$$2 \operatorname{Fe} + 3 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \operatorname{Fe}_2 O_3 + 6 \operatorname{H}^+ + 6 \operatorname{e}^-$$
(3)

Mit der Passivierung geht ein Potentialanstieg am Eisen einher. Die Oxidschicht blokkiert nun die aktive Eisenauflösung nach (1), da sie zwar elektronenleitend, nicht aber ionen- bzw. teilchendurchlässig ist. Gleichzeitig inhibiert sich die Deckschichtbildung nach (3) selbst, da aus demselben Grund keine Wassermoleküle mehr direkt auf die Eisenoberfläche gelangen. Auch die Reduktion der Nitrat-Ionen nach (2) kommt zum Erliegen, weil die elektronenliefernde Oxidation des Eisens unterbunden ist. Daher werden keine Wasserstoff-Ionen mehr verbraucht bzw. verdrängt. Somit kann das Konzentrationsgefälle an Wasserstoff-Ionen zwischen Elektrodenphasengrenzraum und Elektrolytinnerem wieder ausgeglichen und die Deckschicht langsam aufgelöst werden:

$$Fe_2O_3 + 6 H^+ \rightarrow 2 Fe^{3+} + 3 H_2O$$
 (4)

Die Eisenelektrode befindet sich nun wieder im aktiven Zustand. Folglich sinkt das Potential auf niedrigere Werte ab, der Zyklus wird erneut durchlaufen.

In diesem oszillierenden System übernimmt das Oxidationsmittel quasi die Rolle der Spannungsquelle bei Erzeugung von Oszillationen durch anodische Belastung (vergl. Kap. 5).

Wie bereits erwähnt, scheint dieser Mechanismus nicht auf die Eigenoszillationen in dichromationenhaltiger Schwefelsäure übertragbar, da der Potentialbereich, in dem die Schwingungen auftreten, so niedrig ist, daß man das Phänomen nicht mit einem Wechsel zwischen dem aktiven und passiven Zustand der Elektrode erklären kann (Abb. 5.3).



Abb. 5.3: Eigenoszillationen von Eisen in dichromationenhaltiger, schwefelsaurer Lösung;  $c(H_2SO_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ ;  $w(K_2CrO_4) = 5 \%$ ; Eintauchfläche des Eisens: 6,25 cm<sup>2</sup>.

Ein weiteres System, das zu Eigenoszillationen befähigt ist und erst im Jahre 1989 von *D'Alba* und *Di Lorenzo* entdeckt wurde, bildet eine Eisenelektrode in bromationenhaltiger, schwefelsaurer Lösung [D'Alba; Di Lorenzo 1989].

Versuch 5.2: Eigenoszillationen des Eisenpotentials in bromationenhaltiger, schwefelsaurer Lösung

## Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 5.1 mit folgenden Änderungen: Kaliumbromat, Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0,5 \text{ mol/L}$ , Reineisenblech (20 mm x 50 mm, Stärke: 0,5 mm, Reinheitsgrad: 99,5%, Bezugsquelle: s.o.), Stahlblech (20 mm x 50 mm, Stärke: 1 mm, Typ: St-37). Es wird keine Salpetersäure benötigt.

### Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend der Abb. 5.1 mit folgender Änderung aufgebaut: Als Elektrolyt in Halbzelle **A** verwendet man Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0.5$  mol/L, die 7,5 % Kaliumbromat enthält (z.B. 7,5 g Kaliumbromat und 92,5 g Schwefelsäure). Das zuvor mit Schmirgelpapier angeschliffene Reineisenblech wird mit einer Größe von 20 x 45 mm in die Lösung getaucht. Danach wird der Versuch mit einem Stahlblech (Eintauchfläche: 20 x 45 mm) wiederholt.

Die Aufnahmefrequenz bei der Verwendung des Eisenblechs beträgt 20 Hz. Beim Versuchsdurchgang mit dem Stahlblech muß eine größere Aufnahmefrequenz, z.B. 50 Hz, gewählt werden.

## Beobachtung:

Unmittelbar nach dem Eintauchen des Reineisenbleches in die Lösung beobachtet man die Bildung eines braunen Niederschlages auf der Elektrodenoberfläche, der nach kurzer Zeit auch den zunächst farblosen Elektrolyten zunehmend verfärbt. Das Potential der Elektrode steigt langsam an, plötzlich stellen sich Oszillationen des Elektrodenpotentials ein. Bei genauer Beobachtung erkennt man, daß der Sprung auf ein Potentialminimum innerhalb einer Oszillation von einer Aufhellung der Oberfläche begleitet wird. Wird anstelle eines Stahlbleches Reineisen verwendet, erhält man höherfrequente Potentialoszillationen. Die Oszillationen sind über einen Zeitraum von mehreren Stunden stabil, wobei die Frequenz der Schwingungen abnimmt.

## Auswertung und Interpretation:

Abb. 5.4 und 5.5 zeigen repräsentativ die mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung aufgenommenen und ausgewerteten Datenreihen.



Abb. 5.4: Potential-Zeit-Diagramm von Eisen in bromationenhaltiger, schwefelsaurer Lösung



Abb. 5.5: Potential-Zeit-Diagramm von Stahl in bromationenhaltiger, schwefelsaurer Lösung

Auch hier kann man den Potentialverlauf als periodische Aktivierung bzw. Passivierung der Eisenoberfläche auffassen und die Vorgänge analog denen in Salpetersäure erklären. In diesem Fall ist der Passivator das BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>-Redoxpaar.

Bringt man das Eisenblech (Stahlblech) in die bromationenhaltige, schwefelsaure Lösung, so löst es sich zunächst unter Reduktion von Bromat-Ionen auf:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
(1)

$$BrO_3^- + 6e^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3H_2O$$
(2)

Darüber hinaus entsteht in der nachfolgenden Komproportionierung Brom, das für die bräunliche Verfärbung der Oberfläche verantwortlich ist und ebenfalls oxidierend wirkt:

$$BrO_3^- + 5 Br^- + 6 H^+ \longrightarrow 3 Br_2 + 3 H_2O$$
(3)

$$Br_2 + 2e^{-} \longrightarrow 2Br^{-}$$
(4)

Der Elektronenentzug führt zu einer Erhöhung des Eisenpotentials. Gleichzeitig wird die Wasserstoff-Ionen-Konzentration an der Eisenoberfläche durch die Reduktion der Bromat-Ionen und die Komproportionierung gesenkt. Es kommt zur Ausbildung eines pH-Gradienten zwischen unmittelbarer Elektrodennähe und dem Inneren des Elektrolyten. Infolgedessen fällt das pH-abhängige Passivierungspotential ab. Damit sind die Bedingungen für eine Konkurrenzreaktion geschaffen, nämlich der Bildung einer passivierenden Eisenoxidschicht:

$$2 \operatorname{Fe} + 3 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \operatorname{Fe}_2 O_3 + 6 \operatorname{H}^+ + 6 \operatorname{e}^-$$
(5)

Infolgedessen steigt das Potential der Eisenelektrode stark an. Aufgrund der Undurchlässigkeit der Oxidschicht für Ionen und Wassermoleküle werden die Reaktionen (1) und (5) unmittelbar und damit auch die Komproportionierung (3) verhindert. Die Reduktion der Bromat-Ionen (2) wird blockiert, weil die elektronenliefernde Oxidation des Eisens gestoppt ist. Der pH-Gradient kann wieder ausgeglichen werden.

In der Folge löst sich die Eisenoxidschicht durch die rückdiffundierten Wasserstoff-Ionen allmählich auf, die Eisenelektrode wird wieder aktiviert:

 $Fe_2O_3 + 6 H^+ \longrightarrow 2 Fe^{3+} + 3 H_2O$ (6)

Dieser Prozeß führt zu einem Abfallen des Elektrodenpotentials. Der Kreislauf ist nun geschlossen, eine neue Oszillation kann durchlaufen werden.

Ein Vergleich der Abb. 5.4 und 5.5 verdeutlicht, daß sowohl die Frequenz der Potentialoszillationen als auch die Charakteristik einer einzelnen Schwingung stark von der genauen Zusammensetzung der Metallelektrode abhängen.

Das Phänomen der Eigenoszillation ist nicht auf Eisen als Elektrodenmaterial beschränkt. Schon im Jahre 1951 berichtete *Meunier* über ähnliche Erscheinungen am Nickel in dichromationenhaltiger, salzsaurer Lösung [Meunier 1951].

Versuch 5.3: Eigenoszillationen des Nickelpotentials in dichromationenhaltiger, salzsaurer Lösung

### Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 5.1 mit folgenden Änderungen: Kaliumchromat, Salzsäure, c(HCl) = 1 mol/L, Reinnickelblech (10 mm x 50 mm, Stärke: 0,5 mm, Reinheitsgrad: 99 %, Bezugsquelle: Bezugsquelle: http://www.goodfellow.com, Best.-Nr.: Ni000585/3).

#### Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend der Abb. 5.1 mit folgender Änderung aufgebaut: Als Elektrolyt in Halbzelle **A** verwendet man Salzsäure, c(HCl) = 1 mol/L, die 3 % Kaliumchromat enthält (z.B. 3 g Kaliumbromat und 97 g Salzsäure). Das intensiv geschmirgelte Nickelblech taucht mit einer Oberfläche von 4 cm<sup>2</sup> in die Lösung ein. Die Aufnahmefrequenz beträgt 30 Hz.

#### Beobachtung:

Das Potential des Nickels beträgt unmittelbar nach dem Eintauchen 0,34 V (gegen NHE). Es steigt langsam auf 0,36 V an. Dieser Vorgang kann zwischen 5 und 20 min dauern. Der Potentialanstieg verläuft nicht linear, d.h. zwischenzeitlich kann es auch wieder leicht absinken, steigt dann aber weiter an. Währenddessen bilden sich am Nikkelblech grüne Schlieren. Plötzlich kommt es zu Potentialoszillationen am Nickel, die über einen Zeitraum von etwa 30 min stabil sind. Das Potential oszilliert zunächst zwischen 0,3 V und 0,43 V und mit zunehmender Versuchsdauer zwischen 0,32 V und 0,46 V.

#### Auswertung und Interpretation:

Abb. 5.6 zeigt das Potentialverhalten des Nickels unter den angegebenen Versuchsbedingungen.



Abb. 5.6: Potential-Zeit-Diagramm von Nickel in dichromationenhaltiger, salzsaurer Lösung

Um einen Mechanismus für diese Eigenoszillation der Potentialwerte formulieren zu können, muß zunächst geklärt werden, ob eine Passivierung des Nickels auch in saurer, chloridischer Lösung möglich ist (vergl. Kap. 2). Die Strom-Potential-Kurve von Nickel in Salzsäure, c(HCl) = 1 mol/L, zeigt jedoch, daß mit zunehmender Erhöhung des Nikkelpotentials auch der Korrosionsstrom linear ansteigt (Abb. 5.7). Dagegen erfolgt in schwefelsaurer Lösung mit einer geringeren Chlorid-Ionen-Konzentration bei einem bestimmten Potential der Sprung in den Passivbereich (Abb. 5.8).



Abb. 5.7: Strom-Potential-Kurve von Nickel in Salzsäure, c(HCI) = 1 mol/L



Abb. 5.8: Strom-Potential-Kurve von Nickel in schwefelsaurer, chloridionenhaltiger Lösung,  $c(H_2SO_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ , c(NaCl) = 0.1 mol/L

Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß die Lage des Passivierungspotential in schwefelsaurer Lösung von der Chlorid-Ionen-Konzentration abhängig ist: Enthält die Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0,5$  mol/L, und Natriumchlorid, c(NaCl) = 0,01 mol/L, so liegt es bei 0,5 V. Erhöht man den Anteil an Natriumchlorid auf 0,13 mol/L, erfolgt die Passivierung erst bei einem Nickelpotential von 0,84 V.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Passivierung des Nickels nur bei geringer Chlorid-Ionen-Konzentration möglich ist. Die Kenntnis dieser Beziehung und die Tatsache, daß in schwefelsaurer Lösung ohne Fremdionen weder durch anodische Polarisierung noch durch Zugabe eines Oxidationsmittels Oszillationen erzeugt werden können, erlauben es nun, einen Mechanismus aufzustellen:

Im aktiven Zustand geht Nickel anodisch in Lösung:

Ni  $\longrightarrow$  Ni<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (1)

$$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6 e^- \longrightarrow 2 Cr^{3+} + 7 H_2O$$
 (2)

Die Nickelelektrode nimmt ein Potential an, das zunächst noch unter dem Passivierungspotential liegt. Da am Nickelblech permanent Nickel-Ionen in Lösung gehen, kommt es an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt nicht nur zur Verdrängung von Wasserstoff-Ionen, sondern auch von Chlorid-Ionen. Die bloße Verdrängung kann jedoch nicht ausreichend sein, um die Chlorid-Ionen-Konzentration im Elektrodenphasengrenzraum entscheidend herabzusenken, da bei anodischer Belastung in Salzsäure, c(HCl) = 1 mol/L, sonst ebenfalls eine Passivierung erfolgen müßte. Möglicherweise wird dieser Effekt durch die Diffusion der an der Phasengrenze entstehenden Chrom(III)-Ionen als Aquachlorokomplexe ins Elektrolytinnere verstärkt.

Die Lage des Passivierungspotentials ist sowohl vom pH-Wert ( $E_P = 0,5 V - 0,059 V$  (pH)) als auch von der Chlorid-Ionen-Konzentration (s.o.) abhängig. Aufgrund der Vorgänge im Elektrodenphasengrenzraum sinkt das Passivierungspotential ab, das Elektrodenpotential erreicht bzw. unterschritten. Man findet jetzt die thermodynamischen Bedingungen vor, bei denen sich auf dem Nickel die oxidische Deckschicht ausbilden kann:

$$Ni + H_2O \longrightarrow NiO + 2H^+ + 2e^-$$
(3)

Das Nickelblech ist passiviert und demzufolge steigt das Potential an. An der passivierten Nickelelektrode finden nun keine Stoffumsätze mehr statt. Unter diesen Bedingungen erfolgt eine sofortige Rückdiffusion von Wasserstoff- und Chlorid-Ionen aus dem Elektrolytinneren zur Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. An dieser Stelle muß beachtet werden, daß die Nickeloxidschicht in Schwefelsäure sehr schlecht, in Gegenwart von Chlorid-Ionen jedoch gut löslich ist. Daher löst sich die Deckschicht gemäß NiO + m Cl<sup>-</sup> + 2 H<sup>+</sup> + n H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  [NiCl<sub>m</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]<sup>2-m</sup> + H<sub>2</sub>O (4) auf. Das Nickelblech befindet sich wieder im aktiven Zustand, und ein neuer Oszillationszyklus kann beginnen.

Außer Eisen und Nickel zeigt auch Cobalt unter bestimmten Bedingung das Phänomen der Eigenoszillationen [Franck; Meunier 1953]. Diese treten analog denen am Nickel in dichromationenhaltiger, salzsaurer Lösung auf. Versuch 5.4: Eigenoszillationen des Cobaltpotentials in dichromationenhaltiger, salzsaurer Lösung

Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 5.1 mit folgenden Änderungen: Kaliumchromat, Salzsäure, c(HCl) = 1 mol/L, Cobaltstück.

*Versuchsdurchführung:* Der Versuch wird entsprechend der Abb. 5.1 mit folgender Änderung aufgebaut: Als Elektrolyt in Halbzelle **A** verwendet man Salzsäure, c(HCl) = 1 mol/L, die Kaliumchromat,  $c(K_2CrO_4) = 0,4 \text{ mol/L}$ , enthält. Das intensiv geschmirgelte Nickelblech sollte mit einer Oberfläche von 1,5 bis 2 cm<sup>2</sup> in die Lösung eintauchen.

Die Aufnahmefrequenz beträgt 30 Hz.

## Beobachtung:

Direkt nach dem Eintauchen des Metalls in die Lösung beträgt das Cobaltpotential –0,02 V gegen NHE. Es steigt zunächst sehr langsam an. Mit zunehmender Versuchsdauer beschleunigt sich dieser Anstieg. Ist ein Potential von etwa 0,31 V erreicht, fällt es plötzlich auf 0,12 V ab, und es stellen sich Oszillationen des Cobaltpotentials zwischen diesen beiden Werte ein. Diese Oszillationen sind über einen Zeitraum von ca. 45 min stabil.

## Auswertung und Interpretation:

Die Abb. 5.9 zeigt die Potentialoszillationen von Cobalt in dichromationenhaltiger, salzsaurer Lösung.

Ein Mechanismus zu diesem periodischen Verhalten ist bisher nicht entwickelt worden. Vermutlich resultieren die Eigenoszillationen aus dem rhythmischen Auf- und Abbau einer Deckschicht, deren Zusammensetzung jedoch bisher nicht bekannt ist, zumal die Strom-Potential-Kurven von Cobalt sowohl in salsaurer als auch in schwefelsaurer Lösung linear verlaufen. Möglicherweise handelt es sich bei der Deckschicht nicht um ein Cobaltoxid, sondern um eine Verbindung, in der auch Chrom(III)-Ionen eingelagert sind.



Abb. 5.9: Potential-Zeit-Diagramm von Cobalt in dichromationenhaltiger, salzsaurer Lösung

Ein weiteres sehr eindrucksvolles eigenoszillierendes System ist die periodische Zersetzung von Wasserstoffperoxid am Quecksilber, die erstmals von *Bredig* und *Weinmayr* im Jahre 1903 beschrieben wurde [Bredig; Weinmayr 1903]. Es fällt jedoch auf, daß dieses System seit dieser Zeit in der Literatur nicht wieder aufgegriffen wurde – möglicherweise wegen der teilweise sehr schlechten Reproduzierbarkeit der Ozillationen anhand der in der Literatur angegebenen Versuchsanleitungen.

In der folgenden Versuchsbeschreibung werden Bedingungen genannt, die im Rahmen eigener Untersuchungen stets zum Erfolg geführt haben.

Versuch 5.5: Eigenoszillationen des Quecksilberpotentials in Wasserstoffperoxid-Lösung

#### Geräte und Chemikalien:

Computer, Meßwerterfassungsprogramm, Meßzelle (bestehend aus zwei Reagenzgläsern, die über eine Fritte miteinander verbunden sind; in einem Reagenzglas ist ein Platindraht eingeschmolzen), Kanalgeber, Quecksilber, Zinkelektrode, Wasserstoffperoxid-Lösung,  $w(H_2O_2) = 10$  %, Natriumacetat-Lösung,  $c(CH_3COONa) = 1$  mol/L, Zinksulfat-Lösung,  $c(ZnSO_4) = 1$  mol/L.

5. Zeitliche Strukturbildung in elektrochemischen Systemen

## Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau erfolgt gemäß Abb. 5.10:



Der Quecksilbertropfen wird mit 10 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung überschichtet. Nun wird dem Elektrolyten bis zum Auftreten von Oszillationserscheinungen tropfenweise Natriumacetat-Lösung zugesetzt (2 bis 10 Tropfen).

Danach wird das Meßwerterfassungsprogramm mit einer Aufnahmefrequenz von 20 Hz gestartet.

## Beobachtung:

Beim Überschichten des Quecksilbers mit der Wasserstoffperoxid-Lösung entsteht zunächst ein brauner, voluminöser Niederschlag auf der Metalloberfläche. Nachdem die Natriumacetat-Lösung zugefügt ist, löst sich der Niederschlag nach wenigen Minuten auf. Es erscheint die blanke Quecksilberoberfläche, und gleichzeitig setzt eine heftige Gasentwicklung ein. Plötzlich bildet sich ein poriges bronzefarbenes Häutchen auf der Metalloberfläche, und es ist nur noch eine schwache Gasentwicklung an den Stellen erkennbar, die nicht von dem Häutchen überzogen sind. Dieses Phänomen wiederholt sich in regelmäßigen Intervallen und wird von Potentialoszillationen des Quecksilber – bei einem Potentialmaximum setzt die Gasentwicklung weitestgehend aus und bei einem Potentialminimum wieder ein – begleitet. Nach ca. 30 min ist nur noch eine kontinuierlich starke Gasentwicklung beobachtbar.

#### Auswertung und Interpretation:

Die Abb. 5.11 zeigt die aufgezeichneten Potentialoszillationen des Quecksilbers.



Abb. 5.11: Potential-Zeit-Diagramm von Quecksilber in acetationenhaltiger Wasserstoffperoxid-Lösung

Die Strom-Potential-Kurve von Quecksilber in einer Natriumacetat-Löung, die mit Essigsäure auf pH = 5,8 eingestellt wurde (> dem pH-Wert der acetationenhaltigen Wasserstoffperoxid-Lösung), zeigt deutlich einen nicht-monotonen Verlauf im Potentialbereich der Oszillationserscheinungen (Abb. 5.12).

Bis heute konnte die Zusammensetzung der bei den Oszillationen periodisch auftretenden Deckschicht nicht eindeutig geklärt werden. Die Bildung von Quecksilber(I)- oder Quecksilber(II)-oxid scheint wegen des niedrigen Potentialbereichs, in dem die Oszillationen auftreten, und den hohen Normalpotentialen für die jeweilige Bildungsreaktion der Oxide

 $(2 \text{ Hg} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Hg}_2\text{O} + 2 \text{ H}^+ + 2 \text{ e}^-, \text{ E}_0 = 0,949 \text{ V} \text{ und}$ Hg + H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  HgO + 2 H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup>, E<sub>0</sub> = 0,926 V), ausgeschlossen.



Abb. 5.12: Anodische Strom-Potential-Kurve von Quecksilber in Natriumacetet-Lösung, c(CH<sub>3</sub>COONa) = 1 mol/L, mit Essigsäure auf pH = 5,8 eingestellt

Nach *Antropoff* soll die Deckschicht aus Quecksilber(I)-peroxid bestehen. Dagegen vermutet *Vannerberg*, daß sich bei Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf metallisches Quecksilber Quecksilber(II)-peroxid bildet [vergl. Gmelin Institut 1965]. Von dieser Verbindung existieren jedoch nicht genügend thermodynamische Daten [Bard 1982], so daß keine Angabe darüber gemacht werden kann, bei welchem Quecksilberpotential ihre Entstehung erfolgt.

Eine Erklärung mit Hilfe der *Elektrokapillaritätskurve* (vergl. "Das pulsierende Quecksilberherz", Kap. 6) scheint wegen der geringen Amplitude der Potentialoszillationen ebenfalls ausgeschlossen.

Aufgrund der mangelnden Kenntnisse über die genaue Zusammensetzung der Decksicht kann zu diesem Zeitpunkt eine Diskussion bzgl. des Mechanismus dieser oszillierenden Reaktion nicht geführt werden.

## 5.3 Oszillationserscheinungen am Kupfer

Anodische Potentialoszillationen am Kupfer in salzsaurer Lösung sind schon seit 1926 bekannt [Hedges 1926]. Seit dieser Zeit sind zahlreiche Publikationen über dieses System erschienen [Hudson; Tsotsis 1994]. Besonders interessant sind die Ergebnisse von *Bassett* und *Hudson*, nach denen zwei Oszillationsregionen existieren [Bassett; Hudson 1987]. Die folgende Abb. zeigt eine Messung von *Bassett* und *Hudson*, bei der der Korrosionsstrom als Funktion des Kupferpotentials (während des Versuchdurchganges wird die angelegte Spannung gleichmäßig um 1 mV/s erhöht) aufgetragen ist.



Abb. 5.13: Stromoszillationen bei zunehmender anodischer Belastung von Kupfer [Bassett; Hudson 1987]

In der Abb. 5.13 sind deutlich die beiden Oszillationsregionen zu erkennen. Ferner geht aus der Abb. hervor, daß der Korrosionsstrom während der Oszillationen auch beim Durchlaufen eines Minimums auf einem hohen Niveau verbleibt. Dies deutet darauf hin, daß es nicht wie beim Eisen zur Passivierung, die sämtliche Stoffumsätze verhindert, kommt, sondern daß die Deckschichten eher poröser Konsistenz sind.

Die Oszillationen am Kupfer in salzsaurer Lösung können mit einer zum potentiostatischen bzw. galvanostatischen Verfahren stark vereinfachten Methode erzeugt werden, wie im folgenden Versuch geschildert wird. Versuch 5.6: Das dynamische Verhalten der Potentialwerte von Kupfer in Salzsäure bei anodischer Belastung

## Geräte und Chemikalien:

2 100-mL-Bechergläser, Stromschlüssel, Platinelektrode, Ag/AgCl-Elektrode, Kupferstab (rund,  $\emptyset = 3$  mm), Computer, Meßwerterfassungsprogramm (z.B. ELV-Meßwerterfassungssoftware und 12-Bit-A/D-Wandler, Gleichspannungsquelle, Bezugsquelle ELV-GmbH, 26787 Leer), Kanalgeber, Voltmeter, Kaliumchlorid-Lösung, c(KCl) = 1 mol/L, Kaliumnitrat-Lösung, c(KNO<sub>3</sub>) = 1 mol/L, Salzsäure, c(HCl) = 4 mol/L.

## Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend Abb. 5.14 aufgebaut.

Der geschmirgelte Kupferstab taucht mit einer Länge von 0,5 cm in die Schwefelsäure ein. Mit Hilfe der Spannungsquelle wird das Kupferpotential auf 0,5 V (NHE) erhöht. Nun wird die angelegte Spannung wieder langsam verringert und das Meßwerterfassungsprogramm mit einer Aufnahmefrequenz von 20 Hz gestartet.

Im weiteren Versuchsverlauf wird das Kupferpotential nochmals erhöht, und zwar auf 0,7 V (NHE).



Abb. 5.14: Versuchsaufbau zur Aufnahme von Potentialoszillationen bei anodischer Belastung

## Beobachtung:

Bei der Erhöhung des Kupferpotentials auf 0,5 V erscheint eine rote Schicht auf Teilen der Metalloberfläche. Verringert man die angelegte Spannung wieder, so treten plötzlich Oszillationen des Stroms und der Spannung auf. Die Strom- und Potentialwerte oszillieren spiegelbildlich. Gleichzeitig ist ein periodischer Farbwechsel auf der Kupferoberfläche zu beobachten: Durchläuft das Kupferpotential ein Minimum, so ist die Oberfläche weiß gefärbt, bei einem Potentialmaximum erscheint sie größtenteils rot.

Die weitere Potentialerhöhung führt ebenfalls zu Strom- und Potentialoszillationen. Diesmal ist ein Farbwechsel von rot (geringes Potential) nach grau (hohes Potential) zu verzeichnen.

## Auswertung und Interpretation:

Abb. 5.15 zeigt exemplarisch die Oszillationen im unteren und Abb. 5.16 im oberen Potentialbereich.



Abb. 5.15: Anodische Potential-Oszillationen an Kupfer in salzsaurer Lösung, c(HCl) = 4 mol/L

Die Potentialwerte oszillieren zwischen einem Maximalwert von 0,05 V und einem Minimalwert von 0,2 V. Die Stromwerte verhalten sich spiegelbildlich; die Extrema eine Periode betragen 60 bzw. 20 mA.



Abb. 5.16: Anodische Potential-Oszillationen an Kupfer in salzsaurer Lösung, c(HCl) = 4 mol/L

Die Potentialwerte oszillieren zwischen 0,64 und 1,38 V, die Stromstärke reziprok zwischen 180 und 150 mA.

Bezüglich des Mechanismus der Oszillationserscheinungen sind bereits zahlreiche Vorschläge gemacht worden, jedoch wird in keinem Beitrag berücksichtigt, daß es zwei Oszillationsbereiche gibt. So vermutet *Hedges*, daß sich zunächst aufgrund der von außen angelegten Spannung eine weiße Deckschicht gemäß folgender Reaktion bildet:  $Cu + Cl^- \longrightarrow CuCl + e^-$ 

Das farbige Wechselspiel der Schichten auf der Kupferelektrode beschreibt er wie folgt: "Simultaneously with the sudden rise in the potential (AB), there sweeps up the metal very thin, dark grey film. The current slowly increases until the point C is reached. Then the potential rapidly resumes its initial low value and a white film sweeps down the metal" [Hedges 1926].

Nach seinen Beobachtungen erscheint beim Übergang von der grauen zur weißen Schicht kurzzeitig ein rotbrauner Film auf der Metalloberfläche. *Hedges* postuliert, daß es sich bei dem grauen Überzug um eine metastabile Modifikation eines Kupferoxids handelt, das sich dann in eine stabilere Form umwandelt, bevor sich wieder weißes Kupferchlorid bildet.

*Bonhoeffer* und *Gerischer* legen den Oszillationen einen periodischen Wechsel zwischen einer Kupfer(I)-chlorid- und einer Kupfer(I)-oxidschicht zugrunde [Bonhoeffer; Gerischer 1948]. So kommt es in der aktiven Phase nach (5) zur Bildung von weißem Kupfer(I)-chlorid auf der Kupferelektrode. In den Poren dieser Schicht erhöhen sich daraufhin die Stromdichten, was eine Verarmung an Wasserstoff-Ionen bewirkt und die Bildung einer rotbraunen Kupfer(I)-oxidschicht auf dem Kupfer(I)-chlorid ermöglicht (3). Das in der passiven Phase gebildete dunkle Oxid geht dann in eine stabilere rote Modifikation über. Die Kupfer(I)-chloridschicht unterhalb des Kupferoxids wird in der passiven Phase immer dünner, da die Geschwindigkeit ihrer Auflösung unverändert bleibt. Ihre Bildungsgeschwindigkeit sinkt jedoch, da ein Teil des Stroms zur Oxidbildung benötigt wird. Sobald die Kupfer(I)-chloridschicht wieder aufgelöst ist, führen die veränderten Bedingungen ebenfalls zur Auflösung der Kupfer(I)-oxidschicht. Die passive Phase ist somit abgeschlossen, die Elektrode ist reaktiviert, und der Vorgang kann erneut beginnen. Die Bildung einer Kupfer(II)-oxidschicht in der passiven Phase schließen *Bonhoeffer* und *Gerischer* aufgrund der guten Löslichkeit in Salzsäure aus.

Lal und Thirsk entdeckten 1953 Potentialoszillationen durch anodische Belastung von Kupfer in neutraler Natriumchlorid-Lösung [Lal; Thirsk 1953]. Sie schlossen sich jedoch nicht der Begründung eines periodischen Wechsels zwischen einer Kupfer(I)chlorid- und Kupfer(I)-oxidschicht von Hedges sowie Bonhoeffer und Gerischer an. Ihrer Meinung nach sind die Oszillationen lediglich auf eine Veränderung der Schichtdicke des Kupfer(I)-chlorids zurückzuführen. Der von Lal und Thirsk entworfene Mechanismus beginnt ebenfalls mit der Entstehung einer Kupfer(I)-chloridschicht. Die Schicht wächst so lange an, bis keine Kupfer-Ionen die Schicht mehr durchdringen können. Dadurch wird die Schichtbildung unterbrochen, eventuell könnte der Film in eine andere Modifikation übergehen. Daraufhin wird die Schicht durch die inzwischen kupferionenhaltige, chloridische Lösung teilweise aufgelöst, wodurch dann wieder an der Kupferelektrode Kupfer-Ionen in Lösung gehen können, die die erneute Bildung von Kupfer(I)-chlorid ermöglichen. Eine vergleichbare Erklärung bezüglich des Aufund Abbaus der Kupfer(I)-chloridschicht als Begründung für die Oszillation ohne die Bildung einer Kupfer(I)-oxidschicht vertreten Cooper und Bartlett [Cooper; Bartlett 1958].

Lee, Nobe und Pearlstein vermuten die Ursache der Oszillationen in der Störung des Gleichgewichts zwischen Bildungs- und Auflösungsgeschwindigkeit der Kupfer(I)- chloridschicht durch zeitliche Verzögerung der sog "Diffusionskommunikation" zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode [Lee; Nobe; Pearlstein 1985].

Diesen Vorschlägen muß entgegen gehalten werden, daß die periodischen Farbwechsel auf der Kupferoberfläche keine Berücksichtigung finden.

Demgegenüber nehmen *Bassett* und *Hudson* sehr wohl die Existenz eines Kupfer(I)oxids an, da sie in ihren Untersuchungen durch Röntgenbeugung neben Kupfer(I)chlorid auch Kupfer(I)-oxid identifizieren konnten [Bassett; Hudson 1990]:

"It should be pointed out, however, that there may be some unobservable thin film underneath the thick film and that changes in the thin film could produce the oscillatory behavior."

Bevor die Diskussion über den Mechanismus weitergeführt wird, soll zunächst eine Strom-Potential-Kurve aufgenommen werden, um genaue Einblicke in das seltsame Potentialverhalten des Kupfers in salzsaurer Lösung zu erhalten

## Versuch 5.7: Aufnahme einer Strom-Potential-Kurve von Kupfer in Salzsäure

*Geräte und Chemikalien:* Wie Vers. 5.6.

## Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau erfolgt nach Abb. 5.14. mit folgenden Änderungen: Es wird zusätzlich ein Amperemeter in Reihe geschaltet, um den Korrosionsstrom zu messen. Die computerunterstützte Meßwerterfassung wird nicht benötigt.

Zunächst wird das Ruhepotential des Kupfers ohne äußere Belastung bestimmt. Danach wird das Kupferpotential in Schritten von 0,05 V erhöht, der fließende Korrosionstrom notiert und in ein Strom-Potential-Diagramm eingetragen.

## Beobachtung:

Die Abb. 5.17 zeigt den typischen Verlauf einer mit dieser Meßmethode aufgenommenen Strom-Potential-Kurve von Kupfer in Salzsäure.



Abb. 5.17: Anodische Strom-Potential-Kurve von Kupfer in Salzsäure, c(HCI) = 4 mol/L

Der Strom-Potential-Kurve ist zu entnehmen, daß Kupfer in Salzsäure, c(HCl) = 4 mol/L, ohne anodische Belastung ein Ruhepotential von 0 V aufweist. Zwingt man dem Kupfer ein immer positiveres Potential auf, so steigt die Stromstärke mit zunehmendem Potential zunächst linear an (Bereich **A-B**). Bei einem Potential von 0,15 V (Punkt **B**) zeigt das betrachtete System ein ganz besonderes Verhalten: Obwohl die angelegte Spannung nun nicht mehr erhöht wird, springt das Kupferpotential plötzlich auf 0,45 V, der Korrosionsstrom sinkt von 100 auf 70 mA ab. Um Meßwerte zwischen 0,2 und 0,45 V zu erhalten, wird die Spannung zurück geregelt. Hierbei kann es zu plötzlich auftretenden Oszillationserscheinungen kommen (vergl. Vers. 5.6).

Bei höheren Potentialen (ab 0,45 V, Punkt **D**) steigt die Stromstärke wieder linear an. Erreicht das Kupferpotential einen Wert von 0,68 V (Punkt **E**), stellen sich erneut Oszillationen der Strom- und Potentialwerte ein (vergl. Vers. 5.6). Es fällt auf, daß auch bei diesen Oszillationen die Stromstärke und das Kupferpotential spiegelbildlich oszillieren.

# Auswertung und Interpretation von Vers. 5.7 und Erklärung der Oszillationserscheinungen am Kupfer in Salzsäure:

Es sei an dieser Stelle zunächst angemerkt, daß die Diskussion über den Mechanismus der Potentialoszillationen von Kupfer in Salzsäure bei anodischer Belastung noch nicht abgeschlossen ist. Insofern ist es schwierig, alle experimentellen Ergebnisse im Rahmen einer Theorie zu berücksichtigen. Daher soll der im folgenden vorgestellte Mechanismus, der z.T. an den Arbeiten von *Bonhoeffer* und *Gerischer* sowie *Basset* und *Hudson* angelehnt ist, als ein Vorschlag für die ablaufenden Vorgänge verstanden werden. Ohne angelegte Spannung stellt sich ein stationäres Elektrodenpotential ein. Das für Kupfer niedrige Ruhepotential von 0 V ist auf die Bildung des Kupfertetrachlorokomplexes [CuCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> zurückzuführen. Bei der Erhöhung des Potentials wird Kupfer anodisch

aufgelöst (Bereich **A-B**):

$$Cu + 4 Cl^{-} \longrightarrow [CuCl_4]^{2^{-}} + 2 e^{-}$$
(1)

Gleichzeitig bildet sich eine poröse Schicht aus weißem Kupfer(I)-chlorid nach

$$Cu + Cl^{-} \longrightarrow CuCl + e^{-}$$
 (2)

$$2 H^{+} + 2 e^{-} \longrightarrow H_2$$
(3)

Das geringe Absinken des Korrosionstromes bei 0,15 V kann mit der Bildung einer Kupfer(I)-oxidschicht in den Poren der Kupfer(I)-chloridschicht erklärt werden (*primäre Passivierung*):

$$2 Cu + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2 H^+ + 2 e^-, E_0 = 0,47 V$$
 (4)

Die Ursachen der Oxidbildung bei solch niedrigem Gesamtpotential der Kupferelektrode liegen zum einen in der Existenz der Kupfer(I)-chloridschicht auf der Metalloberfläche und zum anderen in der pH-abhängigen Lage des Passivierungspotentials, das wie folgt gegeben ist:

 $E_P = 0,47 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \text{ (pH)}$ 

In den Poren geht Kupfer mit hoher Geschwindigkeit in Lösung, so daß es zur Verdrängung von Wasserstoff-Ionen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt kommt. Aus dem Anstieg des pH-Wertes in den Poren resultiert ein Absinken des Passivierungspotentials, so daß die Oxidbildung bei geringen Potentialen möglich wird. Es findet jedoch nur eine Passivierung in den Poren und nicht auf der gesamten Metalloberfläche statt. Somit ist auch verständlich, daß im passiven Zustand der Elektrode noch ein hoher Korrosionsstrom zu verzeichnen ist, denn die Kupfer(I)-chloridschicht besitzt keine passivierenden Eigenschaften.

Die "Porentheorie" wird durch die Ergebnisse von *Basset* und *Hudson* gestützt, die durch Röntgenstrukturanalyse in der Deckschicht neben Kupfer(I)-chlorid als weiteren Bestandteil Kupfer(I)-oxid nachweisen konnten [Bassett; Hudson 1990].

Hält man die von außen angelegte Spannung nun konstant, so beobachtet man die in bereits in Vers. 5.6 beschriebenen Oszillationserscheinungen. Es ist anzunehmen, daß die Oxidschicht die aktive Kupferauflösung in den Poren zum Erliegen bringt und infolgedessen der örtliche pH-Gradient durch rückdiffundierende Wasserstoff-Ionen wieder ausgeglichen wird. Schließlich wird die Kupfer(I)-oxidschicht aufgrund der veränderten thermodynamischen Bedingungen wieder aufgelöst. Die Aktivierung der Kupferelektrode wird von einer deutlichen Aufhellung der Metalloberfläche durch Bildung von weißem Kupfer(I)-chlorid begleitet:

$$Cu_2O + 2 H^+ + 2 CI^- \longrightarrow 2 CuCl + H_2O$$
(5)

In der aktiven Phase wird die zunächst dicke Kupfer(I)-chloridschicht wegen  $CuCl + Cl^{-} \longrightarrow [CuCl_2]^{-}$ (6)

zunehmend dünner, ein neuer Oszillationszyklus wird durchlaufen.

Erhöht man das Kupferpotential nach der primären Passivierung weiter, so steigt der Korrosionsstrom wieder linear an (Bereich **D-E**). Auch wenn das vorhandene Kupfer(I)chlorid nach

 $\operatorname{CuCl} + 3\operatorname{Cl}^{-} \longrightarrow [\operatorname{CuCl}_4]^{2^{-}} + e^{-}$  (7)

nun zunehmend oxidiert wird, bildet sich aufgrund der korrosiv wirkenden Chlorid-Ionen keine kompakte Kupfer(I)-oxidschicht aus, d.h. der Strom (aktive Kupferauflösung nach (1)) fließt nun im wesentlichen in den Poren der Deckschicht. Erhöht man nun das Kupferpotential weiter auf 0,7 V, so sind erneut Potentialoszillationen feststellbar (schraffierter Bereich in Abb. 5.17), wobei sich die Kupferoberfläche bei hohen Potentialwerten grau färbt. In diesem Potentialbereich ist die Aufnahme der Strom-Potential-Kurve mit dem vorgestellten Verfahren wegen der stark schwankenden Stromund Spannungswerte nicht mehr möglich.

Bezüglich der Zusammensetzung der grau erscheinenden Deckschicht liegen bisher noch keine genauen Erkenntnisse vor. Möglicherweise handelt es sich um Kupfer(II)oxid, das in den Poren der Kupfer(I)-oxid entsteht (*sekundäre Passivierung*):

 $Cu + H_2O \longrightarrow 2CuO + 2H^+ + 2e^- E_0 = 0,57V$  (8)

Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von Kupfer(II)-oxid ist die Oxidation des Kupfer(I)-oxids nach

$$Cu_2O + H_2O \longrightarrow 2 CuO + 2 H^+ + 2 e^- E_0 = 0,669 V$$
 (9)

Das Kupfer(II)-oxid besitzt aber kaum passivierende Eigenschaften, da es in Säuren gut löslich ist. Somit sinkt der Korrosionsstrom nur geringfügig ab (Punkt F). Als Erklärung für die periodische Bildung bzw. Auflösung der Kupfer(II)-oxidschicht kann auch hier ein pH-Gradient vor der Elektrode vermutet werden, der das vom pH-Wert abhängige Passivierungspotential entsprechend verschiebt.

Wie bereits erwähnt, konnten bei anodischer Belastung von Kupfer in sauren Lösungen nur in Gegenwart von Chlorid-Ionen Oszillationen erzeugt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Potentialoszillationen am Kupfer in schwefelsaurer Lösung ohne Anwesenheit von Chlorid-Ionen entdeckt, die im folgenden vorgestellt werden sollen.

Versuch 5.8: Das dynamische Verhalten der Potentialwerte von Kupfer in Schwefelsäure bei anodischer Belastung

## Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 5.6 mit folgender Änderung: Anstelle von Salzsäure wird Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 4 \text{ mol/L}$ , benötigt.

## Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau erfolgt gemäß Abb. 5.14 mit folgender Änderung: In Halbzelle A taucht der Kupferstab in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 4 \text{ mol/L}$ , ein (Eintauchtiefe: 1 cm). Zunächst wird das Ruhepotential des Kupfers ohne äußere Belastung bestimmt. Die Spannungsquelle wird zügig auf 1 V geregelt. Danach wird die angelegte Spannung auf 0,6 V verringert und das Meßwerterfassungsprogramm mit einer Aufnahmefrequenz von 20 Hz gestartet.

## Beobachtung:

Ohne anodische Belastung beträgt das Kupferpotential in der Schwefelsäure 0,17 V (NHE). Nach dem Anlegen der Spannung steigt das Kupferpotential auf 2,6 V an, und die Metalloberfläche färbt sich dunkelrot. Wird die angelegte Spannung nun verringert, stellen sich innerhalb weniger Minuten Oszillationen des Kupferpotentials ein.

Während der Oszillationen ist kein Farbumschlag auf der Kupferoberfläche beobachtbar. An der Platinelektrode ist bei hohem Potential eine geringe und bei niedrigem Potential eine starke Gasentwicklung zu verzeichnen.

Auswertung:

Die Abb. 5.18 zeigt die erhaltenen Potentialoszillationen.



Die Extrema der Potentialschwankungen betragen 0,48 und 0,33 V bzw. die der Strom-

stärke 40 und 1 mA.

Eine Diskussion soll erst nach der Aufnahme einer Strom-Potential-Kurve geführt werden.

Versuch 5.9: Aufnahme einer Strom-Potential-Kurve von Kupfer in Schwefelsäure

*Geräte und Chemikalien:* Wie Vers. 5.8.

## Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau erfolgt wie in Vers. 5.8. mit folgenden Änderungen: Es wird zusätzlich ein Amperemeter in Reihe geschaltet, um den Korrosionsstrom zu messen. Die computerunterstützte Meßwerterfassung wird nicht benötigt.
Die angelegte Spannung wird schrittweise erhöht, das sich jeweils einstellende Kupferpotential und die jeweilige Stromstärke notiert und in ein Strom-Potential-Diagramm eingetragen.

## Beobachtung:

Die Abb. 5.19 zeigt den Verlauf der Strom-Potential-Kurve von Kupfer in Schwefelsäure.



Abb. 5.19: Anodische Strom-Potential-Kurve von Kupfer in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 4 \text{ mol/L}$ 

Das Ruhepotential liegt mit 0,2 V deutlich höher als das in Salzsäure. Im Bereich A-B steigt die Stromstärke bis zu einem Potential von 0,42 V auf 65 mA an. Plötzlich fällt der Korrosionsstrom auf 12 mA ab (Punkt C) und steigt trotz weiterer Potentialerhöhung nicht wieder an.

Auswertung und Interpretation von Vers. 5.9 und Erklärung der Oszillationserscheinungen am Kupfer in Schwefelsäure:

Im Bereich **A-B** geht Kupfer anodisch in Lösung, wobei mit zunehmendem Kupferpotential der Korrosionsstrom nahezu linear ansteigt:

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$
(1)

Gleichzeitig werden am Platin Wasserstoff-Ionen reduziert:

$$2 H^{+} + 2 e^{-} \longrightarrow H_2$$
(2)

Bei weiterer anodischer Belastung setzt bei einem bestimmten Potential (hier 0,42 V) eine Konkurrenzreaktion ein, nämlich die Bildung einer Kupfer(I)-oxidschicht auf der Kupferoberfläche:

$$2 \operatorname{Cu} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \longrightarrow \operatorname{Cu}_2 \operatorname{O} + 2 \operatorname{H}^+ + 2 \operatorname{e}^-$$
(3)

Im Gegensatz zu den Vorgängen in Salzsäure, in der die Bildung der Oxidschicht durch eine Kupfer(I)-chloridschicht gestört wird, kann in Schwefelsäure eine kompakte Kupfer(I)-oxidschicht auf der Metalloberfläche entstehen, die alle weiteren Stoffumsätze blockiert, so daß der Korrosionsstrom auf 0 mA absinkt.

Den Oszillationen liegt dann vermutlich folgender Mechanismus zugrunde: Über die Spannungsquelle wird dem Kupfer ein Potential vorgegeben, das noch unterhalb des Passivierungspotentials liegt. Gleichzeitig führt die hohe Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers zu einer Verdrängung der Wasserstoff-Ionen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und somit zu einem Anstieg des pH-Wertes. Infolgedessen sinkt die Lage des vom pH-Wert abhängigen Passivierungspotentials

 $E_P = 0,47 \text{ V} - 0,059 \text{ V} \text{ (pH)}$ 

ab, so daß schon bei einem geringeren Kupferpotential die Kupfer(I)-oxidschicht gebildet wird.

Die Kupfer(I)-oxidschicht hemmt die weitere schnelle Auflösung des Kupfers, und es stellt sich der ursprüngliche pH-Wert an der Elektrodenoberfläche wieder ein. Das Passivierungspotential steigt wieder an, die gegenüber Säure unbeständige Deckschicht wird nach

 $Cu_2O + 2 H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + Cu + H_2O$ (4) langsam wieder aufgelöst.

Ebenfalls völlig überraschende Verhaltensweisen ergeben sich bei der anodischen Belastung einer 1-DM-Münze.

# Versuch 5.10: Das "Auf und Ab" der D-Mark

#### Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 5.9 mit folgenden Änderungen: Salzsäure, c(HCl) = 2 mol/L, 1-DM-Münze.

# Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau erfolgt gem. Abb. 5.14 mit folgenden Änderungen: In Halbzelle **A** taucht eine 1-DM-Münze in Salzsäure, c(HCl) = 2 mol/L (Eintauchtiefe: 8 mm). Nun wird die 1-DM-Münze zunehmend anodisch belastet.

## Beobachtung:

Das Ruhepotential des Münzmetalls beträgt 0,18 V. Beim Anlegen der Spannung steigt das Elektrodenpotential an, und plötzlich treten Oszillationen der Strom- und Spannungswerte auf.

# Auswertung und Interpretation:

Die Potentialoszillationen an der 1-DM-Münze sind in Abb. 5.20 dargestellt.



Abb. 5.20: Potentialoszillationen an einer 1-DM-Münze (Kupfer/Nickel-Legierung) bei anodischer Belastung in salzsaurer Lösung, c(HCl) = 2 mol/L

Eine 1-DM-Münze ist aus einer Legierung gefertigt, die 75% Kupfer und 25 % Nickel enthält. Da sich Nickel bei so hohen Chlorid-Ionen-Konzentrationen nicht mehr passi-

vieren läßt, sind die Oszillationen im wesentlichen auf die Eigenschaften des Kupfers unter diesen Bedingungen zurückzuführen (vergl. Vers. 5.6 bis 5.9).

Besonders interessant scheint in diesem Zusammenhang die Frage, ob die Spannungsquelle zur Erzeugung von Potentialoszillationen am Kupfer durch ein geeignetes Oxidationsmittel ersetzt werden kann. Bei entsprechenden Untersuchungen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein neues, bisher unbekanntes System entdeckt, in dem Eigenoszillationen zu beobachten sind, und zwar am Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung.

Versuch 5.11: Eigenoszillationen des Kupferpotentials in salzsaurer Wasserstoff-

# peroxid-Lösung

# Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 5.1 mit folgenden Änderungen: 25-mL-Meßkolben, Kolbenpipetten (10 und 5 mL), Magnetrührer, Kupferstab rund ( $\emptyset = 3$  mm; l: 50 mm), Wasserstoffperoxid-Lösung, w(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 35 %, Salzsäure, c(HCl) = 4 mol/L.

# Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend Abb. 5.1 aufgebaut. Als Elektrolyt in Halbzelle A dient eine salzsaure Wasserstoffperoxid-Lösung, die wie folgt hergestellt wird: Man füllt in einem 25-mL-Meßkolben 14,1 mL der Salzsäure und 2 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung mit Wasser auf (> c(HCl) = 2,25 mol/L;  $c(H_2O_2) = 0,93 \text{ mol/L}$ ). Nun wird der Kupferstab mit einer Länge von 1 cm in die Lösung eingetaucht. Die Aufnahmefrequenz beträgt 20 Hz.

# Beobachtung:

Unmittelbar nach dem Eintauchen des Kupferstabes in die Lösung bildet sich eine braune Schicht auf der Metalloberfläche, die durch Bewegung der Lösung, z.B. mit dem Magnetrührer, entfernt werden muß.

Das Potential der Kupferelektrode beträgt nun ca. 0,1 V gegen NHE, es steigt jedoch langsam an und beginnt, periodisch zwischen 0,13 und 0,2 V zu oszillieren. Beim

Potentialsprung auf ein Maximum bildet sich auf der Metalloberfläche eine dunkelrote Schicht (Abb 5.21, links). Sinkt das Potential ab, so ist ein Farbumschlag nach weiß beobachtbar (Abb. 5.21, rechts). Die weiße Deckschicht löst sich jedoch schon vor einem erneuten Potentialsprung zunehmend auf.



Abb. 5.21: Periodischer Farbwechsel auf der oszillierenden Kupferelektrode (links: passiver Kupferstab; Mitte: Übergang vom passiven in den aktiven Zustand; rechts: aktiver Kupferstab)

# Auswertung und Interpretation:

Die Abb. 5.22 zeigt die aufgezeichneten Oszillationen der Potentialwerte.



Abb. 5.22: Potential-Zeit-Diagramm von Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung  $c(HCI) = 2,25 \text{ mol/L}, c(H_2O_2) = 0,93 \text{ mol/L}, T = 20^{\circ}C$ 

Mit zunehmender Erniedrigung der Säurekonzentration (bei gleichbleibendem Wasserstoffperoxid-Gehalt) steigt die Oszillationsfrequenz an (Abb. 5.23 bis 5.26), die Amplitude bleibt mit 0,07 V gleich.



Abb. 5.23: Eigenoszillationen am Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung, c(HCl) = 2,88 mol/L,  $c(H_2O_2) = 0,7$  mol/L



Abb. 5.25: Eigenoszillationen am Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung, c(HCl) = 1,6 mol/L,  $c(H_2O_2) = 0,7$  mol/L



Abb. 5.24: Eigenoszillationen am Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung, c(HCl) = 2,25 mol/L,  $c(H_2O_2) = 0,7 mol/L$ 



Abb. 5.26: Eigenoszillationen am Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung, c(HCl) = 0,96 mol/L,  $c(H_2O_2) = 0,7$  mol/L

Eine Temperaturerhöhung senkt die Oszillationsfrequenz (vergl. Abb. 5.22, 5.27 und 5.28).

5. Zeitliche Strukturbildung in elektrochemischen Systemen



Bei Rührung der Lösung nimmt die Kupferelektrode augenblicklich ein konstantes Potential an. Wird die Lösung nicht mehr bewegt, setzen sofort die Potentialoszillationen wieder ein (vergl. Abb. 5.29). Daraus kann gefolgert werden, daß die Oszillationsphase diffusionskontrolliert ist.



Abb. 5.29: Einfluß von Rührung auf die Eigenoszillationen am Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung, c(HCl) = 2,25 mol/L, c(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 0,93 mol/L

Die Eigenoszillationen sind aufgrund des Potentialbereiches, in dem sie auftreten, der unteren Oszillationsregion in Abb 5.1 zuzuordnen.

Der Mechanismus könnte danach wie folgt formuliert werden: Im aktiven Zustand wird das Kupfer unter Reduktion des Wasserstoffperoxids oxidiert:

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$$
(1)

$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$$

$$\tag{2}$$

Gleichzeitig entsteht Kupfer(I)-chlorid auf der Metalloberfläche:

 $Cu + Cl^{-} \longrightarrow CuCl + e^{-}$  (3)

Die permanente Auflösung des Kupfers bewirkt eine Verdrängung von Wasserstoff-Ionen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt in den Poren der Kupfer(I)chloridschicht. Dies führt – ebenso wie der Verbrauch der Wasserstoff-Ionen durch die Reduktion des Wasserstoffperoxids – zu einer Erhöhung des pH-Werts in diesem Bereich. Nach einer gewissen Reaktionszeit hat sich ein pH-Wert eingestellt, bei dem die Bildung einer passivierend wirkenden Kupfer(I)-oxidschicht gemäß der folgenden Gleichung thermodynamisch am Porenboden möglich wird:

 $2 \operatorname{Cu} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \longrightarrow \operatorname{Cu}_2 \operatorname{O} + 2 \operatorname{H}^+ + 2 \operatorname{e}^-$ (4)

Diese Oxidschicht hemmt nun die Stoffumsätze in den Poren. Schließlich steigt durch die rückdiffundierenden Wasserstoff-Ionen der pH-Wert im Elektrodenphasengrenzraum der Poren wieder an, so daß die Kupfer(I)-oxidschicht, die einem ständigen Auflösungsprozeß unterliegt, nicht mehr nachgebildet und schließlich zu weißem Kupfer(I)-chlorid umgesetzt wird:

$$Cu_2O + 2Cl^2 + 2H^+ \longrightarrow 2CuCl + H_2O$$
(5)

Dieser Prozeß ist mit einem Absinken des Kupferpotentials verbunden. In der aktiven Phase löst sich die Kupfer(I)-chloridschicht zunehmend nach

 $\operatorname{CuCl} + \operatorname{Cl}^{2} \longrightarrow [\operatorname{CuCl}_{2}]^{2}$  (6)

wieder auf, ein neuer Oszillationszyklus wird durchlaufen.

# 6. Periodenverdopplung und Chaos in elektrochemischen Systemen

# 6.1 Einführung

Das Wort *Chaos* ist im letzten Jahrzehnt einer breiten Öffentlichkeit bekannt geworden. Gleichwohl ist Chaos keine Entdeckung unseres (Computer)-Zeitalters, sondern war schon immer fester Bestandteil realer Vorgänge. Einige Wissenschaftler, wie z.B. *Poincaré*, haben dies schon vor hundert Jahren erkannt. Sie blieben jedoch in ihrer Kritik gegen das damals übermächtige *Laplacesche Weltbild*, nach der selbst komplexeste Phänomene durch Kenntnis *aller* Zustandsgrößen erklärt und deren weiteres Verhalten vorhergesagt werden könne, ungehört. *Poincaré* wies darauf hin, daß auch in einem deterministischen System die Anfangsbedingungen grundsätzlich nur näherungsweise bestimmbar seien – ein Einwand, der seit Formulierung der *Heisenbergschen Unschärferelation* noch an Bedeutung gewonnen hat, jedoch bis Ende der achtziger Jahre unbeachtet blieb.

Ein weiterer zentraler Standpunkt des *klassisch-mechanistischen Weltbildes* ist die Ansicht, daß jedes komplexe System durch Interpretation seiner Subsysteme und Summation der gewonnenen Erkenntnisse verstanden werden könne. Diese Denkweise setzt voraus, daß das Gesamtsystem ausschließlich aus *linear* gekoppelten Teilsystemen zusammengesetzt ist.

Inzwischen hat man erkannt, daß selbst alltägliche Erfahrungen wie z.B. das Wettergeschehen diesem Weltbild entgegenstehen. Während zunächst zur Modellierung derartiger Systeme noch lineare, von außen "gestörte" Gleichungen verwendet wurden, um ähnliche Verhaltensmuster zu erzeugen, ist man heute dazu übergegangen, Nichtlinearitäten in Modellgleichungen zuzulassen. Auf diese Weise konnte gezeigt werden, daß irreguläre Entwicklungen nicht nur exogene, sondern endogene Ursachen haben können, d.h. aperiodische Entwicklungen gehören zur Natur nichtlinearer dynamischer Systeme. Dieses Resultat ist als eines der wichtigsten Erkenntnisse der Chaostheorie herauszustellen.

In jüngerer Zeit ist die wissenschaftliche Welt zu der Überzeugung gelangt, daß viele der natürlichen Systeme mit scheinbar zufälliger Dynamik einer gewissen Ordnung unterliegen und daß das deterministische Chaos eher den Regelfall als die Ausnahme in der Natur darstellt. Zur Zeit wird in den unterschiedlichsten wissenschaftlichen Disziplinen auf dem Gebiet der nichtlinearen Dynamik geforscht wie z.B. der Sonnenflekkenaktivität, dem Langzeitverhalten des Klimas und der thermischen Konvektion. Es ist sicherlich zu früh zu glauben, mit der Chaostheorie vollziehe sich ein Paradigmenwechsel. Nach m.E. ist es jedoch unstrittig, daß diese Thematik ihren festen Platz, den sie in den Naturwissenschaften bereits eingenommen hat, beibehalten und weiter an Bedeutung gewinnen wird.

Im folgenden soll zunächst anhand einer mathematischen Funktion der *iterative* Weg von der Ordnung ins deterministische Chaos aufgezeigt werden. Mit Hilfe dieser Funktion werden dann weitere elementare Merkmale chaotischer Systeme diskutiert. Danach werden einige Verfahren vorgestellt, mit denen die versteckte Ordnung in scheinbar regellosen Datensätzen sichtbar gemacht werden kann. Dabei werden nur die Verfahren berücksichtigt, die in der Schule vermittelbar sind. Schließlich werden einfache elektrochemische Systeme präsentiert, mit denen wesentliche Inhalte der Chaostheorie auch im *Chemieunterricht* experimentell erschlossen werden können.

# 6.2 Grundlagen zum deterministischen Chaos

#### **6.2.1 Die Verhulst-Dynamik**

Häufig kommen in der Ökologie zur Beschreibung von Populationsvorgängen einfache mathematische Modelle zur Anwendung. Ein Beispiel hierfür ist die von Verhulst im Jahre 1845 entwickelte logistische Funktion:

 $f(x_n) = x_{n+1} = a \cdot x_n \cdot (1 - x_n)$ mit  $0 < a \leq 4$ 

Die Gleichung beschreibt die Entwicklung einer Population, deren Generationen sich nicht überlappen. Diese Bedingung trifft z.B. für Insekten, die zu Beginn der kalten Jahreszeit sterben und deren nächste Generation im folgenden Frühjahr schlüpft, zu.

Aus der Vorschrift geht hervor, daß ein neuer Funktionswert durch Anwendung derselben Rechenvorschrift auf den zuvor berechneten Wert erhalten wird. Dieser Vorgang wird Iteration genannt.

Die qualitativen Phänomene der logistischen Funktion sind nun ganz generell kennzeichnend für den Übergang von der Ordnung in das Chaos in dynamischen Systemen. Um dies zu verdeutlichen, soll im folgenden das Langzeitverhalten der logistischen Funktion untersucht werden, wobei der Parameter a jeweils variiert wird. Abb. 6.1 zeigt die ersten 50 Iterationswerte mit dem Parameter a = 2 und dem Startwert  $x_0 = 0,6$ .



a = 2 und  $x_0 = 0,6$ 



Die Iterationswerte, die in ihrer Gesamtheit auch als Bahn von  $x_0$  bezeichnet werden, konvergieren nach wenigen Schritten gegen einen stabilen Endwert (*Fixpunkt*) von 0,5. Die logistische Funktion zeigt ein stabiles *stationäres* Verhalten.

Für den Parameter a = 3,3 ergibt sich ein völlig anderer Kurvenverlauf: Obwohl dieselbe Rechenvorschrift zugrunde liegt, strebt die Bahn nicht nach einem, sondern nach zwei stabilen Endwerten. Abb. 6.2 veranschaulicht dieses *periodische* Verhalten, das auch als *Ein-Peak-Oszillation* bezeichnet wird.

Für den Parameter a = 3,5 ergibt sich wiederum ein periodisches Verhalten. Abb. 6.3 zeigt allerdings, daß die logistische Funktion nun vier verschiedene Endwerte regelmäßig nacheinander annimmt und somit eine *Zwei-Peak-Oszillation* ausbildet.

Bei a = 3,57 sind bei genauer Betrachtung acht periodisch wiederkehrende Endzustände erkennbar. Die daraus resultierende periodische Bewegung ist somit eine *Vier-Peak-Oszillation* (Abb. 6.4).



Der Parameter a = 3,569 liefert sogar eine *Acht-Peak-Oszillation* (Abb. 6.5). In der Chaosforschung wird bei solchem dynamischen Verhalten vom *Szenario der Periodenverdopplung* gesprochen [Peitgen; Jürgens; Saupe 1994/Ebeling; Engel; Herzel 1990]. Abschließend soll die Entwicklung der logistischen Funktion bei a = 4 aufgezeigt werden. Abermals läßt sich eine völlig neue Dynamik beobachten: Während der Verlauf bisher stets von einem stationären oder mehreren periodisch wiederkehrenden Endzu-



ständen geprägt war, scheint die Funktion nun regellos zwischen irgendwelchen Werten zu oszillieren (Abb 6.6).

Da auch nach einer unendlich großen Anzahl von Iterationsschritten kein stationäres oder periodisches Verhalten vorliegt, handelt es sich auch nicht – wie vielleicht vermutet werden könnte – um eine extrem lange Einschwingphase, sondern aufgrund des unregelmäßigen Bahnverlaufs eindeutig um sog. *aperiodisches* Verhalten.

Mit der hier vorgestellten Vorgehensweise wurde der *iterative* Weg ins deterministische Chaos vollzogen. Die Funktionswerte in Abb. 6.6 erscheinen wie eine Sequenz stochastischer Daten, obwohl ihre Entwicklung durch den Determinismus der logistischen Funktion bestimmt wird (*deterministisches Chaos*).

Erst vor kurzem ist anhand des Mehlkäfers *Tribolium* von den beiden Amerikanern *Costantino* und *Desharnais* nachgewiesen worden, daß sich Tierpopulationen tatsächlich chaotisch entwickeln können [Costantino; Deasharnais 1997]. Die vor allem bei geringen Populationsgrößen plötzlich auftretenden extremen Fluktuationen im Bestand haben ihre Ursache im Kannibalismus der erwachsenen Käfer, die einen Teil ihrer Nachkommen verschlingen.

Eine weitere wichtige Eigenschaft chaotischer Systeme ist neben dem Szenario der Periodenverdopplung die *Sensitivität* gegenüber den Anfangsbedingungen.

## 6.2.2 Ein Zeichen von Chaos: Sensitivität

Diese Eigenschaft kann ebenfalls anhand der logistischen Funktion verdeutlicht werden: Abb. 6.7 und 6.8 zeigen die aperiodischen Serien der ersten 100 Iterationsschritte für den Parameter a = 3,9. Der Startwert der Abb. 6.7 zugrunde liegenden logistischen Funktion beträgt  $x_{01} = 0,6$ . Als Startwert für die Zeitserie in Abb. 6.8 wurde ein geringfügig größerer Wert gewählt, und zwar  $x_{02} = 0,60000000000001$ . Die Abweichung beträgt demnach  $\varepsilon = 1 \times 10^{-15}$ . In Abb. 6.9 ist die Entwicklung der Absolutbeträge der Abweichungen  $|x_{01} - x_{02}|$  aufgetragen.



Abb. 6.9: Absolute Differenz der beiden Zeitreihen aus Abb. 6.7 und 6.8

Während der "Fehler" am Anfang noch sehr klein bleibt, so daß er im Diagramm nicht sichtbar wird, wächst er nach ca. 50 Iterationsschritten schnell an. Die geringe Differenz

von 1 x 10<sup>-15</sup> zwischen den Startwerten führt schließlich zu Abweichungen, deren Amplitude von der gleichen Größenordnung wie die Amplitude der beiden Zeitserien ist – ein weiteres Charakteristikum chaotischer Systeme. Die extreme Sensitivität zeigt, daß das *starke Kausalitätsprinzip* für chaotische Systeme ungültig ist.

Die Darstellung des Überganges von der Ordnung zum deterministischen Chaos der logistischen Funktion erfolgt häufig in einem *Bifurkationsdiagramm*, dessen Erstellung Gegenstand des folgenden Abschnittes ist.

# 6.2.3 Das Feigenbaum-Diagramm

Im *Feigenbaum-Diagramm* sind zu jedem Parameterwert a aus [1; 4] die zugehörigen Fixpunkte aufgetragen, wobei jeweils die ersten 100 Iterationswerte wegen der Einschwingphase verworfen werden. Bei stationärem Verhalten fallen demzufolge alle eingetragenen Werte auf einen Punkt. Periodisches Verhalten führt entsprechend zu zwei, vier, acht usw. Punkten im Feigenbaum-Diagramm. Aperiodisches Verhalten (mit unendlich vielen Endzuständen) füllt das gesamte Intervall [0; 1] dicht aus (Abb. 6.10).



Abb. 6.10: Feigenbaum-Diagramm der logistischen Funktion, a∈[2,8; 4]

Bei der Betrachtung des Feigenbaum-Diagramms ist als wesentliche Struktur die eines verzweigten Baumes zu erkennen: Für a < 3 besteht der Kurvenverlauf aus einem

Hauptstamm, d.h. es existiert jeweils nur ein Endzustand. Bei dem Parameterwert a = 3 teilt sich der Hauptstamm in zwei Äste, so daß zwei Endzustände erhalten werden, was gleichbedeutend mit einer Ein-Peak-Oszillation ist. Mit größerem Parameter a finden weitere Verzweigungen mit vier, acht usw. Endzuständen statt. Es ergibt sich das sog. *Bifurkationsszenario*.

Der Prozeß der Periodenverdopplung ist bei einem *kritischen* Wert von a = 3,5699...abgeschlossen. Jenseits dieses *Feigenbaum-Punktes* stellt sich Chaos ein.

Die genaue Betrachtung des Feigenbaum-Diagramms zeigt, daß der rechte Teil nicht vollständig von Chaos überdeckt ist, sondern mitten im chaotischen Bereich bei bestimmten Parameterwerten das Langzeitverhalten wieder nur von wenigen Endzuständen gekennzeichnet ist. Es finden plötzlich Übergänge von einem chaotischen zu einem periodischen Verhalten statt. Die schmalen Lücken der Ordnung zwischen den aufeinanderfolgenden chaotischen Teilen werden *periodische Fenster* genannt. An diesen Stellen existiert wieder eine definierte Anzahl von Fixpunkten, so daß vom Fenster der Periode 3, 5, 6 usw. gesprochen wird.

# **6.2.4 Die Intermittenz**

In diesem Abschnitt soll das besondere Verhalten der logistischen Funktion in der Umgebung unterhalb des Parameters  $a = 1 + \sqrt{8}$  am Anfang des Fensters der Periode 3 untersucht werden. In Abb. 6.11 sind die ersten 120 Iterationswerte bei  $x_0 = 0,6$  und a = 3,828327 dargestellt.



Abb. 6.11: Die ersten 120 Iterationen der logistischen Funktion mit a = 3,828327 und  $x_0 = 0,6$ 

Nach einer chaotisch wirkenden Einschwingphase hat sich eine Ein-Peak-Oszillation eingestellt. Das System scheint nun stabil zu sein. Mit fortlaufender Iteration wechseln sich jedoch stabile Phasen mit instabilen, chaotischen Sequenzen ab (Abb. 6.11). Dabei findet der Wechsel völlig unvermittelt, ohne vorher erkennbare Anzeichen statt. Somit kann Chaos spontan aus Ordnung entstehen und umgekehrt. Ein solches Wechselspiel wird als *Intermittenz* bezeichnet.

Im folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie versteckte Ordnung in chaotischen Systemen sichtbar gemacht werden kann.

#### 6.3 Analyse von Chaos

## 6.3.1 Rekonstruktion von Attraktoren

Das bekannteste Verfahren zur Untersuchung dynamischen Verhaltens ist die von dem Mathematiker *Takens* entwickelte *time-delay-Methode* [Peitgen; Jürgens; Saupe 1994]. Hierbei wird die zu untersuchende Datenreihe zeitversetzt um den delay-Faktor  $\tau$  in dem sog. *Phasenraumdiagramm* gegen sich selbst aufgetragen. Diesem Verfahren liegt die Idee zugrunde, daß bei einer deterministischen Zeitserie  $x_n(t)$  alle Zahlen irgendeiner Gesetzmäßigkeit folgen, und somit ein bestimmtes  $x_k(t)$  mit Hilfe einer (unbekannten) Abbildungsvorschrift aus seinen Vorgängern  $x_{k-1}(t)$ ,  $x_{k-2}(t)$ ,... beschrieben werden kann. Vereinfachend kann angenommen werden, daß  $x_k(t)$  von den unmittelbaren Vorgängern stark und von weiter entfernten schwach beeinflußt wird, während in einer stochastischen Zeitserie absolut keine Abhängigkeit zwischen den Werten besteht.

Mit diesem Verfahren sollen die beiden Zeitserien in Abb. 6.12 und 6.13 analysiert werden. Bei der in Abb. 6.12 dargestellten Zeitserie handelt es sich um eine chaotische Datensequenz der bereits bekannten logistischen Funktion. Die Werte in Abb. 6.13 sind Zufallszahlen.

Die Anwendung der time-delay-Methode auf diese beiden Datensätze liefert die in den Abb. 6.14 und 6.15 dargestellten Phasenraumdiagramme.



Die chaotische Zeitserie der logistischen Funktion liefert eine Parabel, d.h. durch diese Methode der Zeitreihenanalyse ist erkennbar, daß der zufällig aussehende Datensatz in Abb. 6.12 mit einer quadratischen Funktion erzeugt worden ist. Die sich auf diese Weise im Phasenraumraum entwickelnden geordneten Strukturen werden als *Attraktoren* bezeichnet und visualisieren den zugrunde liegenden Determinismus. Stochastische Zeitserien führen dagegen zu keinerlei geometrischen Strukturen im Phasenraumdiagramm. Kompliziertere Systeme wie z.B. das von *Lorenz* entwickelte Differentialgleichungsmodell zur Beschreibung von Wetterphänomenen oder das *Rössler*-System liefern entsprechend komplexere Attraktoren (Abb. 6.16 bis 6.19) [Lorenz 1963/Rössler 1976].



Abb. 6.16: Zeitliche Entwicklung der x-Werte im Lorenz-System



Abb. 6.17: Zeitliche Entwicklung der x-Werte im Rössler-System



Abb. 6.18: Attraktor des Lorenz-Systems, rekonstruiert durch Auftragung von x<sub>n</sub> gegen x<sub>n-11</sub>



Abb. 6.19: Attraktor des Rössler-Systems, rekonstruiert durch Auftragung von  $x_n$  gegen  $x_{n-15}$ 

Mit einer solchen Phasenraumdarstellung ist es also auch bei komplexeren stochastisch erscheinenden Systemen möglich, den innewohnenden Determinismus zu visualisieren.

Ein weiteres Verfahren zur Rekonstruktion von Attraktoren ist die sog. *Ableit-Methode*, bei der eine Zeitserie gegen ihre erste Ableitung im Phasenraumdiagramm aufgetragen wird [Packard; Crutchfield; Farmer; Shaw 1980]. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die Wahl des delay-Faktors entfällt. Bei der Auswertung experimentell ermittelter Daten besteht demgegenüber der Nachteil, daß die durch das Systemrauschen auftretenden Meßungenauigkeiten noch verstärkt werden. In den Abb. 6.20 und 6.21 sind die mit dieser Methode rekonstruierten Attraktoren der Datensätze aus Abb. 6.12 und 6.17 dargestellt.



ADD. 6.20: Anwendung der Ableit-Methode auf die Daten aus Abb. 6.12 (logistische Funktion)

Abb. 6.21: Anwendung der Ableit-Methode auf die Daten aus Abb. 6.17 (Rössler-System)

Aus den Diagrammen ist ersichtlich, daß die Anwendung dieses Verfahrens ähnlich geometrische Strukturen wie die time-delay-Methode liefert.

#### 6.3.2 Return-maps

Aperiodische Zeitserien können auch durch die Anfertigung sog. *Return-maps* graphisch analysiert werden [Bigalke 1996]. Bei den *Lorenz-Abbildungen* bestehen die Koordinaten entweder aus zwei aufeinanderfolgenden maximalen oder minimalen Werten einer Datenreihe.

Andere Verfahren sehen die gegenseitige Auftragung benachbarter Extrema oder der Ableitung aufeinanderfolgender gleicher Werte vor, die dieselbe spezielle Eigenschaft miteinander verbindet. Diese Eigenschaft kann z.B. die Übereinstimmung der Werte mit dem arithmetischen Mittel aller Daten aus der Zeitserie sein.

Es sei angemerkt, daß nicht jedes Verfahren für alle Systeme gleichermaßen geeignet ist.

Die Return-maps für das Lorenz-System sind in den Abb. 6.22 bis 6.25 aufgezeigt.



Zusammengefaßt lassen sich chaotische Systeme durch folgende elementare Eigenschaften charakterisieren:

1. Chaotische Systeme sind streng determiniert (deterministisches Chaos);

2. auf lokaler Ebene sind sie von *dynamischer Instabilität* geprägt, d.h. chaotische Systeme zeichnen sich durch extreme *Sensitivität* gegenüber den Anfangsbedingungen aus, daher ist die Vorhersehbarkeit ihres Verhaltens im Detail eingeschränkt (es gilt die *schwache Kausalität*);

3. sie sind auf globaler Ebene von *strukturaler Stabilität* gekennzeichnet, d.h. sie besitzen gewisse Ordnungsstrukturen im Phasenraum.

Es stellt sich nun die Frage, ob das von der Mathematik beschriebene deterministisch chaotische Verhalten, das in Kap. 6.2 anhand der logistischen Funktion diskutiert wird, auch in realen chemischen Systemen wiedergefunden werden kann.

# **6.4 Experimentelles**

# 6.4.1 Das Potentialverhalten einer anodisch belasteten Nickelelektrode in Schwefelsäure

Bereits bei der Aufnahme einer Strom-Potential-Kurve von Nickel in Schwefelsäure fällt auf, daß es in einem bestimmten Bereich zu Schwankungen des Nickelpotentials und des Korrosionsstromes kommt, wobei sich Strom- und Potentialwerte reziprok zueinander verhalten. Die Ergebnisse einer genaueren Untersuchung des Nickelpotentials in diesem Bereich sollen im folgenden präsentiert werden.

#### Versuch 6.1: Ein-Peak-Oszillation der Potentialwerte am Nickel

# Geräte und Chemikalien:

2 100-mL-Bechergläser, Stromschlüssel, Platinelektrode, Ag/AgCl-Elektrode, Nickelblech (10 mm x 20 mm, Stärke: 0,5 mm, Reinheitsgrad: 99,5%, Bezugsquelle: Goodfellow, PF 1343, 61213 Bad Nauheim, Best.-Nr.: Ni000585/3), Computer, Meßwerterfassungsprogramm (z.B. ELV-Meßwerterfassungssoftware und 12-Bit-A/D-Wandler, Bezugsquelle ELV-GmbH, 26787 Leer), Kanalgeber, Voltmeter, Gleichspannungsquelle, Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 3 \text{ mol/L}$ , Kaliumchlorid-Lösung, c(KCl) = 1 mol/L, Kaliumnitrat-Lösung,  $c(KNO_3) = 1 \text{ mol/L}$ .

Das Nickelblech muß unbenutzt sein.

# Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend Abb. 6.26 aufgebaut.

Das geschmirgelte Nickelblech taucht mit einer Fläche von 2 cm<sup>2</sup> in die Schwefelsäure. Über die Spannungsquelle wird am Nickel ein Potential von etwa 0,4 V bis 0,45 V angelegt. Nach einigen Sekunden springt das Nickelpotential in den Passivbereich auf etwa 1,4 V bis 1,5 V. Nun wird die angelegte Spannung in kleinen Schritten von etwa 0,05 V weiter erhöht und das Meßwerterfassungsprogramm gestartet. Die Aufnahmefrequenz sollte mindestens 100 Hz betragen. 6. Periodenverdopplung und Chaos in elektrochemischen Systemen



Abb. 6.26: Versuchsaufbau zur Aufnahme von Potentialoszillationen

# Beobachtung:

Zwischen 1,5 und 1,6 V treten plötzlich Potentialoszillationen auf. Bei bereits benutzten Blechen liegt dieser Bereich etwas höher. Abb. 6.27 zeigt die mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung aufgezeichnete Oszillationscharakteristik des Nickelpotentials in diesem Bereich.



Abb. 6.27: Ein-Peak-Oszillationen des Nickelpotentials bei anodischer Belastung

Die Potentialwerte oszillieren in regelmäßigen zeitlichen Abständen zwischen 1,61 und 1,82 V mit der Charakteristik einer Ein-Peak-Oszillation.

In Abb. 6.28 wird der mit Hilfe der time-delay-Methode rekonstruierte Attraktor im zweidimensionalen Phasenraum gezeigt.



Abb. 6.28: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.27;  $\tau$  = 0,024 s

Der Attraktor stellt einen geschlossenen Orbit im Phasenraum dar. Dieses Ergebnis bestätigt, daß es sich bei den aufgenommenen Daten um eine Ein-Peak-Oszillation handelt.

Eine mechanistische Betrachtung der Oszillationen erfolgt am Ende des Abschnitts.

Bei weiterer Potentialerhöhung geht das Nickelpotential wieder in einen stationären Zustand über.

Ein-Peak-Oszillationen können bereits in einer Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0,2 \text{ mol/L}$ , beobachtet werden. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich jedoch Erstaunliches, wie in den folgenden Versuchen beschrieben wird.

#### Versuch 6.2: Zwei-Peak-Oszillation der Potentialwerte am Nickel

#### Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 6.1, zusätzlich konz. Schwefelsäure,  $w(H_2SO_4) = 95-97\%$ .

#### Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 6.1 mit folgender Änderung: Als Elektrolyt dient eine schwefelsaure Lösung, die wie folgt hergestellt wird: Man füllt 23 mL der konz. Schwefelsäure auf 100 mL im Meßkolben auf. Die erhaltene Schwefelsäure hat somit eine Konzentration von 4,15 mol/L.

#### Beobachtung:

Bei einem Nickelpotential von etwa 1,5 bis 1,6 V treten zunächst Potentialoszillationen mit der Charakteristik einer Ein-Peak-Oszillation auf. Bei dieser hohen Säurekonzentration verändert sich jedoch die Schwingungsdynamik, wenn die anodische Belastung nun geringfügig erhöht wird, wie in Abb. 6.29 zu sehen ist.



Abb. 6.29: Zwei-Peak-Oszillationen des Nickelpotentials bei anodischer Belastung

Plötzlich kann bei den Potentialwerten eine gleichförmige Oszillation mit zwei sich periodisch abwechselnden Maxima (1,85 bzw. 1,80 V) und Minima (1,52 bzw. 1,47 V) beobachtet werden. Das Nickelpotential schwingt nun mit der Charakteristik einer Zwei-Peak-Oszillation. Es deutet sich also auch im Experiment das Szenario einer Periodenverdopplung an. Der Übergang von der Ein- zur Zwei-Peak-Oszillation ist in Abb. 6.30 dargestellt.



Abb. 6.30: Übergang von der Ein- zur Zwei-Peak-Oszillation des Nickelpotentials

Der rekonstruierte Attraktor der Zwei-Peak-Oszillation in Abb. 6.31 zeigt entsprechend zwei deutlich voneinander getrennte Orbits im Phasenraum:



Abb. 6.31: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.29,  $\tau$  = 0,024 s

Bei weiterer Erhöhung der angelegten Spannung geht die Zwei-Peak-Oszillation wieder in eine Ein-Peak-Oszillation und schließlich in einen stationären Potentialverlauf über. Im nächsten Experiment soll die Konzentration der Schwefelsäure abermals erhöht werden. Versuch 6.3: Vier-Peak-Oszillation der Potentialwerte am Nickel

*Geräte und Chemikalien:* Wie Vers. 6.2.

## Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 6.1 mit folgender Änderung: Als Elektrolyt dient eine schwefelsaure Lösung, die wie folgt hergestellt wird: Man füllt 24 mL der konz. Schwefelsäure auf 100 mL im Meßkolben auf. Die erhaltene Schwefelsäure hat somit eine Konzentration von etwa 4,3 mol/L.

#### Beobachtung:

Zunächst beobachtet man wieder Ein-Peak-Oszillationen des Nickelpotentials im Bereich von 1,5 bis 1,6 V, die bei höherer anodischer Belastung in Zwei-Peak-Oszillationen übergehen können. Bei weiterer minimaler Erhöhung der angelegten Spannung kann sich wiederum ein anderes periodisches Verhalten ergeben, wie in Abb. 6.32 zu sehen ist.



Abb. 6.32: Vier-Peak-Oszillationen des Nickelpotentials bei anodischer Belastung

Die Periode besteht nun aus vier unterschiedlichen Peaks (Vier-Peak-Ozillation). Abb. 6.33 zeigt den Übergang von der Zwei- zur Vier-Peak-Oszillation; häufig geht jedoch die Ein- direkt in die Vier-Peak-Oszillation über. Anmerkung: Die Spannung sollte nur erhöht werden, wenn die Ein- bzw. Zwei-Peak-Oszillation über längere Zeit (> 2 min) stabil ist, da häufig der Wechsel zur Vier-Peak-Oszillation spontan erfolgt.



Abb. 6.33: Übergang von der Zwei- zur Vier-Peak-Oszillation des Nickelpotentials

Der rekonstruierte Attraktor im Phasenraum bestätigt, daß eine Vier-Peak-Oszillation vorliegt, da es zur Ausbildung von vier verschiedenen Orbits kommt (Abb. 6.34).



Abb. 6.34: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.32,  $\tau$  = 0,04 s

Nach einigen Minuten kann sich eine noch komplexere Oszillationscharakteristik einstellen, die nur bei genauem Hinschauen erkannt werden kann (Abb. 6.35). Die Anzahl der periodisch auftretenden Peaks hat sich erneut verdoppelt: Es liegt eine Acht-Peak-Oszillation vor!

Anmerkung: Acht-Peak-Oszillationen werden nicht bei jedem Versuchsdurchgang erhalten.



Abb. 6.35: Acht-Peak-Oszillationen des Nickelpotentials bei anodischer Belastung

Meistens geht die Vier- in die Acht-Peak-Oszillation ohne Erhöhung der angelegten Spannung über (s.o.). Die permanente Veränderung der Versuchsparameter während der Durchführung (Oberfläche der Nickelelektrode, Zusammensetzung des Elektrolyten u.s.w.) kann demnach schon ausreichen, damit es zu einem Wechsel im Oszillationsverhalten kommt. Hier spiegelt sich die extreme Sensitivität dynamischer Systeme gegenüber den Anfangsbedingungen wieder. Der rekonstruierte Attraktor ist in Abb. 6.36 dargestellt.



Abb. 6.36: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.35,  $\tau$  = 0,03 s

Im nächsten Experiment soll abermals die Konzentration der Schwefelsäure etwas erhöht werden.

Versuch 6.4: Chaotische Oszillationen der Potentialwerte am Nickel

*Geräte und Chemikalien:* Wie Vers. 6.2.

## Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 6.2 mit folgender Änderung: Als Elektrolyt dient eine schwefelsaure Lösung, die wie folgt hergestellt wird: Man füllt 28 mL der konz. Schwefelsäure auf 100 mL im Meßkolben auf. Die erhaltene Schwefelsäure hat somit eine Konzentration von etwa 5 mol/L.

## Beobachtung:

Das Aussehen der Zeitserien, die jetzt erhalten werden, zeigt exemplarisch Abb. 6.37. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Zeitserien ist bei der zeitlichen Darstellung der Meßwerte keine Ordnung im Sinne von Periodizität zu erkennen. Es scheint, als ob die Potentialwerte willkürlich zwischen 1,5 V und 2,1 V oszillieren.



Abb. 6.37: Chaotische Oszillationen des Nickelpotentials bei anodischer Belastung

Um nun entscheiden zu können, ob es sich hierbei um zufälliges Verhalten durch Systemrauschen oder um determiniert chaotisches Verhalten handelt, müssen verschiedene Verfahren zur Analyse dieser Zeitserie angewendet werden.

Die Rekonstruktion des Attraktors nach der time-delay-Methode ist in Abb. 6.38 dargestellt.



Abb. 6.38: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.37,  $\tau$  = 0,03 s

Aus Abb. 6.38 geht hervor, daß es sich bei dem Attraktor um ein geometrisches Gebilde mit hohem Ordnungsgrad handelt. Die Potentialwerte befinden sich in einem abgegrenzten Bereich auf ganz bestimmten Bahnen im Phasenraum. Dies ist ein starker Hinweis darauf, daß es sich um keinen stochastischen Datensatz handeln kann.

Die Anwendung der Ableit-Methode zur Rekonstruktion des Attraktors, bei der eine Zeitserie gegen ihre erste Ableitung im Phasenraumdiagramm aufgetragen wird, untermauert diese Vermutung (Abb. 6.39).



Abb. 6.39: Anwendung der Ableit-Methode auf die Daten aus Abb. 6.37

Eine weitere Möglichkeit zur Analyse von aperiodischen Zeitserien ist die Anfertigung von *return maps* (vergl. 6.3.2). Die Abb. 6.40 zeigt die Auftragung des n-ten Maximums gegen das vorherige, also dem (n-1)-ten Maximum, für die experimentell er-

haltene Zeitserie aus Abb. 6.37. In Abb. 6.41 ist jeweils das n-te Minimum gegen das (n-1)-te Minimum aufgetragen.



Die experimentellen Daten liefern wiederum geometrische Strukturen. Noch eindeutigere Ergebnisse liefern die return maps in Abb. 6.42 und 6.43



Auch bei diesen beiden Auswertungsverfahren erhält man im Gegensatz zu zufälligen Datensätzen signifikante geometrische Strukturen, die auf das Vorliegen von deterministisch-chaotischem Potentialverhalten des Nickels hinweisen.

Bei weiterer Potentialerhöhung werden die Potentialoszillationen wieder regelmäßiger bis sie schließlich wieder zum Erliegen kommen. In diesem Fall erfolgt der Übergang vom chaotischen zum stationären Zustand über *Periodenhalbierung*, wie Abb. 6.44 und 6.45 zeigen.



Abb. 6.44: Zwei-Peak-Oszillationen bei hoher anodischer Belastung



Abb. 6.45: Zwei-Peak-Oszillationen bei hoher anodischer Belastung

In dem Potentialbereich der chaotischen Nickeloszillationen lassen sich durch Variation der angelegten Spannung nun weitere Kennzeichen chaotischen Systemverhaltens, die in 6.2 anhand der logistischen Funktion diskutiert werden, wiederfinden, wie im folgenden Versuch beschrieben wird. Versuch 6.5: Intermittenz im Bereich chaotischer Potentialoszillationen am Nickel

*Geräte und Chemikalien:* Wie Vers. 6.4.

## Versuchsdurchführung:

Zunächst wie Vers. 6.4. Im Bereich aperiodischer Potentialoszillationen wird die angelegte Spannung in gewissen Zeitabständen variiert.

# Beobachtung:

Das Potential der Nickelelektrode beginnt schnell aperiodisch zwischen 1,35 und 1,95 V zu oszillieren (Abb. 6.46). Plötzlich finden im Bereich von 7 bis 10 s regelmäßige Ein-Peak-Oszillationen des Nickelpotentials statt, während anschließend wieder eine ungleichmäßige Charakteristik angenommen wird.



Abb. 6.46: Intermittierendes Potentialverhalten des Nickels bei anodischer Belastung

Die getrennte Auswertung der drei Teilbereiche mit der time-delay-Methode zeigt, daß es sich im Bereich von 7 bis 10 s um eine Ein-Peak-Oszillation inmitten einer deterministisch-chaotischen Zeitserie handelt (Abb. 6.47 - 6.49).



Abb. 6.47: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.46 von 0 s bis 7 s,  $\tau$  = 0,024 s



Abb. 6.48: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.46 von 7 s bis 10 s,  $\tau$  = 0,024 s



Abb. 6.49: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.46 von 10 s bis 15 s,  $\tau$  = 0,024 s

Das System besitzt demnach die Eigenschaft, sowohl aus einem chaotischen Zustand heraus spontan Ordnung als auch aus stabilem periodischen Verhalten abrupt Chaos zu entwickeln. Dieses Verhalten wird mit Intermittenz bezeichnet (vergl. 6.2.4).

Ein weiteres Phänomen sind plötzlich auftretende regelmäßige Oszillationen in einem Potentialbereich, in dem das Nickelpotential eigentlich einem chaotischen Verlauf folgen sollte.
Versuch 6.6: Ordnung im Chaos – Periodische Fenster

*Geräte und Chemikalien:* Wie Vers. 6.5.

*Versuchsdurchführung:* Wie Vers. 6.5.

#### Beobachtung:

Bei einigen Versuchsdurchgängen zeigen sich manchmal komplizierte periodische Oszillationsmuster, die plötzlich aus chaotischen Schwankungen entstehen und für 1 bis 2 min stabil sind. Zwei Beispiele sind in den Abb. 6.50 und 6.52 aufgeführt. Abb. 6.51 und 6.53 zeigen die zugehörigen Attraktoren.



Abb. 6.50: Fünf-Peak-Oszillation des Nickelpotentials bei anodischer Belastung



Abb. 6.51: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.50,  $\tau$  = 0,024 s



Abb. 6.52: Neun-Peak-Oszillation des Nickelpotentials bei anodischer Belastung



Abb. 6.53: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.52,  $\tau$  = 0,04 s

Abb. 6.50 zeigt, daß das Nickelpotential fünf verschiedene Peaks regelmäßig nacheinander ausbildet (Fünf-Peak-Oszillation). Entsprechend sind im Phasenraumdiagramm fünf aufgefächerte Orbits sichtbar (Abb. 6.51). In Abb. 6.52 ist sogar eine Neun-Peak-Oszillation erkennbar. Der rekonstruierte Attraktor weist dagegen nur acht Orbits auf, was vermutlich an der ähnlichen Amplitude einiger Peaks innerhalb einer Neun-Peak-Oszillation liegt.

Solche periodischen Phasen in einem Bereich, in dem das Nickelpotential gewöhnlich nur chaotische Oszillationen zeigt, werden als *Fenster der Periode Fünf* bzw. *Neun* bezeichnet.

# Diskussion zum Mechanismus der Oszillationserscheinungen am Nickel in schwefelsaurer Lösung

Die Strom-Potential-Kurve von Nickel in schwefelsaurer Lösung (vergl. 2.3) legt die Vermutung nahe, daß das Nickelpotential zwischen dem Bereich der primären und sekundären Passivität oszilliert (Abb. 6.54).



Abb. 6.54: Anodische Strom-Potential-Kurve von Reinnickel in Schwefelsäure



Abb. 6.55: Vergrößerung des markierten Bereichs aus Abb. 6.54

Im primären Passivbereich des Nickels ist die Oberfläche von einer äußerst dünnen Deckschicht überzogen, die aus der Bildung von Nickel(II)-oxid nach dem Erreichen des Passivierungspotentials resultiert:

$$Ni + H_2O \longrightarrow NiO + 2 H^+ + 2 e^-$$
(1)

Das durch ellipsometrische Messungen nachgewiesene langsame Anwachsen der Dicke des Oxidfilms zeigt aber, daß die Deckschicht nicht völlig undurchlässig für Moleküle und Ionen sein kann [Kaesche 1990; Sato; Kudo 1974]. Dennoch erschwert der Oxidfilm den Durchtritt von Nickel-Ionen enorm, so daß er erst bei hoher anodischer Belastung (ab einem Nickelpotential von etwa 1,5 V) von den Nickel-Ionen wieder in nennenswertem Umfang passiert werden kann:

(2)

Ni  $\longrightarrow$  Ni<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup>

Über die Spannungsquelle wird nun dem Nickel ein Potential vorgegeben, das noch *unter* dem Potential der sekundären Passivierung liegt. Aufgrund der permanenten Nikkelauflösung kommt es zu einer Verdrängung von Wasserstoff-Ionen aus dem unmittelbaren Phasengrenzraum der Elektrodenoberfläche und somit zu einer zunehmenden pH-Werterhöhung.

Aus der Reaktionsgleichung ergibt sich, daß die Lage des sekundären Passivierungspotentials pH-abhängig ist:

 $2 \operatorname{NiO} + \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \operatorname{Ni}_2 O_3 + 2 \operatorname{H}^+ + 2 \operatorname{e}^-$ (3)

Bei diesen Versuchsbedingungen tritt der Fall ein, daß das sekundäre Passivierungspotential durch die pH-Werterhöhung an der unmittelbaren Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt so weit absinkt, bis es das von außen angelegte Nickelpotential erreicht. Auf diese Weise wird die sekundäre Passivierung thermodynamisch möglich. Infolgedessen nimmt die Filmdicke schlagartig erheblich zu und wächst etwa um das Fünffache an [Sato; Kudo 1974].

Dieser Vorgang ist zum einen mit einem positiven Potentialsprung, zum anderen mit einem neuerlichen Absinken der Stromflusses verbunden, d. h. die Stoffumsätze an der Elektrode und damit insbesondere die Geschwindigkeit der Nickelauflösung werden wieder verringert. Unter diesen Bedingungen kann durch die schnelle Rückdiffusion von Wasserstoff-Ionen aus dem Elektrolyten in den Elektrodenphasengrenzraum der pH-Gradient nicht mehr aufrecht erhalten werden. Die Einstellung der ursprünglichen pH-Situation bewirkt schließlich den Abbau der säurelöslichen Nickel(III)-oxidschicht, während die schlechter lösliche Nickel(II)-oxidschicht erhalten bleibt:

$$Ni_2O_3 + 6 H^+ \longrightarrow 2 Ni^{3+} + 3 H_2O$$
(4)

Das Nickelpotential sinkt auf niedrigere Werte ab, ein neuer Oszillationszyklus wird durchlaufen.

# 6.4.2 Das dynamische Verhalten der Potentialwerte von Kupfer in schwefelsaurer bromidionenhaltiger Lösung bei anodischer Belastung

Das dynamische Verhalten der Strom- und Potentialwerte an Kupferelektroden in verschiedenen Lösungen wurde bereits von *Hedges* im Jahre 1926 untersucht [Hedges 1926]. Aufgrund des teilweise sehr komplexen Potentialverhaltens ist es bis in die heutige Zeit Gegenstand einer Vielzahl von Publikationen geblieben (vergl. Kap. 5). Die meisten dieser Artikel beschäftigen sich mit den Oszillationserscheinungen durch anodische Belastung von Kupfer in schwefelsaurer, chloridionenhaltiger Lösung; dagegen ist das erstaunliche Potentialverhalten in schwefelsaurer, bromidionenhaltiger Lösung, das im folgenden präsentiert werden soll, bisher nicht veröffentlicht worden.

*Versuch 6.7:* Entwicklung von einer Ein-Peak- über eine Zwei-Peak- zu einer chaotischen Oszillation der Potentialwerte

#### Geräte und Chemikalien:

2 100-mL-Bechergläser, Stromschlüssel, Analog-Voltmeter, Digital-Voltmeter, Digital-Amperemeter, Gleichspannungsquelle (geregelt, Typ: zentro-elektrik, 30V/1A), Kanalgeber, Computer, Meßwerterfassungsprogramm (z.B. ELV-Meßwerterfassungssoftware und 12-Bit-A/D-Wandler; Bezugsquelle ELV-GmbH, 26787 Leer), Kupferstab rund (E-Cu: Werkstoffnummer 2.0060, Reinheit: 99,9 %, Durchmesser: 2 mm), Platinelektrode, Zinkelektrode, Kaliumnitrat-Lösung, c(KNO<sub>3</sub>) = 1 mol/L, bromidionenhaltige Schwefelsäure, c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 4 mol/L; c(KBr) = 0,1 mol/L, Zinksulfat-Lösung, c(ZnSO<sub>4</sub>) = 1 mol/L.

#### Versuchsdurchführung:

Abb. 6.56 zeigt die entsprechende Versuchsanordnung.

Der gut geschmirgelte Kupferstab taucht 0,5 cm tief in die Lösung ein. Der Abstand zur Platinelektrode beträgt 2,5 cm. Zunächst erfolgt die Bestimmung des Ruhepotentials an der Kupferelektrode. Anschließend legt man eine Spannung im Bereich von 0,8 bis 0,9 V an. Das Meßwerterfassungsprogramm wird mit einer Aufnahmefrequenz von 20 Hz gestartet.



Abb. 6.56: Versuchsaufbau zur Aufnahme des Potentialverhaltens einer anodisch belasteten Kupferelektrode

# Beobachtung:

Ohne anodische Belastung beträgt das Potential an der Kupferelektrode +0,02 V gegen NHE. Durch die von außen angelegte Spannung findet eine Gasentwicklung an der Platinelektrode statt, und auf dem Kupferstab bildet sich eine weiße Deckschicht. Bei einem Potential von 0,3 V an der Kupferelektrode beginnen nach ca. 23 min die Oszillationserscheinungen. Die anfangs noch ungleichmäßigen Potentialschwankungen werden immer regelmäßiger.

Anmerkung: Sollten keine Potentialschwankungen auftreten, ist die angelegte Spannung in dem oben genannten Bereich zu variieren.

Nach etwa 33 min haben die Potentialschwankungen die Charakteristik einer Ein-Peak-Oszillation angenommen (Abb. 6.57). Das Potentialminimum liegt bei 0,29 V und das –maximum bei 0,45 V, während die Stromstärke dazu reziprok zwischen 5 und 1 mA oszilliert. Bei hohem Stromfluß beobachtet man an der Platinelektrode eine starke bzw. bei niedrigem Stromfluß eine schwache Wasserstoffentwicklung. Die weiße Deckschicht auf der Kupferelektrode wächst mit zunehmender Versuchsdauer an.



Abb. 6.57: Ein-Peak-Oszillationen des Kupferpotentials bei anodischer Belastung (nach 33 min)

Nach ca. 33 min Versuchsdauer verändert sich die Schwingungscharakteristik: Das Kupferpotential oszilliert nun zwischen 0,3 V und 0,44 V bzw. 0,31 V und 0,43 V (Abb. 6.58). Die Stromstärke durchläuft reziprok die Werte 1 mA und 5 mA bzw. 1,5 mA und 4,5 mA.



Abb. 6.58: Zwei-Peak-Oszillationen des Kupferpotentials bei anodischer Belastung (nach 52 min)

Die Zwei-Peak-Oszillation ist für mehrere Minuten stabil und geht dann in eine asymmetrische Potentialschwankung über (Abb. 6.59).



Abb. 6.59: Chaotische Oszillationen des Kupferpotentials bei anodischer Belastung

Der nach der time-delay-Methode rekonstruierte Attraktor (Abb. 6.60) ergibt ebenso wie die Anwendung der Ableitmethode (Abb. 6.61) eine geometrische Struktur im Phasenraum. Diese Ergebnisse sind charakteristisch für eine deterministisch-chaotische Zeitserie.



Das Phänomen der Intermittenz ist auch in diesem System beobachtbar, wie Abb. 6.62 zeigt. Der Zeitserie ist zu entnehmen, daß die Potentialwerte von 0 bis etwa 100 s ungleichmäßig schwanken. Im Bereich von 100 s bis 150 s folgt dann eine Ein-Peak-Oszillation, die anschließend wieder in aperiodisches Verhalten übergeht.



Abb. 6.62: Intermittierendes Potentialverhalten des Kupfers bei anodischer Belastung

Das unterschiedliche Potentialverhalten innerhalb dieser Zeitserie wird auch in den Phasenraumdiagrammen der einzelnen Zeitabschnitte deutlich (Abb. 6.63):



Abb. 6.63: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.62 von 0 s bis 100 s (links oben), von 100 s bis 150 s (rechts oben) und von 150 s bis 200 s,  $\tau = 0.25$  s

#### Diskussion zum Mechanismus der Oszillationserscheinungen am Kupfer

Zur Deutung der Oszillationserscheinungen am Kupfer in Gegenwart von Chlorid-Ionen sind viele Theorien aufgestellt worden (vergl. Kap.5.3). Es ist davon auszugehen, daß die Bromid-Ionen eine ähnliche Funktion wie die Chlorid-Ionen haben. Insofern soll an dieser Stelle auf die in Kap. 5.3 geführte Diskussion zum Mechanismus verwiesen werden.

# 6.4.3 Das komplexe Potentialverhalten von Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

Über spontane Oszillationen des Elektrodenpotentials an Metallen (Eigenoszillationen), die ohne anodische oder kathodische Belastung auftreten, wird in 5.1 berichtet. Allerdings tritt bei den genannten Systemen nur die einfachste Form einer periodischen Bewegung, nämlich die Ein-Peak-Oszillation, auf. Im folgenden soll anhand des Systems Eisen/schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung untersucht werden, ob auch eigenoszillierende Systeme zu komplexeren Potentialverhalten fähig sind.

#### Versuch 6.8: Ein-Peak-Eigenoszillationen des Eisenpotentials



# Geräte und Chemikalien:

2 100-mL-Bechergläser, Stromschlüssel, Ag/AgCl-Elektrode, Eisenstab (l: 5 cm,  $\emptyset$  = 3,2 mm; Bezugsquelle: Goodfellow, PF 1343, 61213 Bad Nauheim, Best.-Nr.: Fe007920/6), Computer, Meßwerterfassungsprogramm (z.B. ELV-Meßwerterfassungssoftware und 12-Bit-A/D-Wandler, Bezugsquelle ELV-GmbH, 26787 Leer), Kanalgeber, Voltmeter, Schwefelsäure, c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 mol/L, Wasserstoffperoxid-Lösung, w(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 33%, Kaliumchlorid-Lösung, c(KCl) = 1 mol/L, Kaliumnitrat-Lösung, c(KNO<sub>3</sub>) = 1 mol/L.

#### Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird nach Abb. 6.64 aufgebaut. Der Eisenstab taucht mit einer Länge von 1 cm in die schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung, die wie folgt hergestellt wird: 2 mL der Schwefelsäure, 9 mL dest. Wasser und 1 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung. Die Aufnahmefrequenz beträgt 50 Hz.

#### Beobachtung:

Taucht man den Eisenstab in die Lösung, beobachtet man nach einigen Sekunden regelmäßige Oszillationen des Eisenpotentials. Mit den Potentialschwankungen geht eine starke periodische Gasentwicklung einher, die immer dann beobachtet werden kann, wenn ein Potentialminimum auftritt.

6. Periodenverdopplung und Chaos in elektrochemischen Systemen



Abb. 6.64: Versuchsaufbau und Schaltung zur Aufnahme von Eigenoszillationen des Eisenpotentials in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

Abb. 6.65 zeigt das Verhalten des Eisenpotentials, das mit dieser Versuchsanordnung aufgenommen wurde.



Abb. 6.65: Ein-Peak-Eigenoszillationen des Eisenpotentials

Die Potentialwerte oszillieren in regelmäßigen zeitlichen Abständen zwischen 0,1 V und 0,5 V mit der Charakteristik einer Ein-Peak-Oszillation. Bei Erhöhung des Wasserstoffperoxid-Anteils nimmt die Oszillationsfrequenz erheblich zu, so daß sich der Eindruck einer kontinuierlichen Gasentwicklung ergibt (Abb. 6.66). Die Verringerung des Wasserstoffperoxid-Anteils geht mit einem Absinken der Oszillationsfrequenz einher (Abb. 6.67).



In Tab. 6.1 sind die Zusammensetzungen weiterer Lösungen angegeben, in denen Ein-Peak-Oszillationen auftreten.

| Schwefelsäure,<br>c(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 1 mol/L | Wasserstoffperoxid,<br>w(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 33% | Wasser  |
|--|--|---------|
| 1,5 mL   | 1 mL   | 9,5 mL  |
| 1 mL   | 1,5 mL   | 9,5 mL  |
| 2 mL   | 1,1 mL   | 8,9 mL  |
| 2,5 mL   | 1 mL   | 8,5 mL  |
| 1 mL   | 1,15 mL  | 9,85 mL |

Tab. 6.1: Lösungen, in denen Ein-Peak-Eigenoszillationen des Eisenpotentials beobachtet werden können

Der zugrunde liegende Mechanismus dieser Oszillationserscheinung wird am Ende dieses Abschnittes diskutiert.

Ab einem bestimmten Wasserstoffperoxid-Anteil verändert sich plötzlich die Oszillationscharakteristik, wie im folgenden Experiment beschrieben wird. Versuch 6.9: Zwei-Peak-Eigenoszillationen des Eisenpotentials

*Geräte und Chemikalien:* Wie Vers. 6.8

#### Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 6.8 mit folgender Änderung: Der Eisenstab taucht in einen Elektrolyten aus 2 mL Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , 8,1 mL Wasser und 1,9 mL Wasserstoffperoxid-Lösung,  $w(H_2O_2) = 33\%$ , ein.

#### Beobachtung:

Man beobachtet genau wie in Vers. 6.8 eine rhythmische Gasentwicklung, die mit Schwankungen des Eisenpotentials einhergeht. Die Auswertung der aufgenommenen Daten zeigt jedoch Erstaunliches, wie in Abb. 6.68 zu sehen ist.



Abb. 6.68: Zwei-Peak-Eigenoszillationen des Eisenpotentials

Es liegen zwei Peaks mit unterschiedlicher Amplitude vor, die sich abwechselnd wiederholen (Zwei-Peak-Eigenoszillation). Das Potential der Eisenelektrode schwankt zwischen 0,17 V (1. Minimum in Abb. 6.68), 0,35 V (1. Maximum), 0,24 V (2. Minimum) und 0,46 V (2. Maximum). 6. Periodenverdopplung und Chaos in elektrochemischen Systemen

| Schwefelsäure,<br>c(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 1 mol/L | Wasserstoffperoxid,<br>w(H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) = 33% | Wasser  |
|--|--|---------|
| 2 mL   | 1,8 mL   | 8,2 mL  |
| 2 mL   | 1,95 mL  | 8,05 mL |
| 1,5 mL   | 1,75 mL  | 8,75 mL |
| 1 mL   | 1,15 mL  | 9,85 mL |

Zwei-Peak-Oszillationen treten ebenfalls in folgenden Lösungen auf:

Tab. 6.2: Lösungen, in denen Zwei-Peak-Eigenoszillationen des Eisenpotentials beobachtet werden können

Im nächsten Experiment soll der Wasserstoffperoxid-Anteil in dem Elektrolyten wiederum leicht erhöht werden.

Versuch 6.10: Vier-Peak- und aperiodische Eigenoszillationen des Eisenpotentials

*Geräte und Chemikalien:* wie Vers. 6.8

# Versuchsdurchführung:

wie Vers. 6.8 mit folgender Änderung: Der Eisenstab taucht in einen Elektrolyten aus 2 mL Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , 8,05 mL Wasser und 1,95 mL Wasserstoffperoxid-Lösung,  $w(H_2O_2) = 33\%$ , ein.

# Beobachtung:

Das Eisenpotential oszilliert unmittelbar nach dem Eintauchen mit der Charakteristik einer Zwei-Peak-Oszillation. Nach 210 s stellt sich jedoch plötzlich eine Vier-Peak-Eigenoszillation ein (Abb. 6.69).



Abb. 6.69: Vier-Peak-Eigenoszillationen des Eisenpotentials

Da insbesondere die kleinen Peaks nicht gut erkennbar sind, ist in Abb. 6.70 der in Abb. 6.69 markierte Bereich etwas größer dargestellt.



Abb. 6.70: Vergrößerung des markierten Bereichs aus Abb. 6.69

Die Vier-Peak-Eigenoszillation ist nicht bei jedem Versuchsdurchgang erhalten worden. Wenn sie auftritt, ist diese Schwingungscharakteristik für ca. 2 min stabil und geht dann in eine aperiodische Oszillation über (Abb. 6.71).



Das vorherige Auftreten der Periodenverdopplung in diesem System und die geometrische Struktur des rekonstruierten Attraktors (Abb. 6.72) deuten darauf hin, daß es sich in Abb. 6.71 um eine determiniert-chaotische Zeitserie handelt.



Abb. 6.72: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.71,  $\tau$  = 0,02 s

Die nicht regellose Verteilung der Punkte in den return-maps (Abb. 6.73 und 6.74) ist ein weiterer Hinweis auf einen versteckten Determinismus in der stochastisch erscheinenden Zeitserie.



# Diskussion zum Mechanismus der Eigenoszillationen am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

Bei den Potentialschwankungen handelt es sich wie bei den schon erwähnten Oszillationen, die durch anodische Polarisation am Eisen erzeugt werden (vergl. Kap. 3), um einen periodischen Wechsel zwischen dem aktiven und passiven Zustand der Eisenelektrode. In dem hier vorgestellten System übernimmt das Oxidationsmittel durch seine elektronenziehende Wirkung die Funktion der Spannungsquelle. Im aktiven Zustand geht das Eisen wie folgt in Lösung:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
(1)

Gleichzeitig wird Wasserstoffperoxid zu Wasser reduziert:

$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$$
<sup>(2)</sup>

Der starke Elektronenentzug durch die kathodische Teilreaktion führt dazu, daß das Potential des Eisens zunehmend positiviert wird. Es stellt sich ein Mischpotential ein, das zunächst noch unter dem eigentlichen Passivierungspotential liegt. Zur selben Zeit kommt es durch den hohen Verbrauch an Wasserstoff-Ionen durch die Reduktion zu einer Erhöhung des pH-Wertes im Elektrodenphasengrenzraum. Folglich sinkt das pHabhängige Passivierungspotential ab ( $E_P = 0,58 \text{ V} - 0,059 \text{ (pH)}$ ). Auf diese Weise wird die thermodynamische Voraussetzung für eine weitere Reaktion geschaffen, nämlich die Bildung von Eisen(III)-oxid nach:

$$2 \operatorname{Fe} + 3 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \operatorname{Fe}_2 O_3 + 6 \operatorname{H}^+ + 6 \operatorname{e}^-$$
(3)

Das Eisenblech befindet sich jetzt im passiven Zustand. Die Oxidschicht blockiert aufgrund ihrer Teilchenundurchlässigkeit nun alle weiteren Umsätze an der Elektrode: Die Eisenauflösung nach (1) ist gestoppt, da die Eisen-Ionen die Deckschicht nicht passieren können. Die Deckschichtbildungsreaktion (3) kommt durch Autoinhibition zum Stillstand. Da die elektronenliefernde Eisenoxidation (1, 3) ausbleibt, kommt die kathodische Teilreaktion (2). Es werden also keine weiteren Wasserstoff-Ionen mehr umgesetzt, und der pH-Gradient kann wieder ausgeglichen werden. Die rückdiffundierten Wasserstoff-Ionen führen dazu, daß nun die Oxidschicht langsam abgebaut wird:  $Fe_2O_3 + 6 H^+ \longrightarrow 2 Fe^{3+} + 3 H_2O$  (4)

Die Eisenelektrode ist nun wieder aktiviert, und ein neuer Schwingungszyklus wird durchlaufen.

#### 6.4.4 Periodenverdopplung und Chaos am "Pulsierenden Quecksilberherzen"

Vor fast 200 Jahren berichtete *Volta* über seltsame Bewegungserscheinungen am Quecksilber, in das er die Pole einer Batterie eintauchte [Volta 1800]. Die Versuchsanordnung in der unten angegeben Form wurde erstmals von *Runge* beschrieben [Runge 1826/1829]. Untersuchungen haben ergeben, daß die Pulsationen des Quecksilbers anhand seines Potential erfaßt werden können [Möllencamp; Flintjer; Jansen 1994/1995]. Nach bisherigen Literaturrecherchen sind in den erschienenen Publikationen jedoch ausschließlich Ein-Peak-Oszillationen der Potentialwerte abgebildet. Im folgenden sind erste Ergebnisse eigener Messungen dargestellt, die zeigen, daß auch in diesem System Strukturen des Feigenbaum-Diagramms wiederzufinden sind.

Versuch 6.11: Periodische und chaotische Oszillationen der Potentialwerte am "Pulsierenden Quecksilberherzen"

# Geräte und Chemikalien:

Glasschale ( $\emptyset$  = 15 cm), Korkring, Stecknadel (Fe), Computer mit Meßwerterfassungssoftware, Stromschlüssel, 100-mL-Becherglas, Zinkelektrode, Quecksilber, Zinksulfat-Lösung, c(ZnSO<sub>4</sub>) = 1mol/L, Kaliumnitrat-Lösung, c(KNO<sub>3</sub>) = 1 mol/L, Schwefelsäure, c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 3, 9 und 10 mol/L, Kaliumdichromat-Lösung, c(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) = 0,01 und 0,001 mol/L.

#### Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend Abb. 6.75 aufgebaut.

Die Stecknadel wird so justiert, daß ihre Spitze gerade den Quecksilbertropfen berührt. Als Elektrolyt dient Schwefelsäure mit gelöstem Kaliumdichromat. Nun wird das Meßwerterfassungsprogramm gestartet. Die genaue Zusammensetzung der jeweiligen Lösung wird unter den Potential-Zeit-Diagrammen (s.u.) angegeben.



Abb. 6.75: Versuchsaufbau zur computerunterstützten Erfassung der Potentialwerte am "Pulsierenden Quecksilberherzen"

# Beobachtung:

Bei Berührung mit der Eisennadel zieht sich der Quecksilbertropfen zusammen. Infolgedessen verliert das Quecksilber den Kontakt zur Stecknadel. Unmittelbar danach nimmt der Quecksilbertropfen jedoch wieder eine flache Form an, so daß der Kontakt wiederhergestellt wird und so fort. Während der rhythmischen Kontraktionen kann der Quecksilbertropfen mehreckige Formen annehmen, wobei bei einem dreieckigen Umriß der Tropfen herzförmig erscheint.

# Auswertung und Interpretation:

Die Abb. 6.76 bis 6.79 zeigen die Oszillationscharakteristika, die aufgefunden wurden. Die Pulsationen des Quecksilbers beruhen im Grundsatz auf der Abhängigkeit der Oberflächenspannung vom Quecksilberpotential, die in der sog. *Elektrokapillaritäts-kurve* dargestellt werden kann. Eine genaue Beschreibung des Mechanismus der Quecksilberoszillationen soll an dieser Stelle nicht erfolgen. Hierzu sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Möllencamp; Flintjer; Jansen 1994/1995].





Lösung,  $c(K_2Cr_2O_7) = 0.01 \text{ mol/L}$ 







Abb. 6.80: Anwendung der Ableit-Methode auf die Daten aus Abb. 6.79



Abb. 6.77: Zwei-Peak-Oszillationen des Quecksilberpotentials in 25 mL Schwefelsäure, c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 9 mol/L, 3 mL Kaliumdichromat-Lösung, c(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) = 0,01 mol/L



Quecksilberpotentials in 25 mL Schwefeldichromat-Lösung, c(K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) = 0,001 mol/L



Abb. 6.81: Anwendung der time-delay-Methode auf die Daten aus Abb. 6.79,  $\tau = 0,001 \text{ s}$ 

# 7. Gekoppelte periodische Elektrodenvorgänge

# 7.1 Einführung

Der niederländische Physiker *Christian Huygens* beobachtete 1665 ein außerordentlich spannendes Phänomen: Als er wegen einer leichten Erkrankung sein Haus nicht verlassen konnte, betrachtete er gedankenverloren zwei von ihm eigenhändig angefertigte Pendeluhren, die nebeneinander an der Wand hingen. Schon bald fiel ihm auf, daß sich die beiden Pendel völlig synchron bewegten. Diese Kuriosität beschäftigte *Huygens* so sehr, daß er über mehrere Stunden die Pendelbewegungen verfolgte. Während dieser langen Zeit schwangen sie stets im Gleichtakt. Selbst als der Wissenschaftler eines der Pendel von Hand in einen anderen Schwingungsrhythmus versetzte, mußte er zu seinem großen Erstaunen feststellen, daß sich nach kaum einer halben Stunde der Gleichtakt wieder einstellte. *Huygens* nahm daraufhin an, daß sich die Uhren gegenseitig beeinflussen müssen, sei es durch Luftbewegungen oder schwache, durch die Wand übertragene Vibrationen. Um diese Vermutung zu überprüfen, brachte er die Uhren an gegenüberliegenden Wänden an. Tatsächlich kamen sie nun zunehmend aus dem Takt, und im Laufe eines Tages verlor die eine fünf Sekunden gegenüber der anderen.



Abb. 7.1: Christiaan Huygens (1629-1695)

Dieses zufällig entdeckte Phänomen war Anlaß für die Entwicklung eines neuen Teilgebietes der Mathematik: der Theorie gekoppelter Oszillatoren. Unter *gekoppelten Oszillatoren* versteht man autonome Systeme, die sich wechselseitig beeinflussen und als Gesamtsystem völlig neue Eigenschaften hervorbringen. Gekoppelte Oszillatoren trifft man vor allem in der belebten Natur an: Die Schrittmacherzellen des Herzens, die Inselzellen der Bauchspeicheldrüse und die neuronalen Netzwerke des Gehirns und des Rückenmarks sind einige Beispiele hierfür. Letztere steuern rhythmisch-periodisches Verhalten wie Laufen, Kauen oder Atmen. Aber auch unisono zirpende Grillen und große Scharen synchron blinkender Glühwürmchen gehören hierzu. Die Glühwürmchen sind ein Beispiel für die sog. *impulsgekoppelten* Oszillatorsysteme. Sie wirken dadurch aufeinander, daß eines den Lichtblitz eines anderen sieht und daraufhin seinen eigenen Leuchtrhythmus entsprechend verschiebt. Impulskopplung liegt natürlich auch bei den Grillen vor und ist in der Natur ein sehr weit verbreitetes Phänomen.

Bei der Kopplung von chemischen Oszillatoren gibt es, je nachdem, ob es sich um homogene oder heterogene Systeme handelt, verschiedene Möglichkeiten. Die Reaktoren von homogenen Oszillatoren können durch *Massenkopplung* (oder *diffusive Kopplung*), *Flußratenkopplung* oder *elektrische Kopplung* verknüpft werden. Die zu den heterogenen Oszillationen gehörenden periodischen Elektrodenprozesse können *galvanisch* gekoppelt werden (*passive elektrische Kopplung*) oder durch *Lokalkopplung* miteinander in Wechselwirkung treten.

Im folgenden wird der Frage nachgegangen, welches Verhalten von Strom und Spannung sich ergibt, wenn man eigenoszillierende Elektroden miteinander oder mit anderen Metallen über einen Verbraucher verbindet. Ferner wird u.a. der Einfluß untersucht, den oszillierende Elektroden bei räumlicher Annäherung aufeinander ausüben.

#### 7.2 Pulsierende Gleichstrombatterien

Von einem galvanischen Element, das in seiner einfachsten Form aus zwei verschiedenen Elektroden besteht, die in einer Elektrolyt-Lösung stehen, ist man es gewohnt, daß sie, gekoppelt über einen Verbraucher, konstante Werte für Strom und Spannung liefern. In diesem Kapitel werden Systeme vorgestellt, die sich jedoch völlig anders verhalten. Sie zeigen spontane, periodische Spannungsschwankungen und einen daraus resultierenden periodischen Stromfluß.

Bereits 1974 berichteten *Hamann et al.* über eine sehr eigentümliche Batterie [Schwarzer; Vogel; Hamann 1974]: Sie ersetzten die Bleianode eines Bleiakkumulators durch eine Formaldehyd-Brennstoffanode und erhielten ein galvanisches Element mit einer pulsierenden Zellspannung, das z.B. eine zwischen die Elektroden geschaltete Glühbirne periodisch aufleuchten läßt. Ursache hierfür sind Potentialschwankungen an der strombelasteten Formaldehydanode, die wie folgt erklärt werden: Zunächst wird das Formaldehyd, das in wäßriger Phase als Hydrat vorliegt, an der Elektrodenoberfläche dehydriert:

$$CH_2(OH)_2 \longrightarrow H_{ad} + X_{ad} + Y_{ad}$$
(1)

Die weiteren Folgeprodukte sind vermutlich Wasser und das Formaldehydradikal CHO. Der adsorbierte Wasserstoff wird nach

$$H_{ad} \longrightarrow H^+ + e^-$$
 (2)

elektrochemisch umgesetzt, das freigesetzte Proton sowie das Wasser (aus der Dehydrierung nach (1)) diffundieren ins Innere des Elektrolyten, während der größte Teil der entstandenen Formaldehydradikale auf der Elektrodenoberfläche adsorbiert bleiben. Das Elektrodenpotential ist zu diesem Zeitpunkt noch nicht positiv genug, um das Radikal zu oxidieren. Die Belegung der Elektrode führt jedoch dazu, daß die Umsetzung von adorbierten Wasserstoff in steigendem Maße unterbleibt. Gleichzeitig werden der Elektrode durch die Vorgänge an der Kathode weiter Elektronen entzogen. Die kathodische Teilreaktion lautet:

$$PbO_2 + 4 H^+ + SO_4^{2-} + 2 e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2 H_2O$$
 (3)

Infolgedessen steigt das Potential der Brennstoffelektrode an () dem Absinken der Klemmenspannung), und zwar so weit, bis die Oxidation der Radikale möglich wird. Mit der Freilegung der Oberfläche geht ein Absinken des Elektrodenpotentials einher,

und die Klemmenspannung nimmt ebenfalls wieder den Ausgangswert an [Schwarzer; Vogel; Hamann 1974].

Im folgenden sollen zunächst weitere pulsierende Gleichstrombatterien präsentiert werden.

Versuch 7.1: Die Kopplung von Kupfer und Eisen in schwefelsaurer, bromationenhaltiger Lösung

#### Geräte und Chemikalien:

2 Bechergläser (100 mL), Stromschlüssel, Analog-Voltmeter, Computer mit A/D-Wandlerkarte, Kanalgeber, Kleinelektromotor, Stahlblech (20 x 50 mm; Typ: ST-37), Kupferblech (20 x 50 mm), Zinkelektrode, Kaliumnitrat-Lösung,  $c(KNO_3) = 1 \text{ mol/L}$ , Zinksulfat-Lösung,  $c(ZnSO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , Schwefelsäure-Lösung,  $c(H_2SO_4) = 0,5 \text{ mol/L}$ , Kaliumbromat.

#### Versuchsdurchführung:

Zunächst werden 7,5 g Kaliumbromat in 92,5 g der Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst und in ein Becherglas gegeben. Die geschmirgelten Metallbleche (Kupfer und Stahl) werden über einen Kleinelektromotor verbunden und in die Lösung getaucht (Abb. 7.2). Die Eintauchfläche beträgt ca. 20 x 45 mm. Zusätzlich wird das Voltmeter zwischen die Elektroden geschaltet, dessen Nullpunkt in der Mitte der Skala justiert ist.

#### Beobachtung:

Direkt nach dem Eintauchen der beiden Metallbleche dreht sich der Motor für einige Sekunden mit hoher Geschwindigkeit. Plötzlich stoppt der Kleinelektromotor. Nach wenigen Augenblicken beginnt der Kleinelektromotor, in Abständen von jeweils etwa einer Sekunde sich periodisch in die andere Richtung zu drehen und wieder anzuhalten. Der Zeiger des Voltmeters oszilliert nun zwischen 0 und 0,4 V, der anfangs farblose Elektrolyt verfärbt sich braun. Die Feststellung der Stromrichtung mit Hilfe des Voltmeters liefert ebenfalls ein unerwartetes Ergebnis: Während die Elektronen unmittelbar nach dem Eintauchen für kurze Zeit zum Kupfer fließen, wechselt der Stromfluß abrupt seine Richtung und fließt nun pulsierend zum eigentlich unedleren Eisen.

Mit zunehmender Versuchsdauer verändert sich jedoch das Verhalten des Systems: Der Kleinelektromotor rotiert nun abwechselnd in beide Richtungen. Aus der "pulsierenden Gleichstrombatterie" ist somit eine "Wechselstrombatterie" geworden.



Abb. 7.2: Versuchsaufbau zur Demonstration eines pulsierenden galvanischen Elements

# Auswertung und Interpretation:

Zum Verständnis der geschilderten Beobachtungen sollen die Potentiale der einzelnen Metallelektroden verfolgt und die Stärke des jeweiligen Stromflusses bestimmt werden. Dazu wird der Versuch gemäß der Abb. 7.3 aufgebaut und nochmals durchgeführt.



Abb. 7.3: Versuchsaufbau

Abb. 7.4 zeigt repräsentativ den Potentialverlauf der einzelnen Metallelektroden unter den angegebenen Versuchsbedingungen.



Abb. 7.4: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Kupferelektrode in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0.5$  mol/L, mit 7.5 % Kaliumbromat

Die Ordinate beschreibt die an den Elektroden anliegenden Potentiale gegen NHE. Auf der Abszisse ist die Zeit in s aufgetragen.

Aus Abb. 7.4 geht hervor, daß das Eisenpotential zu Beginn unter dem der Kupferelektrode liegt. Nach etwa 10 Sekunden springt es plötzlich auf etwa 0,5 V, und es stellen sich regelmäßige Potentialoszillationen am Stahlblech ein, während das Kupferpotential nahezu konstant bleibt. Die Annahme eines gemeinsamen Potentials wird durch den hohen Widerstand des zwischengeschalteten Verbrauchers verhindert.

Die spontanen Oszillationen des Eisenpotentials resultieren aus der periodischen Aktivierung und Passivierung des Eisens, d.h. es kommt zum rhythmischen Auf- und Abbau einer oxidischen Deckschicht auf der Metalloberfläche (vergl. Kap. 5.2).

Diese Aktiv-Passiv-Oszillationen sind nun die Ursache dafür, daß auch die Batteriespannung schwankt und folglich ein pulsierender Strom entlassen wird, was zu dem außergewöhnlichen Verhalten des Kleinelektromotors führt. Die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden ist besonders hoch, wenn sich das Stahlblech im passiven Zustand befindet. Zu diesem Zeitpunkt reicht der Stromfluß in Richtung des Stahlbleches aus, um den Kleinelektromotor zu betreiben. Die stromliefernden Reaktionen lauten:

Anode (Kupfer): Cu 
$$\longrightarrow$$
 Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (1)

Kathode (Stahl):  $BrO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \longrightarrow Br^- + 3 H_2O$  (2)

Die Reduktion der Bromat-Ionen am Eisen ist auch im passiven Zustand möglich, da die Oxidschicht ein guter Elektronenleiter ist. Der Kleinelektromotor stoppt, wenn das Stahlblech aktiviert vorliegt, da die Batteriespannung nun sehr gering ist. Mit Fortgang der Reaktion kommt es jedoch zu Veränderungen bzgl. der Elektrolytzusammensetzung und der Elektrodenoberflächen, was zu einer größeren Potentialdifferenz zwischen dem aktiven Stahlblech und der Kupferelektrode führt. Insbesondere das Kupferpotential steigt langsam an. Die Ursache hierfür liegt möglicherweise in der Bildung einer Kupfer(I)-bromidschicht auf der Metalloberfläche. Diese Hypothese wird durch die Beobachtung gestützt, daß nach Beendigung des Versuches und Entfernung des Kupferbleches aus der Lösung ein weißer Niederschlag auf Teilen des Bleches erkennbar ist. Die Potentialdifferenz reicht schließlich aus, um den Kleinelektromotor auch in die entgegengesetzte Richtung rotieren zu lassen. In dieser Phase lassen sich die Elektrodenreaktionen wie folgt beschreiben:

| Anode (Stahl):    | $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$                   | (3) |
|-------------------|---|-----|
| Kathode (Kupfer): | $BrO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \longrightarrow Br^- + 3 H_2O$ | (4) |

Man kann den Versuchsaufbau – gerade im Hinblick auf den Einsatz dieser Experimente in der Schule – auch motivierender gestalten, indem das Stahlblech durch eine Cola- oder Bierdose ersetzt wird.

#### Versuch 7.2: Pulsierender Gleichstrom aus der Cola-Dose

#### Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 7.1 mit folgenden Änderungen: Anstelle des Stahlbleches werden eine Cola-Dose und ein Dosenöffner benötigt.

#### Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird nach Abb. 7.5 aufgebaut.

#### 7. Gekoppelte periodische Elektrodenvorgänge



Abb. 7.5: Versuchsaufbau

Als Elektrolyt dient wieder eine schwefelsaure Kaliumbromat-Lösung (vergl. Vers. 7.1). Die obere Seite der Cola-Dose wird mit dem Dosenöffner entfernt, so daß man einen einseitig offenen Zylinder erhält. Dieser wird im Innern gründlich ausgeschmirgelt und mit ca. 150 mL der vorbereiteten Lösung gefüllt. Nun wird das Kupferblech in die Lösung getaucht.

# Beobachtung:

Der Propeller dreht sich wie in Vers. 7.1 periodisch in eine Richtung.

# Auswertung und Interpretation:

Die Messung der Potentiale ergibt, daß an der Cola-Dose Potentialoszillationen ausgebildet werden (Abb. 7.6).

Bei dieser Versuchsanordnung wird die gesamte Innenseite der Cola-Dose unterhalb des Flüssigkeitsspiegels rhythmisch aktiviert und passiviert, das Kupferpotential bleibt hingegen konstant bei ca. 0,3 V.



Abb. 7.6: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Cola-Dose mit einer Kupferelektrode in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0.5$  mol/L, mit 7.5 % Kaliumbromat

Versuch 7.3: Die Kopplung von Nickel und Eisen in schwefelsaurer, bromationenhaltiger Lösung

# Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 7.1 mit folgender Änderung: Anstelle des Kupferbleches wird ein Nickelblech (20 x 50 mm) benötigt.

# Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 7.1 mit folgender Änderung: Anstelle des Kupferbleches wird ein Nickelblech über einen Kleinelektromotor mit dem Stahlblech gekoppelt.

# Beobachtung:

Kombiniert man eine Stahl- mit einer Nickelelektrode in diesem Elektrolyten, rotiert der Kleinelektromotor periodisch jede Sekunde für die Dauer einer halben Sekunde. Die Spannung schwankt synchron zwischen 0 und 0,2 V. Es fällt jedoch auf, daß der Kleinelektromotor sich bei gleicher Schaltung wie im Stahl/Kupfer-System genau in die entgegengesetzte Richtung dreht.

#### Auswertung und Interpretation:

Die folgende Abbildung zeigt das Potentialverhalten der gekoppelten Bleche während des Versuchsdurchganges.



Abb. 7.7: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Nickelelektrode in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0.5$  mol/L, mit 7,5 % Kaliumbromat

Die Stahlelektrode zeigt wenige Sekunden nach dem Eintauchen periodische Potentialänderungen resultierend aus den aktiv-passiv-Eigenoszillationen (s.o.). Das Nickelblech, das in diesem Elektrolyten ungekoppelt ein Ruhepotential von 0,5 V aufweist, liegt permanent passiviert vor. Die in Abb. 7.7 erkennbaren Potentialoszillationen am Nickelblech ergeben sich aus denen am Stahlblech, da letztere zu einer schwankenden kathodischen Polarisierung des Nickels führen. Die größere Übereinstimmung der Potentiale beider Metalle im passiven Zustand des Stahls kann vermutlich auf die nur geringe Potentialdifferenz zwischen passivem Stahl und dem Ruhepotential des Nickels zurückgeführt werden. Eine Synchronisierung im aktiven Zustand des Stahl wird durch den Widerstand des Verbrauchers verhindert. Zu diesem Zeitpunkt reicht der Stromfluß zur Rotation des Kleinelektromotors aus. Die stromliefernden Reaktionen lauten:

Anode (Stahl): Fe 
$$\longrightarrow$$
 Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (1)

Kathode (Nickel):  $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \longrightarrow Br^- + 3H_2O$  (2)

*Versuch 7.4:* Die Kopplung von Zink und Eisen in schwefelsaurer, bromationenhaltiger Lösung – ein elektrochemisches Leuchtfeuer

#### Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 7.1 mit folgenden Änderungen: Anstelle des Kupferbleches wird ein Zinkblech (20 x 50 mm) benötigt; Glühbirne (1,2 V, 22 mA).

# Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 7.1 mit folgender Änderung: Anstelle des Kupferbleches wird ein Zinkblech über einen Kleinelektromotor mit dem Stahlblech gekoppelt.

#### Beobachtung:

Werden ein Stahl- und ein Zinkblech über den Kleinelektromotor miteinander leitend verbunden, so dreht sich der Propeller mit hoher Geschwindigkeit permanent in eine Richtung. Ersetzt man hingegen den Kleinelektromotor durch eine Glühbirne, so beobachtet man ein regelmäßiges Aufblinken. Offensichtlich schwankt auch in diesem System die Stärke des in Richtung der Stahlelektrode fließenden Stromes.

# Auswertung und Interpretation:

Bei der galvanischen Kopplung der Zink- mit der Stahlelektrode erkennt man im Potentialverhalten gewisse Ähnlichkeiten zum Stahl/Kupfer-System: Das Potential des Zinks bleibt konstant, während sich Oszillationen des Stahlpotentials einstellen (Abb. 7.8).

Aufgrund des niedrigen Zinkpotentials fließt der Strom permanent in Richtung des Stahlblechs. Die Stromstärke oszilliert synchron zum Stahlpotential, da sie proportional zur jeweiligen Potentialdifferenz ist. Die große Stromstärke und die Empfindlichkeit des Kleinelektromotors bedingen jedoch hohe Umdrehungszahlen, die die Stromoszillationen nicht erkennen lassen. Es ist bei diesen hohen Strom- und Spannungswerten möglich, den Kleinelektromotor gegen eine Glühbirne auszutauschen, die durch ein pulsierendes Aufleuchten die Dynamik des Systems sichtbar werden läßt.



Abb. 7.8: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Zinkelektrode in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0.5$  mol/L, mit 7.5 % Kaliumbromat

An den Elektroden finden folgende stromliefernde Reaktionen statt:

| Anode (Zink):    | $Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$                   | (1) |
|------------------|---|-----|
| Kathode (Stahl): | $BrO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \longrightarrow Br^- + 3 H_2O$ | (2) |

Die Potential-Zeit-Diagramme weiterer Kopplungsversuche nach der in den Versuchen 7.1 bis 7.3 beschriebenen Vorgehensweise sind in den Abb. 7.9 bis 7.12 aufgeführt.



Abb. 7.9: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Cobaltelektrode in schwefelsaurer Kaliumbromat-Lösung



Abb. 7.10: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Bleielektrode in schwefelsaurer Kaliumbromat-Lösung

7. Gekoppelte periodische Elektrodenvorgänge



Abb. 7.11: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Platinelektrode in schwefelsaurer Kaliumbromat-Lösung



Abb. 7.12: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Aluminiumelektrode in schwefelsaurer Kaliumbromat-Lösung

Anstelle der schwefelsauren Kaliumbromat-Lösung kann auch eine schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung, in der Eisen bzw. Stahl Eigenoszillationen ausbildet (vergl. 6.4.3), für die Kopplungsversuche verwendet werden. Die Ergebnisse dieser Experimente zeigen die folgenden Abbildungen.



Abb. 7.13: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Zinkelektrode in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung



Abb. 7.14: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Kupferelektrode in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

7. Gekoppelte periodische Elektrodenvorgänge



Abb. 7.15: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Nickelelektrode in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung



Abb. 7.16: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Stahl- mit einer Bleielektrode in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung
# 7.3 Die elektrochemische Erzeugung einer Wechselspannung

Gänzlich unerwartete Ergebnisse erhält man bei der galvanischen Kopplung von zwei eigenoszillierenden Elektroden:

# Versuch 7.5: Die "chaotische" Wechselstrombatterie



# Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 7.1 mit folgender Änderung: Anstelle des Kupferbleches wird ein zweites Stahlblech (20 x 50 mm) benötigt.

# Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 7.1 mit folgender Änderung: Es werden zwei Stahlbleche über einen Kleinelektromotor gekoppelt.

# Beobachtung:

Nach Eintauchen der Elektroden beginnt der Kleinelektromotor spontan, sehr schnell zu rotieren. Plötzlich stoppt der Motor und dreht sich nach einer kurzen Pause in die entgegengesetzte Richtung und so fort. Entsprechend schlägt der Zeiger des Analog-Voltmeters abwechselnd nach rechts bzw. links aus. Bisweilen können auch aperiodische Richtungswechsel beobachtet werden.

## Auswertung und Interpretation:

Die Entwicklung der Potentialverläufe mit der Zeit ist in Abb. 7.17 dargestellt.

Die über den Kleinelektromotor galvanisch gekoppelten Stahlbleche liefern eine zufällige Phasenverschiebung der Schwingungen. Die Ursache für dieses Verhalten liegt im hohen Widerstand des Verbrauchers, der eine relative Unabhängigkeit der Elektroden voneinander bewirkt. Bei einer niederohmigen Kopplung würden sich die Potentialverläufe augenblicklich synchronisieren. Folglich treten in dem hier vorgestellten System alternierende Potentialgefälle auf, d.h. Minus- und Pluspol wechseln ständig, was zum beschriebenen außergewöhnlichem Verhalten des Kleinelektromotors führt.



Abb. 7.17: Potential-Oszillationen galvanisch gekoppelter Stahlelektroden in Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ , mit 7,5 % Kaliumbromat

An der jeweiligen Anode bzw. Kathode laufen folgende Elektrodenreaktionen ab:

Anode: Fe 
$$\longrightarrow$$
 Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (1)

Kathode:  $BrO_3^- + 6 H^+ + 6 e^- \longrightarrow Br^- + 3 H_2O$  (2)

Gelegentlich beobachtet man, daß die Drehungen des Motors zeitweise aufhören. Dieser Fall tritt ein, wenn beide Elektroden synchron oszillieren. Häufig erhält man auch aperiodische Stromoszillationen, d.h. die Drehrichtung des Kleinelektromotors ist nicht vorhersagbar. Ob es sich hier um ein stochastisches Verhalten oder um eine determiniert chaotische Dynamik handelt, konnte bisher nicht eindeutig geklärt werden.

Ein galvanisches Element mit einer sehr regelmäßigen "Wechselspannung" wird im folgenden Versuch beschrieben.

# Versuch 7.6: Die Wechselstrombatterie

# Geräte und Chemikalien:

2 Bechergläser (100 mL), Standzylinder (100 mL), Schmirgelpapier, Stromschlüssel, Analog-Voltmeter, Computer mit A/D-Wandlerkarte, Kanalgeber, Kleinelektromotor, Eisenblech (10 x 20 mm; Stärke: 0,5 mm; Reinheitsgrad: 99,5 %; Bezugsquelle Fa. Goodfellow: http://www.goodfellow.com oder Tel.: 0800 1000 579 (freecall); Best.-Nr.: FE000405), Salpetersäure, w(HNO<sub>3</sub>) = 65 %, dest. Wasser, Zinkelektrode, ZinksulfatLösung,  $c(ZnSO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , Kupferblech (10 x 20 mm), Kaliumnitrat-Lösung,  $c(KNO_3) = 1 \text{ mol/L}$ .

# Versuchsdurchführung:

Zunächst wird eine Lösung aus 47 mL Wasser und 56 mL der Salpetersäure hergestellt. Danach wird das gut geschmirgelte Eisen- und das Kupferblech ca. 1 cm tief in die Lösung getaucht und über einen Kleinelektromotor verbunden (Abb. 7.2).

# Beobachtung:

Der Kleinelektromotor dreht sich periodisch und nicht kontinuierlich in eine Richtung. Häufig kann sogar die Umkehrung der Drehrichtung beobachtet werden.

# Auswertung und Interpretation:

Da die Eisenelektrode auch in Salpetersäure bestimmter Konzentration Potentialoszillationen ausbildet (vergl. 5.2), ist die Klemmenspannung dieser Batterie ebenfalls Schwankungen unterworfen. Genauere Einblicke in die Dynamik dieses Systems erhält man durch Messung der Potentialentwicklung an beiden Elektroden während eines Versuchdurchganges. Der hierzu nötige Versuchsaufbau wird in Vers. 7.1 beschrieben. Die Abb. 7.18 zeigt das Ergebnis einer solchen Untersuchung.



Abb. 7.18: Potential-Oszillationen bei der galvanischen Kopplung einer Eisen- mit einer Kupferelektrode in Salpetersäure

An der Kupferelektrode stellt sich ein konstantes Potential von 0,38 V ein, so daß aus den Eigenoszillationen am Eisen ständige Spannungsschwankungen und sogar die periodische Umkehr der Spannung in diesem galvanischen Element resultieren. Im *aktiven* Zustand stellt das Eisen den Minuspol dar, der Motor dreht sich. Die stromliefernden Reaktionen lauten:

Anode: Fe 
$$\longrightarrow$$
 Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (1)

Kathode:  $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2 H_2O$  (2)

Das Potential des *passiven* Eisens liegt über dem Kupferpotential, so daß zu diesem Zeitpunkt die Kupferatome oxidiert werden:

Anode:  $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$  (3)

Kathode:  $NO_3^- + 4 H^+ + 3 e^- \longrightarrow NO + 2 H_2O$  (4)

Aufgrund der Trägheit des Kleinelektromotors und der kurzen passiven Phase des Eisens macht sich die Spannungsumkehr zumeist nur durch Unterbrechung der Drehbewegung und seltener durch den Wechsel der Drehrichtung des Kleinelektromotors bemerkbar.

Im folgenden wird gezeigt, daß die elektrochemischen Systeme, bei denen nur durch anodische Belastung Potentialoszillationen auftreten, ebenfalls gekoppelt werden können und auf diese Weise ähnlich erstaunliche Verhaltensweisen hervorbringen.

## Versuch 7.7: Galvanische Kopplung oszillierender Aluminiumelektroden

## Geräte und Chemikalien:

Becherglas (100 mL), Kristallisierschale ( $\emptyset = 10$  cm), Kanalgeber, Computer mit Meßwerterfassungssoftware, Kleinelektromotor, Stromschlüssel, Analog-Voltmeter, Zinkelektrode, 2 Aluminiumbleche (10 x 50 mm, Stärke: 1,5 mm), 2 Platinelektroden, 2 Gleichspannungsquellen, Kaliumnitrat-Lösung, c(KNO<sub>3</sub>) = 1 mol/L, Zinksulfat-Lösung, c(ZnSO<sub>4</sub>) = 1 mol/L, Natronlauge, c(NaOH) = 0,5 mol/L.

## Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend Abb. 7.19 aufgebaut.



Abb. 7.19: Versuchsaufbau

Die beiden Aluminiumbleche tauchen mit einer Oberfläche von ca. 8 cm<sup>2</sup> in die Natronlauge ein. Nun werden die Spannungsquellen auf 5 V eingeregelt.

## Beobachtung:

Das Ruhepotentials des Aluminiums beträgt ca. -1,1 V (gegen NHE). Aufgrund der anodischen Belastung steigen die Potentiale der Aluminiumbleche langsam auf 2,3 V an und fallen dann genau so langsam bis auf etwa 1,4 V ab. Es stellen sich Potentialoszillationen ein. Die zunächst blanken Metalloberflächen färben sich braun. Mit zunehmender Versuchsdauer steigt die Amplitude der Oszillationen auf bis zu 4 V an (Abb. 7.20). Der Kleinelektromotor dreht sich in langen Perioden mit hoher Geschwindigkeit abwechselnd in beide Richtungen.

## Auswertung und Interpretation:

Eingehende Untersuchungen haben ergeben, daß die Oszillationserscheinungen im wesentlichen aus dem periodischen Auf- und Abbau einer oxidischen Deckschicht hervorgehen [Ducci; Oetken 1998].



Die Abb. 7.20 zeigt das Ergebnis der Meßwertaufnahme.

In der Abb. 7.20 ist zwar nur eine geringe Phasendifferenz zwischen den Oszillationen zu erkennen, es ergibt sich jedoch eine erhebliche "Wechselspannung" von ca. 1 V. Folglich kehrt sich der Stromfluß und damit die Drehrichtung des Kleinelektromotors periodisch um. Die stromliefernden Reaktionen lauten:

Minuspol: Al 
$$\longrightarrow$$
 Al<sup>3+</sup> + 3 e<sup>-</sup> (1)

Pluspol:  $2 H_2O + 2 e^- \longrightarrow H_2 + 2 OH^-$  (2)

Das Phänomen einer Wechselspannung kann auch auf ganz andere Weise erhalten werden, als in den Vers. 7.5 bis 7.7 beschrieben wird, und zwar durch Kopplung von zwei Platinelektroden, die jeweils in ein homogen oszillierendes System eintauchen.

Versuch 7.8: Galvanische Kopplung von zwei oszillierenden Belousov-Zhabotinsky(BZ)-Systemen

# Geräte und Chemikalien:

3 Bechergläser (100 mL), 2 Magnetrührer, 2 Rührfische, 2 Stromschlüssel, 2 Platinelektroden, 1 Zinkelektrode, Computer mit Meßwerterfassungssoftware, Kanalgeber, Widerstand (1 M $\Omega$ ), Zinksulfat-Lösung, c(ZnSO<sub>4</sub>) = 1 mol/L, Kaliumnitrat-Lösung,  $c(KNO_3) = 1 mol/L$ , Malonsäure, konz. Schwefelsäure, Mangan(II)-sulfat, Kaliumbromat.

# Versuchsdurchführung:

Den Versuchsaufbau zeigt Abb. 7.21.



Abb. 7.21: Versuchsaufbau zur galvanischen Kopplung von zwei "BZ-Halbzellen"

In die beiden äußeren Bechergläser werden jeweils eine gekühlte Mischung aus 75 mL dest. Wasser und 7,5 mL der konz. Schwefelsäure gegeben. Danach werden je 9 g Malonsäure und nach deren vollständigen Auflösung noch 8 g Kaliumbromat hinzugefügt. Nun werden beide Lösungen mit 1,8 g Mangan(II)-sulfat versetzt und das Meßwerterfassungsprogramm gestartet.

# Beobachtung:

Nach Zugabe des Mangan(II)-sulfats färben sich beide Lösungen erst orange und entfärben sich dann wieder. Nun setzen periodische Oszillationen von farblos nach orange ein, wobei eine deutliche Phasendifferenz zwischen den beiden Oszillatoren beobachtbar ist. Gleichzeitig sind Potentialschwankungen an beiden Platinelektroden meßbar.

#### Auswertung und Interpretation:

Zur mechanistischen Deutung der BZ-Reaktion sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [Noyes; Field; Körös 1972/Field 1973].

Das Potential am Platin wird im wesentlichen vom zeitlichen Wert des  $Br_2/BrO_3^-$ Redoxpaares bestimmt. Aus dem oszillierenden  $c(Br_2)/c(BrO_3^-)$ -Verhältnis resultieren somit Potentialschwankungen am Platin, und man mißt aufgrund der asynchronen Oszillationen eine Wechselspannung (Abb. 7.22).

Bei einer Belastung dieser Batterie durch Erniedrigung des Gesamtwiderstandes kommt es zur allmählichen Angleichung der Phasen in den beiden Halbzellen. So ist der Abb. 7.23 zu entnehmen, daß sich die Potentialverläufe einander deutlich angenähert haben. Die unterschiedlichen Amplituden sind vermutlich auf die nicht völlig identischen Bedingungen in beiden Halbzellen (Elektrodenoberfläche, Lösungszusammensetzung usw.) zurückzuführen.



Abb. 7.22: Potentialverlauf und Klemmenspannung der gekoppelten BZ-Halbzellen, R = 1 M $\Omega$ 

7. Gekoppelte periodische Elektrodenvorgänge



Abb. 7.23: Potentialverlauf und Klemmenspannung der gekoppelten "BZ-Halbzellen", R = 100 k $\Omega$ 

# 7.4 Rhythmogenese

Die oszillierenden homogenen Systeme können neben der galvanischen auch durch die diffusive Kopplung (sog. Massenkopplung) experimentell verknüpft werden. Bei diesem Verfahren werden zwei voneinander unabhängige Durchflußrührreaktoren über ein Ventil miteinander verbunden. Dieses Ventil läßt sich stufenlos öffnen. Dabei werden alle chemischen Substanzen (Reaktanden, Zwischenprodukte und Produkte) zwischen den Reaktoren ausgetauscht. Die Größe der Öffnung entscheidet dabei über die Stärke der Kopplung (Abb. 7.24).



Abb. 7.24: Zwei gekoppelte Reaktoren mit justierbarer Massenkopplung [Schneider; Münster 1996]

Auf diese Weise können z.B. die Oszillationen bei der BZ-Reaktion in einem oder sogar in beiden Reaktoren (bei entsprechender Kopplungsstärke) zum Erliegen gebracht werden. Aber auch der umgekehrte Weg ist möglich: So gelang es *Boukalouch*, zwei stationäre Zustände der Chlorit-Iodid-Reaktion durch Massenkopplung zu Oszillationen anzuregen ("*Rhythmogenese*") [Boukalouch 1987]. *Boukalouch* erzeugte die stationären Ausgangszustände in einem Fall durch eine zu niedrige und in dem zweiten Reaktor durch eine zu hohe Chlorit-Ionen-Konzentration.

Das folgende Experiment zeigt, daß durch galvanische Kopplung von zwei elektrochemischen Oszillatoren, die sich jeweils im stationären Ausgangszustand befinden, ebenfalls eine Rhythmogenese erfolgt.

## Versuch 7.9: Galvanische Kopplung einer aktiven und einer passiven Eisenelektrode

#### Geräte und Chemikalien:

Bechergläser (100 und 400 mL), Kanalgeber, Stromschlüssel, Schalter, Computer mit Meßwerterfassungssoftware, Widerstand (R = 2,45  $\Omega$ ), 2 Voltmeter, Zinkelektrode, 2 Eisenbleche (3 x 30 mm), 2 Platinelektroden, 2 Gleichspannungsquellen, Kaliumnitrat-Lösung, c(KNO<sub>3</sub>) = 1 mol/L, Zinksulfat-Lösung, c(ZnSO<sub>4</sub>) = 1 mol/L, Schwefelsäure-Lösung, c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 2 mol/L.

# Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau erfolgt gemäß Abb. 7.25.



Abb. 7.25: Versuchsaufbau

Die Eisenbleche werden mit einer geringen Oberfläche von ca. 12 mm<sup>2</sup> in die Schwefelsäure eingetaucht. An den beiden Blechen werden nun verschiedene Spannungen angelegt. Die Potentiale der Eisenelektroden werden soweit erhöht, daß das eine noch gerade im aktiven Zustand verbleibt und das andere eben im passiven Zustand vorliegt. Dabei geht man folgendermaßen vor: Zuerst erhöht man beide Potentiale auf 0,34 V (gegen NHE). Danach vergrößert man die angelegte Spannung an einem Blech so weit, bis der Potentialsprung in den Passivbereich erfolgt. Das Potential wird nun auf ca. 0,58 V gesenkt. Erst wenn diese Einstellung vorgenommen ist, wird das Potential des anderen Blechs auf ca. 0,42 V erhöht. Jetzt werden die beiden Elektroden über den Widerstand gekoppelt.

# Beobachtung:

Sofort nach der Kopplung stellen sich an beiden Blechen Potentialoszillationen ein. Diese können sowohl synchron als auch asynchron verlaufen (Abb. 7.26 und 7.27).

# Auswertung und Interpretation:

Die Abb. 7.26 und 7.27 zeigen exemplarisch das Potentialverhalten der Eisenbleche unter den angegebenen Versuchsbedingungen.

Die beiden Eisenbleche oszillieren zwischen dem aktiven und passiven Zustand. Eine ausführliche Beschreibung des Mechanismus von Aktiv-Passiv-Oszillationen am Eisen bei anodischer Belastung wird in Kap. 3 gegeben.

Die Erklärung dafür, daß nach der Kopplung Oszillationserscheinungen zu beobachten sind, liegt in der geringfügigen anodischen Belastung der aktiven durch die passive Elektrode und umgekehrt. Dadurch werden beide Eisenbleche in den Potentialbereich gebracht, in dem Oszillationen möglich sind. Durch Wechselwirkung zwischen zwei eigentlich stationären Systemen ist demnach zeitliche Strukturbildung entstanden.



Abb. 7.26: Potential-Zeit-Diagramm von der galvanischen Kopplung eines aktiven und passiven Eisenblechs, synchroner Verlauf



Abb. 7.27: Potential-Zeit-Diagramm von der galvanischen Kopplung eines aktiven und passiven Eisenblechs, asynchroner Verlauf

# 7.5 Lokalkopplung

Eine weitere Möglichkeit zur Kopplung von Oszillatoren besteht in der räumlichen Annäherung – der Lokalkopplung. Im folgenden soll über die verblüffenden Ergebnisse derartiger Untersuchungen berichtet werden.

Versuch 7.10: Lokalkopplung von Stahlblechen in schwefelsaurer Kaliumbromat-Lösung

# Geräte und Chemikalien:

2 Bechergläser (100 mL), Stromschlüssel, Computer mit Meßwerterfassungssoftware, Kanalgeber, Zinkelektrode, 2 Stahlbleche (20 x 50 mm), Kunststoffplatte (d = 1,5 mm), Kaliumnitrat-Lösung,  $c(KNO_3) = 1 \text{ mol/L}$ , Zinksulfat-Lösung,  $c(ZnSO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 0.5 \text{ mol/L}$ , Kaliumbromat.

# Versuchsdurchführung:

Abb. 7.28 zeigt den entsprechenden Versuchsaufbau.



Abb. 7.28: Versuchsaufbau

Die beiden Stahlbleche tauchen in eine schwefelsauren Kaliumbromat-Lösung der in Vers. 7.1 angegebenen Zusammensetzung ein. Ihr Abstand beträgt zunächst 2 cm. Mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung wird das Potentialverhalten beider Bleche erfaßt. Im zweiten Versuchsdurchgang wird der Abstand auf 5 mm verringert. In einem dritten Versuchsteil wird das Becherglas zwischen den Blechen (Abstand: 5 mm) durch eine Kunststoffscheibe getrennt.

# Beobachtung:

Die Potentialwerte der beiden Stahlelektroden mit großem Abstand voneinander oszillieren phasenverschoben. Bei geringem Elektrodenabstand findet eine Synchronisierung der Potentialschwankungen statt. Durch Einsetzen der Kunststoffscheibe tritt wieder eine Verschiebung der Oszillationsphasen ein.

# Auswertung und Interpretation:

Die Abb. 7.29 bis 7.31 zeigen das jeweilige Potentialverhalten der Stahlelektroden in den verschiedenen Versuchsteilen.



Abb. 7.29: Potential-Zeit-Diagramme von zwei Stahlblechen in schwefelsaurer Kaliumbromat-Lösung, Abstand der Bleche: 2 cm



Abb. 7.30: Potential-Zeit-Diagramme von zwei Stahlblechen in schwefelsaurer Kaliumbromat-Lösung, Abstand der Bleche: 5 mm

Die Abbildungen zeigen, daß die oszillierenden Systeme durch bloße Annäherung gekoppelt werden können, d.h. die Auflösung und die Bildung der Oxidschicht finden zeitgleich statt. Es kann vermutet werden, daß sich durch die Annäherung ähnliche Verhältnisse bzgl. der Wasserstoff-Ionen-Konzentration vor den Elektroden einstellen und auf diese Weise die Synchronisation hervorgerufen wird. Unterstützt wird diese Hypothese durch die wieder auftretende Phasenverschiebung der Potentialoszillationen bei Trennung der Elektrolyträume durch die Kunststoffscheibe (Abb. 7.31).



Abb. 7.31: Potential-Zeit-Diagramme von zwei Stahlblechen in schwefelsaurer Kaliumbromat-Lösung, Abstand der Bleche: 5 mm, getrennte Elektrolyträume

Analoge Verhaltensweisen ergeben sich bei der Verwendung von schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung als Elektrolyten, wie die folgenden Diagramme zeigen.



Abb. 7.32: Potential-Zeit-Diagramme von zwei Stahlblechen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung, Abstand der Bleche: 3 cm (oben); 3 mm (Mitte); 3 mm (unten) mit getrennten Elektrolyträumen

# 8. "Nerven wie Drahtseile" – Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten

# 8.1. Einführung

Zu den charakteristischen Eigenschaften lebender Systeme gehört die *Irritabilität*, d.h. die Fähigkeit, auf eine äußere Einwirkung (*Reiz*) mit einer Erregung zu antworten. Diese Aufgabe übernimmt bei den höheren Organismen ein komplexes *Nervensystem*. Es ist gekennzeichnnet von einer besonders leichten Erregbarkeit und vermag außerordentlich schnell, entstandene Erregungen fortzuleiten. Das leitende Element im einzelnen Nerven ist die Nervenfaser (*Axon*).

Der zugrunde liegende Fortpflanzungsmechanismus ist schon seit langem Gegenstand naturwissenschaftlicher Forschung. Erstmals erbrachte im Jahre 1843 *E. Du Bois-Reymond* den Nachweis, daß sowohl die Erregung als auch die Fortleitung eines Nervenimpulses mit elektrischen Vorgängen verknüpft sind [Du Bois-Reymond 1843]. 1850 unternahm *H. von Helmholtz* erste Messungen zur Bestimmung der Geschwindigkeit der Nervenleitung, die bis dahin als unmeßbar groß galt [von Helmholtz 1850]. Der Physiologe *L. Hermann* formulierte 1872 die "Strömchentheorie" der Erregungsleitung, nach der der Fortpflanzungmechanismus auf Lokalströme beruht, die von einer erregten Stelle in benachbarte Abschnitte fließen und ihrerseits erregend wirken (Abb. 8.1) [Hermann 1872].



Abb. 8.1: Schematische Darstellung der Strömchentheorie nach Hermann, verändert nach [Hermann 1872]

Der Grundgedanke der Strömchentheorie ist in der heutigen "Ionentheorie der Erregung", die von *Bernstein* 1902 begründet und von *Hodgkin* und *Huxley* 1952 erweitert wurde, erhalten geblieben [Hodgkin; Huxley 1952]. Demnach führt die lokale Reizung einer marklosen Nervenfaser zur Veränderung der Permeabilität der Zellmembran für die verschiedenen Ionen. Dabei wird das Ruhepotential im betreffenden Faserabschnitt in das sog. Aktionspotential umgewandelt. Die so entstandene Potentialdifferenz zwischen einer erregten Stelle und den angrenzenden Bereichen werden durch Ionenströme ausgeglichen, die durch ihre depolarisierende Wirkung in den noch unerregten, benachbarten Abschnitten denselben zur Erregung führenden Prozeß auslösen.

Aufgrund der großen Bedeutung der Neurophysiologie ist ihre Behandlung Bestandteil des Biologieunterrichts. Aufbau und Funktion des Nervensystems gehören jedoch zu den Themen von hohem Abstraktionsgrad, da z.B. Anzahl der Neuronen und die Geschwindigkeit der Nervenleitung nur sehr schwer vermittelbar sind. Zudem erfordert die experimentelle Erarbeitung der neurophysiologischen Vorgänge an erregbaren Membranen nicht nur einen hohen zeitlichen, sondern auch einen enormen apparativen Aufwand, wie z.B. den Einsatz von Mikroelektroden und präzisen mechanischen Steuergeräten (sog. Mikromanipulatoren), und ist daher in der Schule häufig nicht durchführbar. Aus diesen Gründen ist die *modellhafte* Darstellung der elektrophysiologischen Abläufe bei der Erregung und Erregungsleitung unumgänglich.

Im folgenden Abschnitt sollen zunächst grundlegende Begriffe und Phänomene aus der Neurophysiologie erläutert werden. Danach werden die bisherigen Vorschläge zur modellhaften Präsentation der Neuronaktivitäten diskutiert. Schließlich wird gezeigt, daß die als zeitliche Strukturbildung aufzufassende Eigenoszillation am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung (vergl 6.3) in eine raum-zeitliche Oszillation überführt werden kann, mit der die Vorgänge am Neuron in beeindruckender Weise und mit schulischen Mitteln veranschaulicht werden können.

# 8.2 Grundlegende Begriffe und Phänomene aus der Neurophysiologie

# 8.2.1 Bau einer typischen Nervenzelle

Die Informationsübertragung durch das Nervensystem besitzt eine enorme Bedeutung zur Steuerung von Organismen. Der Grundbaustein des Nervensystems ist die Nervenzelle (*Neuron*). Sie gehört zu den größten Zellen im Organismus. Ein Neuron besteht aus dem Zellkörper (*Perikaryon*), zahlreichen kurzen Fortsätzen (*Dendriten*), einem langen Fortsatz, der *Neurit*, *Axon* oder *Nervenfaser* genannt wird, und präsynaptischen Endigungen. Die Abb. 8.2 zeigt die schematische Darstellung eines Motoneurons im Rückenmark.



Abb. 8.2: Neuron im Rückenmark, verändert nach [Knodel; Bayrhuber 1983]

Die baumartig gegliederten Dendriten haben die Funktion, Reize aus der Umwelt oder aus dem Inneren des Körpers zu empfangen (*Rezeptorfunktion*). In Form von Erregungen, in die die aufgenommenen Reize umgewandelt werden, erfolgt die Weiterleitung zum Zellkörper (*Affektorfunktion*). Demgegenüber leitet die Nervenfaser Erregungen als elektrische Impulse vom Zellkörper weg an andere Zellen, wie z.B. an Muskel- oder Drüsenzellen (*Effektorfunktion*). Ihr Durchmesser beträgt, je nach Zelle, zwischen 0,2 und 20  $\mu$ m, und sie kann Signale über Entfernungen von 0,1 mm bis 2 m leiten. Durch Verzweigungen am Ende des Axons können Informationen gleichzeitig an verschiedene Zielorte gelangen.

Man unterscheidet zwischen markhaltigen und marklosen Nervenfasern. Die markhaltigen sind im Gegensatz zu den marklosen von speziellen Zellen, den sog. *Schwannschen Zellen*, umgeben (vergl. 8.2.6).

#### 8.2.2 Das Ruhemembranpotential

Zwischen dem Innern einer Nervenfaser und der sie umspülenden extrazellulären Gewebeflüssigkeit besteht im unerregten Zustand eine Potentialdifferenz von etwa -70 bis -90 mV (Ruhemembranpotential). Das negative Vorzeichen zeigt an, daß an der Innenseite der Nervenfaser ein Überschuß an negativ geladenen Ionen vorliegt. Die Voraussetzung für die Entstehung dieser Ladungsverteilung schafft die Natrium-Kalium-Pumpe in der Zellmembran: Sie sorgt durch einen speziellen Transportmechanismus dafür, daß Natrium-Ionen aus der Zelle hinaus und Kalium-Ionen in die Zelle hinein gebracht werden. Die dazu notwendige Energie wird von der Nervenzelle in Form von Adenosintriphosphat-Molekülen (ATP) bereitgestellt. Die extrazelluläre Gewebeflüssigkeit ist ungefähr zehnmal so reich an Natrium-Ionen als die Zellflüssigkeit. Für Kalium-Ionen gilt ein umgekehrtes Verhältnis: Die Kalium-Ionen-Konzentration ist in der Zelle ca. vierzigmal so hoch als außen. Negative Ladungsträger sind im Außenmedium vorwiegend Chlorid-Ionen und im Zellinneren negativ geladene Proteinmoleküle. Die Natrium-Kalium-Pumpe allein erzeugt noch kein Membranpotential, denn sie pumpt ebenso viele Kalium-Ionen in die Zelle wie Natrium-Ionen nach außen. Die eigentliche Ursache des Ruhemembranpotentials liegt in der Beschaffenheit der Zellmembran. Sie enthält Membranporen, die entweder nur für Natrium- oder nur für Kalium-Ionen durchlässig sind, wobei die jeweilige Permeabilität vom Membranpotential abhängig ist. Im unerregten Zustand ist ein Teil der Kaliumporen geöffnet, so daß sich durch geringes Ausströmen von Kalium-Ionen das Zellinnere gegenüber dem Außenmedium schwach negativ auflädt (Anionen können die Membran ebenfalls nicht passieren). Die so aufgebaute Spannung über der Membran verhindert, daß der Überschuß an positiv geladenen Ionen außen und negativ geladenen Ionen innen immer weiter anwächst. Die Messung des Membranpotentials erfolgt mit Hilfe von zwei Elektroden, wobei sich die eine Elektrode im Außenmedium befindet und die andere (Kapillar-) Elektrode in das Innere der Nervenfaser eingestochen wird. Beide Elektroden sind über einen Verstärker mit einem Oszillographen verbunden, der das Membranpotential anzeigt (Abb. 8.3).



Abb. 8.3: Elektrophysiologische Meßanordnung zur Messung des Ruhemembranpotentials

# 8.2.3 Das Aktionspotential

Bei einem elektrischen, chemischen oder thermischen Reiz wird in der betreffenden Region die Durchlässigkeit der Zellmembran zunächst für die Natrium-Ionen plötzlich geändert. Während im unerregten Zustand die Zellwand für Natrium-Ionen nicht und für Kalium-Ionen nur geringfügig permeabel ist, öffnen sich nun einige Natriumporen. Folglich strömen Natrium-Ionen in das Zellinnere hinein und das Membranpotential sinkt betragsmäßig ab (z.B. von –70 auf –50 mV). Dieser Vorgang wird als *Depolarisation* bezeichnet. Die Beeinflussung des Membranpotentials in die entgegengesetzte Richtung heißt *Hyperpolarisation*. Wird bei der Depolarisation ein *Schwellenwert* überschritten, so öffnen sich in diesem Bereich für etwa 1-2 ms alle weiteren Natriumporen. Ihre Anzahl ist größer als die zu diesem Zeitpunkt durchlässigen Kaliumporen. Infolgedessen diffundieren mehr Natrium-Ionen nach innen als Kalium-Ionen nach außen, so daß es an der Membran zur kurzzeitigen Ladungsumkehr (*Aktionspotential*) kommt (Abb. 8.4). Der Einstrom der Natrium-Ionen erfolgt lawinenartig, denn je mehr Ladungsträger ins Innere diffundieren, desto größer ist die Depolarisation und damit wächst auch die Anzahl der Natriumporen, die geöffnet werden. Das Aktionspotential bleibt aus, wenn der Schwellenwert nicht erreicht wird. Diese Gesetzmäßigkeit wird als das *Alles-oder-Nichts-Gesetz* bezeichnet.

Da sich bei einem Aktionspotentials mehr positive Ladungen an der Innen- als an der Außenseite der Membran befinden (*overshoot*), nimmt das Membranpotential nun positive Werte an. Es beträgt ca. +40 mV. Hat die Membran diesen Zustand erreicht, wird sie plötzlich für Natrium-Ionen wieder undurchlässig und ändert die Permeabilität für die Kalium-Ionen: Alle weiteren Kaliumkanäle werden vorübergehend geöffnet, Kalium-Ionen strömen hinaus, und es stellt sich die ursprüngliche Ladungsverteilung wieder ein (*Repolarisation*). Das Membranpotential kehrt auf diese Weise zu seinem Ausgangswert von –70 bis –90 mV zurück, der sogar kurzzeitig unterschritten wird. Für die ursprüngliche Ionenverteilung sorgt die Natrium-Kalium-Pumpe. Die Anzahl der bewegten Ladungsträger ist gegenüber der Gesamtzahl der Ionen sehr gering. So reicht ein Überschuß von ca. 5000 positiven Ladungsträgern pro µm<sup>2</sup> an der Außenseite der Membran aus, um ein Membranpotential von –90 mV zu erzeugen (bei über 100 Mio. Ionen mit positiver Ladung pro µm<sup>3</sup> Außen- oder Innenmedium).

Erstmals zeigten *Cole* und *Curtis* im Jahre 1938 bei ihren Untersuchungen am Riesenaxon des Tintenfisches, daß die Bildung eines Aktionspotentials mit einem starken Anstieg der Membranleitfähigkeit verknüpft ist. *Hodgkin* und *Huxley* entdeckten 1939, daß das Ruhepotential in Nervenzellen während eines Aktionspotentials nicht, wie bis dahin angenommen wurde, einfach zusammenbricht, d.h. auf Null geht, sondern um etwa 50 mV über die Nullinie hinausschießt. Anfang der fünfziger Jahre wiesen sie im Experiment nach, daß der Einstrom von Natrium-Ionen in die Zelle und ein darauf folgender Kalium-Ionenausstrom dem Aktionspotential zugrunde liegt (*Ionentheorie des Aktionspotentials*, [Hodgkin; Huxley 1952]).

Unmittelbar nach einem Aktionspotential kann selbst durch starke Depolarisation an derselben Stelle keine neue Erregung ausgelöst werden: das Axon ist an dieser Stelle

unerregbar (*refraktär*). Erst nach einer *absoluten Refraktärzeit*, die 1-2 ms dauert, und der nachfolgenden *relativen Refraktärzeit*, in der nur eine sehr starke Depolarisation zur Auslösung eines Aktionspotentials führt, können sich die Natriumporen bei einer erneuten Depolarisation wieder uneingeschränkt öffnen. Die Abb. 8.4 veranschaulicht die Richtung und Stärke der Kationenströme beim Ruhe- und Aktionspotential.



Abb. 8.4: Richtung und Stärke der Kationenströme beim Ruhe- und Aktionspotential

Experimentell kann das Membranpotential durch Anlegen einer Spannung verändert werden. Abb. 8.5 zeigt die Versuchsanordnung zur gleichzeitigen intrazellulären Reizung und Ableitung von einem Axon.

Bei der künstlichen Reizung wird in die Nähe einer Meßelektrode eine Reizelektrode in die Nervenfaser eingeführt, außerdem wird eine weitere Bezugselektrode im Außenmedium positioniert. Reiz- und Bezugselektrode werden an eine Spannungsquelle (Reizgenerator) angeschlossen. Der Oszillograph erfaßt auf dem ersten Kanal die zeitliche Änderung des Membranpotentials und auf dem zweiten den zeitlichen Verlauf der Reizspannung. Bei solchen Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Amplitude eines nur ca. 1 ms anhaltenden Aktionspotentials mit etwa 100 mV sowohl unabhängig von der Höhe als auch von der Dauer der angelegten Reizspannung ist. Ferner hat sich gezeigt, daß Aktionspotentiale überall im Nervensystem höchst stereotyp sind. 8. "Nerven wie Drahtseile" - Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten



Abb. 8.5: Versuchsanordnung zur intrazellulären Reizung und Ableitung von einer Nervenfaser

In Abb. 8.6 ist schematisch die Reizung einer Nervenfaser mit steigender Reizspannung (obere Linie) dargestellt. Die untere Linie beschreibt den Verlauf des Membranpotentials.



Abb. 8.6: Reizung einer Nervenfaser mit steigender Reizspannung, verändert nach [Knodel; Bayrhuber 1983]

Der Abb. 8.6 ist zu entnehmen, daß Hyperpolarisationen und schwache Depolarisationen kein Aktionspotential auslösen. Erst wenn das Membranpotential über den Schwellenwert erhöht wird, kehrt sich die Ladungsverteilung an der Membran um; es ist ein Aktionspotential entstanden. Der zur Auslösung eines Aktionspotentials nötige Schwellenwert kann auch in Ampère angegeben werden. Der Stromstoß, der eine solche Potentialänderung bewirkt, heißt *Reizstrom.* Neben seiner Stärke ist der Erfolg eines Stromstoßes auch von seiner Flußdauer abhängig. In Abb. 8.7 wird die Beziehung zwischen minimaler Flußzeit und Stärke eines Reizstromes veranschaulicht (*Reizzeit-Strom-Kurve*).



Abb. 8.7: Reizzeit-Strom-Kurve einer Nervenfaser, verändert nach [Keidel 1979]

Im Beispiel der Abb. 8.7 muß ein Strom von 1,1 mA 0,14 ms lang fließen, bis das Membranpotential die Schwelle erreicht. Demgegenüber löst ein Reizstrom der Stärke 3 mA schon nach 0,04 ms eine Erregung aus. Die Zeit, die ein Strom zur Erregungsauslösung fließen muß, heißt *Nutzzeit*. Aus Abb. 8.7 geht ferner hervor, daß die Reizstärke bei langen Reizen gegen einen Minimalwert von 0,8 mA strebt. Dieser Wert wird als *Rheobase* bezeichnet.

# 8.2.4 Die Erregungsleitung an einer marklosen Nervenfaser

Die Fortleitung der Erregung an einer marklosen Nervenfaser vollzieht sich in der Weise, daß von einer erregten Stelle der Membran, an der ein Aktionspotential vorliegt (Punkt **A** in Abb. 8.8), aufgrund der direkt aneinander grenzenden gegensätzlichen Ladungen im Außenmedium bzw. im Zellinneren Ionenströme (Ausgleichsströmchen) in einen noch nicht erregten Membranbereich fließen. Folglich steigt das Membranpotential benachbarter Abschnitte der Nervenfaser an. Wird der Schwellenwert erreicht, kommt es auch hier zur Entstehung eines Aktionspotentials (Punkt **B** in Abb. 8.8). Das Nervensignal wird demnach entlang des Axons in einem energieverbrauchenden Vorgang immer neu generiert. Somit ist auch verständlich, warum die Amplitude eines Aktionspotentials über die gesamte Länge des Axons konstant bleibt.

Je größer der Axondurchmesser, desto schneller wird der zur Auslösung eines Aktionspotentials nötige Schwellenwert überschritten, da der elektrische Widerstand eines Leiters (hier: das Außen- und Innenmedium) umgekehrt proportional zum Quadrat seines Radius ist.



Eine Erregung der ursprünglichen Reizstelle **A** durch das neu entstandene Aktionspotential am Punkt **B** ist aufgrund einer kurzen Phase der Unerregbarkeit nicht möglich. Diese *Refraktärzeit* gewährleistet demzufolge den gerichteten Verlauf der Erregungsleitung.

# 8.2.5 Die extrazelluläre Ableitung

Zur Untersuchung der elektrischen Vorgänge bei der Erregung an Nervenfasern werden sog. Mikroelektroden mit einem Durchmesser kleiner 0,5 µm genutzt, die in das zu untersuchende Objekt eingestochen werden. Mit Hilfe elektronischer Verstärker und eines Oszillographen können sowohl die kleine Potentialdifferenz zwischen der Meßelektrode und einer Bezugselektrode, die sich im Außenmedium befindet, als auch die Spannungsänderung bei der Erregung erfaßt werden (intrazelluläre Ableitung, vergl. Abb. 8.5). Auf diese Weise ergibt sich ein monophasisches Aktionspotential, d.h. es kommt zur kurzfristigen Potentialerhöhung an der Meßelektrode. Oftmals ist dieses Verfahren jedoch nicht einsetzbar, da entweder die Nervenfasern zu klein sind oder die Verletzung durch das Einstechen ebenfalls Ionenströme hervorruft, die das Meßresultat verfälschen. In diesen Fällen wird die Meßelektrode von außen in einem bestimmten Abstand an das Axon angelegt, und man erhält ein analoges monophasisches Aktionspotential, jedoch mit umgekehrten Vorzeichen (*extrazelluläre Ableitung*). Zur Erfassung der Erregungsweiterleitung werden zwei Meßelektroden an die Peripherie des Axons positioniert und der Potentialunterschied zwischen beiden gemessen, wenn ein Aktionspotential über die Nervenfaser läuft (Abb. 8.9).



Abb. 8.9: Extrazelluläre Ableitung von Aktionspotentialen

Im Ruhezustand der Nervenfaser kann zwischen den beiden Ableitelektroden  $A_1$  und  $A_2$  keine Potentialdifferenz festgestellt werden. Läuft jedoch eine Erregungswelle (schraffierte Fläche in Abb. 8.10) über die Nervenfaser und erreicht  $A_1$  (Abb. 8.10, Teil (a)), so zeigt der Oszillograph eine Spannung an ( $t_1$  in Teil (e)). Befindet sich das Aktionspo-

tential in der Region zwischen den Ableitelektroden (Teil (**b**)) und sind an der vorher erregten Stelle bei  $A_1$  die Ausgangsbedingungen wiederhergestellt, so ist die Potentialdifferenz wieder gleich Null ( $t_2$  in Teil (**e**)). Wenn das Aktionspotential  $A_2$  passiert (Teil (**c**)), wird wieder eine Spannung angezeigt (wegen der Schaltung nun mit umgekehrten Vorzeichen,  $t_3$  in Teil (**e**)). Beim weiteren Verlauf (Teil (**d**)) sinkt die Spannung wieder auf Null ( $t_4$  in Teil (**e**)).



Abb. 8.10: Ableitung der Potentiale von einer Nervenfaser, schematisch.

Durch die Überlagerung der nacheinander an den Ableitelektroden auftretenden Potentialänderungen kommt es zu einem sog. diphasischen Aktionspotential (Teil (e)). Die folgende Abbildung zeigt einen nach diesem Verfahren extrazellulär abgeleiteten Potentialverlauf während einer Erregungswelle an einer realen Nervenfaser.



Abb. 8.11: Diphasisches Aktionspotential, verändert nach [Schütz 1972]

Aus dem Elektrodenabstand von  $A_1$  und  $A_2$  und der Zeitdifferenz von Spannungsminimum und –maximum läßt sich nun die Geschwindigkeit der Erregungsleitung ermitteln. Sie beträgt z.B. beim Riesenaxon des Tintenfisches etwa 25 m/s.

Die größte Anzahl der bei Wirbeltieren vorkommenden Nervenfasern hat jedoch eine kompliziertere Struktur als die bisher diskutierten marklosen Axone. Der Aufbau und der besondere Leitungsmechanismus solcher *markhaltigen* Axone sollen im folgenden genauer betrachtet werden.

# 8.2.6 Die Erregungsleitung am Axon mit Schwannscher Scheide

Die im Wirbeltierreich verbreiteten Nervenfasern sind oft von besonderen Zellen umgeben. Diese sog. *Schwannschen Zellen* bilden eine isolierende Hülle, die *Myelin-* oder auch *Markscheide* genannt wird, indem sie sich in der Embryonalzeit mehrmals um das Axon wickeln, so daß die Hülle einen lamellenartigen Aufbau aufweist (vergl. Abb. 8.12).



Abb. 8.12: Der Aufbau eines markhaltigen Axons [Kandel; Schwartz; Jessell 1996]

Im Elektronenmikroskop ist erkennbar, daß die Nervenfaser dort, wo zwei Schwannsche Zellen zusammentreffen, ein kleines Stück frei liegt, und zwar etwa alle 1 - 3 mm. Diese Einschnürungen, die nur etwa 2  $\mu$ m lang sind, werden nach ihrem Entdecker als *Ranviersche Schnürringe* bezeichnet. Sie enthalten eine relativ hohe Dichte an spannungsgesteuerten Natriumporen und können daher einen starken depolarisierenden Na<sup>+</sup>- Einwärtsstrom bei Depolarisation erzeugen.

Der Vorteil dieser markhaltigen Nervenfasern liegt in der viel größeren Leitungsgeschwindigkeit der Erregung als in den unmyelinisierten Axonen, da ein Aktionspotential nur in den schmalen Lücken zwischen den aufeinanderfolgenden Schwannschen Zellen generiert werden kann (Abb. 8.13). Das Aktionspotential läuft demnach nicht kontinuierlich entlang der Nervenfaser, sondern es springt über die isolierend wirkenden Schwannschen-Zellen von Schnürring zu Schnürring (*saltatorische Erregungsleitung*). Somit ist das zeitintensive Entladen der Axonmembran auf die kleine Fläche des Schnürrings beschränkt, der vom Ionenstrom eines benachbarten Ranvier-Knotens, an dem bereits ein Aktionspotential vorliegt, erreicht und erregt werden kann. Aufgrund der Myelinschicht kann eine nur 20 µm dicke Nervenfaser Signale mit einer Geschwindigkeit von 100 m/s leiten. Dagegen müßte eine marklose Nervenfaser mehrere mm dick sein, um solche Geschwindigkeiten zu erreichen.

Der Abstand zwischen zwei Schnürringen kann nicht beliebig groß sein, da beim "Weiterspringen" der Erregung geringe Stromstärkeverluste wegen der nicht vollständigen Isolatorwirkung der Schwannschen Zellen auftreten. 8. "Nerven wie Drahtseile" - Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten



Abb. 8.13: Saltatorische Fortleitung eines Nervenimpulses in einer markhaltigen Nervenfaser

Ein weiterer Vorteil ist die enorme Energieeinsparung bei der saltatorischen Erregungsleitung. So leitet z.B. beim Frosch eine 12  $\mu$ m dicke myelinisierte Nervenfaser Signale mit einer Geschwindigkeit von 25 m/s. Über die Riesenfasern des Tintenfisches pflanzen sich die Signale genauso schnell fort, jedoch sind sie nicht nur vierzigmal dikker, sondern benötigen auch fünftausendmal so viel Energie wie die Fasern des Frosches.

Es ist anzunehmen, daß sich ohne die Ummantelung der Nervenfasern mit Myelin die komplexen Gehirne der heutigen Säugetiere nicht hätten entwickeln können.

# 8.2.7 Die synaptische Erregungsübertragung

Die Übertragung von Erregungen auf andere Zellen, wie z.B. Muskel-, Drüsen- oder anderen Nervenzellen geschieht in *Synapsen*, die die Schnittstelle zwischen axonaler Endung mit diesen Zellen darstellen. Bei elektrischen Synapsen wird der Übergang eines Aktionspotentials von der präsynaptischen zur postsynaptischen Zelle durch Ionenströme ermöglicht, wie z.B. zwischen den Riesenaxonen der Hummer. Im Gegensatz dazu befindet sich bei chemischen Synapsen zwischen dem Endkopf einer Nervenfaser und der Membran der folgenden Zelle ein schmaler Spalt (*synaptischer Spalt*) von etwa 20 nm Breite, so daß ein Aktionspotential der präsynaptischen Zelle nicht direkt weitergeleitet werden kann. Statt dessen wird das am synaptischen Spalt ankommende elektrische Signal für die Übertragung in ein chemisches konvertiert. So befinden sich am Ende des präsynaptischen Axons zahlreiche Bläschen (*synaptische Vesikel*), die Botenstoffe (*Neurotransmitter*) enthalten. In einem Axonendkopf können sich einige Tausend solcher Bläschen befinden, von denen wiederum jedes bis zu hunderttausend Transmittermoleküle enthält.



Abb. 8.14: Erregungsübertragung an der Synapse

Ein Aktionspotential, das den Endkopf erreicht, bewirkt, daß der Inhalt der synaptischen Bläschen (z.B. Acetylcholinmoleküle) in den Spalt entleert wird. Die genauen Abläufe, die hierzu führen, sind noch unbekannt. Man weiß jedoch, daß bei der Ankunft eines Nervensignals die Permeabilität der präsynaptischen Membran für Calcium-Ionen zunimmt. Der freigesetzte Neurotransmitter diffundiert nun in 0,1 ms über den Spalt und löst an der Membran der benachbarten Zelle (*Zielzelle*) durch Öffnung entsprechender Ionenkanäle ein Aktionspotential aus.

Sobald der Neurotransmitter auf ein spezielles Enzym trifft (z.B. Acetylcholin auf Cholinesterase), wird er gespalten. Beim Acetylcholin etwa erfolgt die Hydrolyse zu Cholin und Acetat. Auf diese Weise wird eine Dauererregung verhindert. Die Spaltprodukte werden in den Axonendkopf aufgenommen, wo aus ihnen wieder Acetylcholin synthetisiert und in den synaptischen Bläschen gespeichert wird.

Einige Nervengifte, wie z.B. das Sarin, wirken genau in diesem Bereich der Signalübertragung, indem sie nämlich die Cholinesterase hemmen. Durch die daraus resultierende Dauererregung kommt es zunächst zu einem übermäßigen Einstrom von Natrium-Ionen, dem der völlige Stillstand des Natrium-Ioneneinstroms folgt, was zur Atemlähmung führt.

# 8.2.8 Grundsätzliches bei der Aufnahme und Verarbeitung von Reizen

Während die Informations*übermittlung* im Organismus im wesentlichen durch das Nervensystem geschieht, bleibt die *Aufnahme* von Informationen aus der Umwelt den Sinneszellen vorbehalten. Diese sind dazu in der Lage, Reize in Nervenimpulse umzuwandeln.

Bei einem über einen physiologisch längeren Zeitraum andauernden Reiz kommt es nicht zur Auslösung eines Aktionspotentials, vielmehr werden viele elektrische Impulse kurz hintereinander übertragen (Abb. 8.15). Die Frequenz der weitergeleiteten Aktionspotentiale ist dabei zumeist abhängig von der Reizintensität.



Abb. 8.15: Aktionspotentiale, abgeleitet von der Nervenfaser einer auf Druck reagierenden Sinneszelle der menschlichen Haut [Hensel 1960]

Die Anzahl der pro Zeiteinheit weitergeleiteten Impulse ist jedoch häufig nicht nur eine Funktion der Reizintensität, sondern auch der Zeit. So ist die Impulsfrequenz bei den *phasisch-tonischen* Sinneszellen bei gleichbleibender Reizung zu Beginn hoch und fällt dann innerhalb von Minuten langsam ab (Abb. 8.16).

8. "Nerven wie Drahtseile" – Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten



# Abb. 8.16: Reaktion phasisch-tonischer Sinneszellen auf einen konstanten Reiz

Dieses Phänomen wird als Adaption bezeichnet.
# 8.3 Bisherige Modelle zur Erregungsleitung am Nerven

Die in der didaktischen Literatur vorgeschlagenen Modelle zur vereinfachten Darstellung der komplizierten Vorgänge bei der Erregung und Erregungsleitung lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Mechanische Modelle
- *Elektronische* Modelle
- *Elektrochemische* Modelle

Im folgenden sollen einige Modelle aus diesen Kategorien vorgestellt werden.

#### 8.3.1 Mechanische Modelle zur Simulation der Neuronaktivitäten

#### 8.3.1.1 Das Dominosteinmodell [Poenicke 1985/Goedel 1973]

In diesem Modell wird der Bereich der Dendriten und des Zellkörpers durch eine Schiene symbolisiert (Abb. 8.17). An einem Ende der Schiene ist eine (mechanische) Kettenreaktion aufgebaut, z.B. eine Reihe Dominosteine. Diese stellt die Nervenfaser im Ruhezustand dar.



# Abb. 8.17: Modelle von Nervenzellen mit markloser und markhaltiger Nervenfaser, verändert nach [Poenicke 1985]

Eine Kugel, die sich auf der Schiene befindet, soll den Erregungsgrad des Perikaryons simulieren: Je mehr die Schiene angehoben wird, desto weiter rollt die Kugel, d.h. desto stärker ist die Erregung des Zellkörpers. Wegen der schwach S-förmig gekrümmten Schiene rollt die Kugel nicht bei jeder "Depolarisation" unaufhaltsam bis zum ersten Stein, sondern die Schiene muß auf ein gewisses Niveau angehoben werden, so daß es zur Auslösung der Kettenreaktion kommt ("unterschwellige" und "überschwellige Reize"). Das Absenken der Schiene entspricht einer Hyperpolarisation.

Eine "Repolarisation" läßt sich im Modell nur durch das Wiederaufstellen der Steine erreichen.

Im Modellversuch für die saltatorische Erregungsleitung stehen nur im Bereich der "Ranvierschen Knoten" Dominosteine, und zwar entspricht je ein Stein einem Schnürring. Dazwischen befinden sich je zwei Plastikstrohhalme, die auf Säulen aus Legosteinen liegen. Trifft die Kugel bei einer "Erregung" auf den ersten Stein, so fällt dieser gegen den Strohhalm, der vorgeschoben wird und den nächsten Stein umwirft usw. Auf diese Weise können analog der saltatorischen Erregungsleitung größere Entfernungen in kürzerer Zeit überbrückt werden.

# 8.3.1.2. Das Kreissaughebermodell [Maier 1984]

Bei diesem Modell werden die Vorgänge durch einen Kreissaugheber simuliert (Abb. 8.18). Bei geringem Heben und Senken des Ausgleichgefäßes bewegt sich der Wasserspiegel im Kreis synchron, und das System kehrt stets in die Ruhelage zurück (schwache Depolarisationen und Hyperpolarisationen). Die Höhe des Wasserspiegels kann in diesem Modell das Potentialniveau einer Nervenfaser symbolisieren. Wird das Ausgleichsgefäß jedoch über eine kritische Schwelle angehoben, setzt die Saughebewirkung ein; das System entleert sich (Alles-oder-Nichts-Gesetz). Der Ausgangszustand wird wieder durch das Füllen des Kreissaughebers erreicht (Repolarisation). Die Zeit des Nachfüllens soll in diesem Modell als Refraktärzeit interpretiert werden. Ist dieser Vorgang noch nicht beendet, kann trotzdem eine Entleerung herbeigeführt werden – jedoch ist hierfür ein starkes Anheben des Ausgleichgefäßes erforderlich (relative Refraktärphase).

8. "Nerven wie Drahtseile" - Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten



verändert nach [Maier 1984]

Über ein ähnliches Modell wird in [Bauer 1987] berichtet. In diesem Fall wird ein Gärröhrchen als Saugheber vorgeschlagen (Abb. 8.19).



Abb. 8.19: Mechanisches Nervenfunktionsmodell, verändert nach [Bauer 1987]

Durch Öffnen des Hahnes kann ein Reiz simuliert werden. Dabei entspricht die Öffnungsweite der Reizstärke. Mit diesem Modell können zwar unterschwellige Reize demonstriert werden, jedoch kehrt das System nicht selbständig in den Ausgangszustand zurück, da das Wasser im Saugheber verbleibt. Ferner führt jeder noch so schwache "Reiz" nach einer bestimmten Dauer zur Auslösung einer "Erregung", d.h. die Existenz der Rheobase an realen Nervenfasern kann im Modell ebenfalls nicht simuliert werden.

#### 8.3.1.3 Das Schraubfedermodell [Ellenberger 1990]

Dieses Modell besteht aus einem Aluminiumstab, der an eine Schraubfeder befestigt ist (Abb. 8.20).



Abb. 8.20: Das Schraubfedermodell, verändert nach [Ellenberger 1990]

Mit Hilfe des Modells wird in erster Linie der dynamische Verlauf eines Aktionspotentials simuliert: Die Feder in Ruhespannung entspricht dem Ruhepotential einer Nervenfaser. Die Federspannung kann durch Anheben ("Hyperpolarisation") und schwaches Absenken ("Depolarisation", "unterschwelliger Reiz") verstärkt oder verringert werden. Danach kehrt das System von alleine in den Ausgangszustand zurück. Wird der Stab weit genug nach unten gedrückt ("Reizschwelle"), so kippt der Stab auf die andere Seite bis zu einem Maximum ("Auslösung einer Erregung"). Unmittelbar danach kehrt der Stab die Bewegung wieder um und pendelt in die Ausgangslage ein ("Repolarisation").

#### 8.3.1.4 Das Waagemodell [Wöllert 1988]

Abb. 8.21 zeigt den Aufbau des Waagemodells.



Vorratsbehälter; 2. Rückstellfeder; 3. Verriegelung; 4. Auffangschale der Waage;
 5. Auffangbehälter; 6. Laufbrett; 7. Greifer; 8. Synchronmotor; 9. Rückstellfeder; 10. Dämpfung;
 11. Papiervorratsrolle; 12. Schreiber



Die Funktion des Modells und die Analogien zu den neurophysiologischen Vorgängen von Nervenzellen können wie folgt beschrieben werden: Aus dem Vorratsbehälter **1** ("extrazellulärer Raum") können nur dann Stahlkugeln ("Natrium-Ionen") auf die Waage fallen, wenn die Verriegelung **3** durch eine Auslösekraft ("Reiz") geöffnet wird. Wegen der Rückstellfeder **2** muß diese Kraft ein bestimmtes Mindestmaß überschreiten ("Schwellenwert"), damit eine Stahlkugel in die Auffangschale **4** der sich im Gleichgewicht befindenden Waage ("Ruhepotential") fallen kann. Infolgedessen gerät die Waage aus dem Gleichgewicht, was durch den Schreiber **12** registriert wird ("Aktionspotential"). Schließlich rollt die Stahlkugel in den Auffangbehälter **5** ("intrazellulärer Raum"), und die Waage kehrt durch die Rückstellfeder **9** ("Kalium-Ionen") in den Ausgangszustand zurück. Ein Synchronmotor sorgt dafür, daß die Kugeln aus dem Auffangbehälter in den Vorratsbehälter zurück transportiert werden ("Kalium-Natrium-Pumpe").

Der Vorteil mechanischer Modellexperimente ist die einfache Durchschaubarkeit ihrer Funktion. Es erfordert jedoch ein hohes Abstraktionsvermögen, die Bauteile und Abläufe im Modell auf das Realsystem zu übertragen, wie z.B. die Symbolisierung ausströmender Kalium-Ionen bei der Repolarisation nach einer Erregung als Rückstellfeder im Waagemodell oder die zum Auffüllen des PVC-Schlauches mit Wasser benötigte Zeit als Refraktärzeit im Kreissaughebermodell. Ferner sind die mechanischen Modelle weder dazu in der Lage, den Spannungsverlauf an der Nervenmembran während eines Aktionspotentials anschaulich zu machen, noch (mit Ausnahme des Dominosteinmodells) die Weiterleitung einer Erregung zu verdeutlichen.

#### 8.3.2 Elektronische Nervenmodelle

8.3.2.1 Der Neuronsimulator [Hebauer 1979/Basse-Lüsebrink; Lorenz 1984/Laug; Matzat 1980/Hoffmann 1980]

Die Frontplatte des Neuronsimulators (Abb. 8.22) zeigt das Schema einer Nervenzelle mit Neuron und Dendriten. Im Innern des Metallkastens ist eine nicht näher erkennbare Elektronik eingebaut. Ferner enthält der Neuronsimulator einen Fotorezeptor, der als Lichtsinneszelle arbeitet und auf der Frontplatte als Synapse angedeutet ist.



Abb. 8.22: Versuchsaufbau zur Reizreaktion einer Nervenzelle mit dem Neurosimulator von Phywe [Meyer 1984]

Bei Annährung einer Lichtquelle (Lichtblitzstroboskop oder Taschenlampe) an den Fotorezeptor wird durch eine Sequenz von Leuchtdioden angezeigt, ob der Reiz unteroder überschwellig ist. Nur bei einer "überschwelligen" Belichtung wird in der "Nervenzelle" eine Erregung simuliert, die über ein Oszilloskop als Potentialänderung gemessen werden kann. Die "Erregung" wird außerdem durch das Aufleuchten einer Leuchtdiode in der Nervenfaser des Neuronschemas angezeigt und kann durch ein akustisches Signal hervorgehoben werden. Durch Tastendruck ist einstellbar, ob sich die Frequenz der Aktionspotentiale proportional zur Reizintensität verhält oder die Erregungsfrequenz moduliert ist.

Zusätzlich zur Synapse der Lichtsinneszelle sind weitere Synapsen auf der Frontplatte dargestellt, die durch einen Schalter ein- und ausschaltbar sind und die Erregbarkeit der Nervenzelle erhöhen oder hemmen können (*hemmende* und *erregende Synapsen*).

#### 8.3.2.2 Das Kippschaltermodell [Graebner 1963]

In diesem Modell werden die Ranvierschen Schnürringe durch Verzögerungsschalter (Quecksilberschaltröhre mit Verengung) dargestellt. Abb. 8.23 zeigt den entsprechenden Schaltplan.



S: Taster; L<sub>i</sub>: Leuchte für Neuritenabschnitt i; R<sub>i</sub>: Schaltrelais für Schnürring i; E: Lampe Abb. 8.23: Schaltplan des Modells [Graebner 1963]

Die Verengung in den Röhren bewirkt, daß nach ihrem Kippen durch einen Schaltmagneten der zu schließende Stromkreis nicht sofort geschlossen wird, da es einige Zeit dauert, bis ausreichend Quecksilber zu den Kontakten geflossen ist. Folglich leuchtet nach dem Drücken des Tasters (Reiz) die Glühlampe der ersten "Neuritenstrecke" sofort auf und der erste Magnet wird aktiviert. Durch den "Sanduhreffekt" wird das Aufleuchten des zweiten Abschnittes etwas verzögert usw. Am Ende ist als "Erfolgsorgan" [Graebner 1963] eine Lampe angeschlossen.

Analog den Vorgängen an realen Nervenfasern ist es nicht möglich, in beliebig rascher Folge "Erregungen" auszulösen und weiterzuleiten, da der Schalter gewisse Zeit benötigt, bis das Quecksilber zurückgeflossen ist. Elektronische Modelle eignen sich sehr eingeschränkt zur Simulation der Vorgänge am Neuron, da sie nur die Ein- und Ausgangsgrößen erkennen lassen. Insbesondere der Neuronsimulator vereinfacht die komplexen Neuronaktivitäten zu stark: Es werden weder die Prozesse in den Synapsen noch die zur Auslösung eines Aktionspotentials und zur Nervenleitung führenden Ionenströme dargestellt, so daß der Vorwurf der elektronischen Spielerei gerechtfertigt erscheint. Darüber hinaus ist der hohe Preis des Neuronsimulators für viele Schulen nicht attraktiv.

#### 8.3.3 Elektrochemische Modellexperimente

8.3.3.1 Das Ostwald-Lilliesches Modell der Nervenleitung [Heathcote 1901/1907/Lillie 1920/1925/1930/1935/1936/Bonhoeffer et al. 1941/1948/Franck 1949/Akiyama 1955/ Hoppe 1967/Jantzen 1984/Skotnicky 1980/Lullies 1973/Schütz 1972/Bauer; Hofer; Knapp; Moser 1974]

In diesem Modell stellt ein Eisenstab in Salpetersäure die Nervenfaser dar. Die Konzentration der Salpetersäure ist so gewählt, daß sich der Eisenstab im passiven Zustand befindet, was dem unerregten Zustand entsprechen soll. Durchbricht man lokal die Oxidschicht, z.B. durch Schaben mit einem Skalpell oder Berührung mit einem unedleren Metall (Reiz), so wird der Eisenstab von einer Aktivitätswelle (Erregung) durchlaufen. Ursache hierfür ist die geringe Potentialdifferenz zwischen aktivierten und noch passiven Zonen, wodurch Lokalströme induziert werden, die zur Ausbreitung der Aktivität führen.

Schon 1827 entdeckte *Wetzlar* ähnliche Aktivitätswellen auf passivem Eisen, für die *Mousson* bereits 1836 elektrische Lokalströme verantwortlich machte [Wetzlar 1827/Mousson 1836]. *Wilhelm Ostwald* bemerkte als erster die Analogien zwischen der Aktivierungsausbreitung auf einem passiven Eisendraht und der Erregungsweiterleitung am Nerven. Auf seine Anregung hin befaßte sich *Heathcote* ab 1900 intensiv mit diesem System, das dieser als "eisernen Nerven" bezeichnete [Heathcote 1901/1907] und wie folgt beschrieb:

"Zuweilen machte ich die bemerkenswerte Beobachtung, dass beim Berühren eines solchen passiven Stabes in 1.315-norm. Salpetersäure mit einem Zinkstabe unter der Flüssigkeit sich eine aktive Zone bildete und den Stab entlang fortpflanzte, wobei sie kleiner und kleiner wurde, bis sie vor dem Erreichen des anderen Endes verschwand und den Stab passiv in seiner ganzen Länge zurückliess" [Heathcote 1901].

Auch *Lillie* beschäftigte sich zwischen 1920 und 1936 in einer Vielzahl von Experimenten mit dem System Eisen/Salpetersäure [Lillie 1920/1925/1930/1935/1936]. *Lillie* zeigte, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Aktivitätswelle proportional mit dem umgebenden Flüssigkeitsvolumen ansteigt. Weiterhin fand er heraus, daß die Leitungsgeschwindigkeit auch von der Konzentration der Salpetersäure, von der Leitfähigkeit des Elektrolyten und vom Kohlenstoffanteil des verwendeten Eisens abhängt. Die unter den verschiedenen Bedingungen mit einer Stoppuhr ermittelten Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Aktivierungsausbreitung gibt *Lillie* im Bereich von 9 bis 20 cm/s an.

Die Abb. 8.24 zeigt die historische Versuchsanordnung.



Abb. 8.24: Das Ostwald-Lillie-Modell

Die Arbeiten von *Lillie* wurden im Jahre 1941 von *Beinert* und *Bonhoeffer* wieder aufgegriffen, die das System erstmals als das "*Ostwald-Lilliesches Modell der Nervenleitung*" bezeichneten [Bonhoeffer; Beinert 1941]. Es ist bis in die heutige Zeit Gegenstand vieler Publikationen. Von *Akiyama* wird z.B. vorgeschlagen, anstelle von Salpetersäure salpetersaure Silbernitrat-Lösung zu verwenden [Akiyama 1955]. Es handelt sich hierbei um den Elektrolyten, in dem das Eisen spontane Potentialschwankungen ausbildet, die mit alternierender Abscheidung und Auflösung von metallischem Silber verbunden sind und erstmals von *Fechner* im Jahre 1828 beobachtet wurden (vergl. 5.1). In diesem Modell erscheint die aktive Zone durch die feine Verteilung des abgeschiedenen Silbers schwarz. Im Gegensatz zu *Lillie* gibt *Akiyama* sehr niedrige Ausbreitungsgeschwindigkeiten von 0,3 bis 0,6 cm/s an.

Obwohl das Ostwald-Lillie Modell die neurophysiologischen Vorgänge der Erregungsleitung anschaulich demonstriert und den Prozessen häufig die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie an realen Nervenfasern zugrunde liegen, hat es keinen Eingang in die Schule gefunden. Dieses erscheint zunächst umso erstaunlicher, da der Ostwald-Lilliesche Modellversuch nicht nur in etlichen Physiologie-Büchern genannt, sondern seine Durchführung auch konkret beschrieben wird [Jantzen 1984/Skotnicky 1980/Lullies 1973/Schütz 1972/Bauer; Hofer; Knapp; Moser 1974]. Die Versuche von *Ostwald* und *Lillie* sind jedoch sowohl nach eigenen Erfahrungen als auch nach den Aussagen verschiedener Lehrer nur sehr schlecht reproduzierbar. Darüber hinaus entstehen im aktiven Zustand des Eisens erhebliche Mengen giftiger nitroser Gase, und eine Repassivierung findet nicht immer statt, so daß die Reaktionen gelegentlich außer Kontrolle geraten können.

# **8.4 Experimentelles**

# 8.4.1 Die Aktivierungsausbreitung auf einem passiven Eisenstab – ein Modellversuch zur Erregungsleitung am Nerven

Den folgenden Modellexperimenten liegt die Eigenschaft des Eisens, sich in sauren Lösungen unter bestimmten Umständen mit einer schützenden Oxidschicht zu umgeben, zugrunde (vergl. 2.1). Die Reversibilität des Passivierungsvorgang und das Erscheinungsbild der Reaktivierung entlang eines langen Eisenstabes bilden die Grundlage dieses eindrucksvollen Analogiemodells.

#### Die kontinuierliche Erregungsleitung

Die Signalleitung an Nervenfasern beruht auf einer geringen elektrischen Potentialdifferenz zwischen erregten und unerregten Gebieten an der Zellmembran. An den *marklosen Nervenfasern* der wirbellosen Tiere grenzen diese Bereiche direkt aneinander, so daß von der *kontinuierlichen Erregungsleitung* gesprochen wird (vergl. 8.2.4). Im folgenden Versuch soll zunächst die kontinuierliche Nervenleitung durch die Aktivierung eines passiven Eisenstabes modellhaft dargestellt werden.

#### Versuch 8.1: Simulation der Erregungsleitung am marklosen Axon

# <u></u>

#### Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne (l: ca. 30 cm, h: ca. 5 cm), 100-mL-Meßzylinder, 10-mL-Kolbenpipette, Schmirgelpapier, Eisenstab (l: ca. 30 cm;  $\emptyset = 3,2$  mm; Bezugsquelle Firma Goodfellow: http://www.goodfellow.com oder Tel: 0800 1000 579 (freecall), Artikel-Nr.: FE007920), Zinkelektrode, Wasserstoffperoxid, w(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 33 %, Schwefelsäure, c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 mol/L.

# Versuchsdurchführung:

Zunächst stellt man den Elektrolyten aus 97,5 mL Wasser, 27,5 mL der Schwefelsäure-Lösung und 34,5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung her. Dieser Elektrolyt soll in den folgenden Versuchen als *Lösung I* bezeichnet werden. Anschließend gießt man einen Teil der Lösung in das Versuchsgefäß (Flüssigkeitshöhe: ca. 3 cm) und legt den gut geschmirgelten Eisenstab vorsichtig hinein. Nun berührt man ihn an einem Ende kurzzeitig (ca. ½ s) mit einer stabförmigen Zinkelektrode (Abb. 8.25).



Abb. 8.25: Versuchsaufbau zur Simulation der kontinuierlichen Erregungsleitung

# Beobachtung:

Beim Eintauchen des Eisenstabes in die Lösung ist an der Metalloberfläche für einige Sekunden eine starke Gasentwicklung zu erkennen. Doch schon nach wenigen Augenblicken liegt das Eisen trotz des sauren Mediums scheinbar unangreifbar und metallisch blank vor. Die Berührung mit der Zinkelektrode führt dann zu einer Gasentwicklung am Eisen, die sich - ausgehend vom Kontaktpunkt - wellenartig über die gesamte Oberfläche des Eisenstabes fortpflanzt. Tritt die Gasentwicklung spontan auf, so sind noch einige Tropfen 33% ige Wasserstoffperoxid-Lösung hinzuzufügen.

# Auswertung und Interpretation:

Die anfängliche Gasentwicklung weist darauf hin, daß sich der Eisenstab zuerst im aktiven Zustand befindet, d.h. das Metall löst sich unter Wasserstoffentwicklung auf:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
(1)

$$2 H^{+} + 2 e^{-} \longrightarrow H_2$$
<sup>(2)</sup>

Die Gasentwicklung ist jedoch von solcher Heftigkeit, so daß sie nicht allein auf diesen Prozeß zurückzuführen ist. Vielmehr kommt es außerdem zur Entwicklung von Sauerstoff, der durch den Fe<sup>2+</sup>-katalysierten Zerfall des Wasserstoffperoxids an der Eisenoberfläche entsteht:

$$2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O}_2 \longrightarrow 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} + \operatorname{O}_2 \tag{3}$$

Der Mechanismus dieser Zerfallsreaktion kann wie folgt formuliert werden (*Haber-Weiss-Mechanismus* [Hollemann; Wiberg 1985]):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2 + H_2O$$
 (4)

$$\operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{HO} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \longrightarrow \operatorname{Fe}^{3+} + \operatorname{HOO} + \operatorname{H}_2\operatorname{O}$$
 (5)

$$Fe^{3+} + HOO \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$$
 (6)

Gleichzeitig führt die oxidierende Wirkung des Wasserstoffperoxids dazu, daß das Potential des Eisenstabes zunehmend positiviert wird:

$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$$

$$\tag{7}$$

Erreicht es ein bestimmtes Potential (*Passivierungspotential* E<sub>P</sub>), umgibt sich der Eisenstab mit einer gleichmäßig deckenden Eisenoxidschicht:

$$2 \operatorname{Fe} + 3 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \gamma \operatorname{Fe}_2 O_3 + 6 \operatorname{H}^+ + 6 \operatorname{e}^-$$
(8)

Durch ihre Undurchlässigkeit für Moleküle und Ionen bewirkt die Deckschicht, daß die bisher ablaufenden Prozesse (1, 2, 7), aber auch ihre eigene Bildungsreaktion (8) unterbunden werden (Autoinhibition). Daher bleibt die Oxidschicht äußerst dünn, und das Metall behält seinen typischen Glanz. Die Zerfallsreaktion (3) kommt ebenfalls zum Erliegen: Das Metall ist passiviert.

Die kurze Berührung mit der Zinkelektrode führt dazu, daß Elektronen vom unedleren Zink, dessen Ruhepotential in dieser Lösung bei -0.62 V liegt, zum passiven Eisen (Ruhepotential +0.6 V) fließen. Die Elektronenübertragung bewirkt eine Reduktion der Eisenoxidschicht im Bereich der Kontaktstelle (Abb 8.26):

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
(9)

$$\gamma - Fe_2O_3 + 6 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 Fe^{2+} + 3 H_2O$$
 (10)

Es tritt nun der Fall ein, daß sich ein kleiner Teil des Eisenstabes wieder im aktiven Zustand befindet, d.h. das zuvor von der Oxidschicht geschützte elementare Eisen steht in diesem Bereich in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten (Abb. 8.26), während die restliche Oberfläche noch passiviert vorliegt.



Abb. 8.26: Vorgänge an der Kontaktstelle Zink/Eisen

Auf der Metalloberfläche ist demnach ein Lokalelement entstanden, das nun die wellenartige Aktivierungsausbreitung bewirkt: Ist nämlich ein Teil der Oberfläche aktiviert, so wird aufgrund der geringen Potentialdifferenz der angrenzende passive Bereich, von Lokalströmen durchflossen, deren reduzierende Wirkung die Passivität an dieser Stelle aufhebt (Abb. 8.27):

Lokalanode (aktive Eisenoberfläche): Fe  $\longrightarrow$  Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (11) Lokalkathode (passive Eisenoberfläche):  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup>  $\longrightarrow$  2 Fe<sup>2+</sup> + 3 H<sub>2</sub>O (12)

Durch die Freilegung des elementaren Eisens unter der Oxidschicht wird die zunächst als Lokalkathode wirkende passive Fläche (Abb. 8.27, unterer Teil) nach eingetretener Aktivierung zur Lokalanode erneuter Lokalströme für die noch passive Umgebung. 8. "Nerven wie Drahtseile" - Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten



Abb. 8.27: Fortpflanzung der Aktivitätszone durch auftretende Lokalströme zwischen aktiven und passiven Bereichen auf dem Eisenstab

Die Wanderung der Potentialwelle kann angesichts aufsteigender Wasserstoff- und Sauerstoffbläschen nach eingetretener Aktivierung (2, 3) optisch gut verfolgt werden, wobei sowohl die Aktivitätszone als auch das Aktionspotential am Nerven genau genommen nicht wandern: Vielmehr werden in beiden Fällen die elektrischen Impulse, die übertragen werden, durch lokale Stromkreise entlang der Nervenfaser bzw. des Eisenstabes fortlaufend neu generiert. Man kann diesen Vorgang auch mit einer Reihe Dominosteine vergleichen, bei der ebenfalls nur der erste Stein umgestoßen werden muß, um sein Fallen bis zum Ende der Reihe zu übermitteln. Der große Nachteil dieses und ähnlicher Modelle (z.B. Zündschnurmodell) liegt jedoch darin, daß die Veränderung des Grundzustandes nicht selbsttätig umkehrbar ist. Die Eigenschaft der *reversiblen Zustandsänderung* zeigt demgegenüber das im Versuch vorgestellte Modellsystem: Kurz nach dem Einsetzen der Gasentwicklung wird der Eisenstab durch die oxidierende Wir-

kung des Wasserstoffperoxids repassiviert. Daraus ergibt sich eine weitere Gemeinsamkeit zu den Vorgängen am Neuron, da analog der Refraktärzeit die Reaktivierung von frisch passiviertem Eisen am Ende der Aktivitätswelle (hier liegen aktiver und passiver Bereich auch nebeneinander vor) durch Lokalströme nicht möglich ist. Der Grund hierfür liegt in den besonderen Konzentrationsverhältnissen an der Phasengrenze passiviertes Eisen/Elektrolyt unmittelbar nach Aufbau der Deckschicht:

Die der Passivierung vorausgehende Potentialerhöhung des aktiven Eisens durch die Reduktion des Wasserstoffperoxids (7) verursacht eine Verarmung an Wasserstoff-Ionen in unmittelbarer Nähe der Eisenoberfläche, so daß die Lokalströme am Ende der Welle (Abb. 8.27, unterer Teil) durch die zu geringe Wasserstoff-Ionen-Konzentration keine Auflösung der kurz zuvor gebildeten Oxidschicht nach (12) bewirken können. Hierbei handelt es sich also um das Analogon zur Refraktärzeit am Nerv.

Ferner weisen Nervenfaser und Modell schon bezüglich ihrer Struktur eine Reihe von Analogien auf, die in der Schule erarbeitet werden können. So entspricht die  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht auf der Oberfläche des Eisenstabes der Zellmembran und die schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung der Zwischenzellflüssigkeit. Darüber hinaus erfüllen Zellmembran und die oxidische Deckschicht eine vergleichbare Funktion: Während die Membran den Einstrom von Natrium-Ionen in das Zellinnere verhindert, unterbindet die ionen- und molekülundurchlässige Eisenoxidschicht die Auflösung des elementaren Eisens durch Säurekorrosion.

Eine weitere Übereinstimmung ist die Aktivierungsausbreitung nach beiden Seiten, wenn die Kontaktstelle zwischen dem Eisenstab und der Zinkelektrode in der Mitte des Eisens liegt. Das gleiche Verhalten löst nämlich ein Impuls aus, der mit Hilfe einer Reizelektrode am Axon gesetzt wird. Unter natürlichen Bedingungen entstehen Aktionspotentiale in Organismen allerdings nur an der Stelle, an der die Nervenfaser aus der Nervenzelle entspringt und wandern in Richtung Axon-Endkopf.

Die Potentialwelle auf dem Eisenstab kann auch durch einen kathodischen Stromstoß mit Hilfe einer Gleichspannungsquelle ausgelöst werden, wie im folgenden beschrieben wird.

#### Versuch 8.2: Auslösung einer Aktivitätswelle mit Hilfe einer Spannungsquelle

#### Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, Kabel, Stativmaterial, Schmirgelpapier, Eisenstab, Platindraht, Platinelektrode, Gleichspannungsquelle, Schalter, Lösung I (s. Vers. 8.1)

#### Versuchsdurchführung:

Der Eisenstab wird wie in Abb. 8.28 dargestellt mit dem als Minuspol geschalteten Platindraht verbunden. Die andere Platinelektrode (Pluspol) taucht daneben in den Elektrolyten (Lösung I) ein. Nun wird die Spannungsquelle auf 3 V eingeregelt und der Schalter kurz (etwa 1 s) geschlossen.

#### Beobachtung:

Unmittelbar nach Schließen des Schalters wird eine Aktivitätswelle ausgelöst, der eine Passivierungswelle direkt hinterher läuft.



Abb. 8.28: Versuchsaufbau

#### Auswertung und Interpretation:

Die Reduktion der Eisenoxidschicht am Anfang des Eisenstabes und die Fortpflanzung der Potentialwelle über den Eisenstab verläuft nach dem in Vers. 8.1 diskutierten Mechanismus.

Die Umsetzungen an den Elektroden lassen sich wie folgt formulieren: Pluspol (Pt-Elektrode): 2 H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  4 H<sup>+</sup> + O<sub>2</sub> + 4 e<sup>-</sup> (1) Minuspol (Pt-Draht/Fe-Stab):  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup>  $\longrightarrow$  2 Fe<sup>2+</sup> + 3 H<sub>2</sub>O (2)

Die Notwendigkeit des Ladungsausgleichs im Elektrolyten für die Aktivierungsausbreitung auf dem Eisenstab soll im folgenden Experiment bestätigt werden.

Versuch 8.3: Bestätigung der Ionenströme im Elektrolyten während der Wanderung einer Potentialwelle

#### Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, Trennscheibe mit Durchbohrung ( $\emptyset = 3,2$  mm), Schmirgelpapier, Eisenstab, Zinkelektrode, Lösung I (s. Vers. 8.1).

#### Versuchsdurchführung:

Zunächst gießt man die schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung (Lösung I) in die Kunststoffwanne. Der Eisenstab wird durch die Bohrung der Trennscheibe geschoben (Abb. 8.29). Anschließend wird die Trennscheibe mit dem Eisenstab in die Kunststoffwanne eingesetzt. Nun "reizt" man den Eisenstab mit der Zinkelektrode.



Abb. 8.29: Versuchsaufbau

#### Beobachtung:

Die Berührung mit der Zinkelektrode führt wie in Vers. 8.1 zur Gasentwicklung am Eisenstab, die sich – ausgehend von der Kontaktstelle – wellenförmig über die Oberfläche ausbreitet, die jedoch, sobald sie die Trennscheibe erreicht hat, sofort aufhört.

#### Auswertung und Interpretation:

Die Passivierung beim Eintauchen des Eisenstabes und die Aktivierung desselben durch die Zinkelektrode beruhen auf den Vorgängen, die in Vers. 8.1 ausführlich diskutiert werden.

Das Auslaufen der Aktivitätswelle an der Trennscheibe zeigt, daß zur Aufrechterhaltung der Aktivierungsausbreitung ein Ladungsausgleich im umgebenden Elektrolyten notwendig ist und bestätigt somit diesen Teil des in Vers. 8.1 formulierten Mechanismus.

#### Schwellenwert und Alles-oder-Nichts-Gesetz

Um sich über die genauen Abläufe bei der Auslösung eines Aktionspotentials an einer realen Nervenfaser zu informieren, wird das Membranpotential durch Anlegen einer variierenden Spannung verändert. Dazu wird eine Reizelektrode in die Nervenfaser eingestochen und eine Bezugselektrode im Außenmedium, in dem sich die Nervenfaser befindet, positioniert. Solche Untersuchungen haben ergeben, daß Hyper- und schwache Depolarisationen kein Aktionspotential auslösen. Erst wenn das Membranpotential über den sog. *Schwellenwert* depolarisiert wird, kehrt sich die Ladungsverteilung an der Membran kurzzeitig um; das Aktionspotential bleibt aus, wenn dieser Wert nicht erreicht wird (*Alles-oder-Nichts-Gesetz*) (vergl. 8.23).

Im folgenden Experiment wird überprüft, ob derartige Zusammenhänge in ähnlicher Form auch für das Modellsystem zutreffen. Dazu wird systematisch untersucht, wie weit das Potential des passiven Eisenstabes durch kathodische Belastung gesenkt werden muß, bis eine Aktivitätswelle entsteht.

#### Versuch 8.4: Ermittlung der "Reizschwelle" eines Eisenstabes

#### Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, 100-mL-Becherglas, Stromschlüssel, Kabel, Stativmaterial, Schmirgelpapier, Krokodilklemme, Gleichspannungsquelle, Computer, Meßwerterfassungssystem mit einer Aufnahmefrequenz von mind. 5 Hz (z.B. All-chemmisst und *unimess light* für Windows von *F. Kappenberg*), Digital-Voltmeter, Taster, Eisenstab, Platinelektrode, Zinkelektrode, Natriumsulfat-Lösung,  $c(Na_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , Zinksulfat-Lösung,  $c(ZnSO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , Lösung I (s. Vers. 8.1).

#### Versuchsdurchführung:

Der intensiv geschmirgelte Eisenstab wird rechtwinklig gebogen, so daß die Länge der kurzen Seite ca. 5 cm und die der langen etwa 25 cm beträgt. Abb. 8.30 zeigt die entsprechende Versuchsanordnung.



Abb. 8.30: Versuchsaufbau zur "Reizung" des Eisenstabes mit steigender Spannung

Zuerst wird der Eisenstab mit dem Minuspol und die Platinelektrode mit dem Pluspol der Spannungsquelle verbunden. Anschließend gießt man den Elektrolyten (Lösung I) in das Versuchsgefäß. Der Stromschlüssel ist mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt. Nitrat-Lösung darf nicht verwendet werden, da Nitrat-Ionen durch ihre oxidierende Wirkung stören können. Die Spannungsquelle wird auf 0,2 V eingeregelt und der Stromkreis mit Hilfe des Tasters für ca. 2 s geschlossen. Nun wiederholt man diesen Vorgang mit steigender Spannung (z.B. werden bei diesem Versuchsdurchgang nacheinander 0,2 V; 0,4 V; 0,9 V und 1 V angelegt). Danach wird umgepolt, so daß der Eisenstab jetzt als Pluspol und die Platinelektrode als Minuspol geschaltet ist. Erneut werden nacheinander verschiedene Spannungen eingestellt (z.B. 0,4 V und 0,65 V ) und der Stromkreis für ca. 2 s geschlossen.

Während des Versuches wird das Potential des Eisenstabes gegen eine Bezugselektrode gemessen (z.B. Zink in Zinksulfat-Lösung,  $c(ZnSO_4) = 1 \text{ mol/L}$ ) und mit dem Computer erfaßt. Die Aufnahmefrequenz sollte mindestens 5 Hz betragen.

#### Beobachtung:

Die kathodische Belastung des Eisenstabes führt bei 0,2 V und 0,4 V zu keiner Bläschenbildung; bei höheren Spannungen (hier 0,9 V und 1 V) wird am Stabanfang plötzlich eine Gasentwicklung ausgelöst, die sich wellenartig zum Stabende hin ausbreitet. Danach liegt der Eisenstab wieder im passiven ("unerregten") Zustand vor. Bei anodischer Belastung sind am Eisenstab keine Veränderungen festzustellen.

#### Auswertung und Interpretation:

Abb. 8.31 zeigt das Ergebnis der computerunterstützten Meßwerterfassung während der Versuchsdurchführung.



#### Abb. 8.31: "Reizung" eines Eisenstabes mit steigender Spannung

Die linke Ordinate beschreibt den bereits gegen NHE umgerechneten Verlauf des Eisenpotentials, während die rechte Ordinate die (nachträglich eingezeichnete) angelegte Spannung anzeigt. Bei kathodischer Belastung des Eisenstabes ist die "Reizspannung" mit einem negativen und bei anodischer Polarisation mit einem positiven Vorzeichen versehen. Auf der Abszisse ist die Zeit in Sekunden aufgetragen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit Abb. 8.6 nehmen die Werte auf den Ordinaten entgegen der üblichen Konvention nach oben hin ab.

Das hohe Ruhepotential des Eisens von ca. 0,75 V ist mit der Existenz der Oxidschicht auf der Metalloberfläche zu erklären.

Anmerkung: Die aufgeführten Meßergebnisse stellen keine Absolutwerte dar, sondern Ruheund Aktivierungspotential (s. u.) sind geringen Schwankungen unterworfen.

Durch die ersten vier "Reize" wird das Eisenpotential erniedrigt, durch den letzten erhöht. Bei den ersten beiden Reizen und beim letzten "Reiz" (letzterer verschiebt das Eisenpotential weit in den Passivbereich des Eisens) verlaufen Polarisationsspannung und Eisenpotential synchron. Im Gegensatz hierzu erkennt man bei dem dritten und vierten "Reiz", daß nach kurzer Polarisationszeit das Eisenpotential ohne weitere Erhöhung der angelegten Spannung plötzlich deutlich abfällt. Dieser Potentialsprung geht mit dem Einsetzen der Gasentwicklung am Stabanfang einher; in diesem Bereich ist durch den Polarisationsstrom die Reduktion der Eisen(III)-oxidschicht und damit die Aktivierung ("Aktionspotential") herbeigeführt worden:

| $Minuspol (Stabanfang): Fe_2O_3 \ + \ 6 \ H^+$    | $+ 2 e^{-} \longrightarrow 2 F e^{2+} + 3 H_2 O \qquad ($ | (1) |
|---|---|-----|
| Pluspol (Platinelektrode): $H_2O \longrightarrow$ | $\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-$ (                          | (2) |

Der Mechanismus der sich nun wellenförmig ausbreitenden Aktivierung wird in Vers. 8. 1. ausführlich diskutiert.

Nach der Auslösung einer solchen Potentialwelle kehrt das Eisenpotential langsam zu seinem Ausgangswert zurück (Abb. 8.31).

Der Versuch zeigt, daß nicht jeder "Reiz" zur Entstehung eines Signals führt. Nur wenn das Eisenpotential unter einen bestimmten Wert (hier ca. 0,35 V) gesenkt wird, kommt es zur Aktivierung des Eisenstabes. Die Auslösung und Weiterleitung der Potentialwelle unterbleiben, wenn dieser Wert nicht erreicht wird. Das von den realen Nervenfasern bekannte *Alles-oder-Nichts-Gesetz* ist somit auch für das Modellsystem gültig.

#### Reizzeit-Stromstärke-Diagramm und Rheobase

Weitere neurophysiologische Untersuchungen haben gezeigt, daß der Reizerfolg an einer Nervenfaser nicht nur von der Höhe der angelegten Spannung (und damit von der Stärke des Stromstoßes) abhängig ist, sondern auch die Flußdauer des Reizstromes entscheidet über die Auslösung einer Erregung. Die Auftragung der minimalen Flußzeit des Reizstromes gegen die Reizstärke liefert das sog. *Reizzeit-Stromstärke-Diagramm* (Abb. 8.7), aus dem man den Minimalwert der Stromstärke bei langen Reizen, die *Rheobase*, ablesen kann.

Im nächsten Experiment soll am Modellsystem das Verhältnis von minimaler Belastungsdauer und Stromstärke zur Entstehung einer Aktivitätswelle ermittelt werden.

# Versuch 8.5: Die "Reizzeit"-Stromstärke-Kurve der Modellnervenfaser

#### Geräte und Chemikalien:

Wie Vers. 8.4 mit folgender Änderung: Man benötigt keine Bezugselektrode und keinen Stromschlüssel.

#### Versuchsdurchführung:

Der Versuchsaufbau erfolgt gemäß Abb. 8.32. Als Elektrolyt wird Lösung I verwendet. Die Spannungsquelle wird auf 0,4 V eingeregelt und der Stromkreis geschlossen. Sobald am Eisenstab eine Aktivitätswelle entsteht, unterbricht man mit dem Taster den Stromfluß. Sollte der Eisenstab nach 10 bis 15 s noch nicht aktiviert sein, wird der Stromkreis ebenfalls wieder geöffnet. Um die Stromstärke des "Reizes" zu erhöhen, werden nun nacheinander höhere Spannungen eingestellt (z.B. 0,5 V; 0,55 V; 0,7 V; 0,9 V; 1,1 V; 1,2 V und 1,5 V) und der Vorgang wiederholt.

In diesem Versuch wird während der Durchführung der Stromfluß mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung (Aufnahmefrequenz mind. 5 Hz) aufgezeichnet. 8. "Nerven wie Drahtseile" - Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten



Abb. 8.32: Versuchsanordnung zur Ermittlung der "Reizzeit"-Stromstärke-Kurve der ModelInervenfaser

#### Beobachtung:

Bei einem Stromfluß von etwa 3 mA (angelegte Spannung: 0,4 V) entsteht auch nach 12 s Belastungsdauer keine Aktivitätswelle. Höhere Spannungen, aus denen größere Stromstärken resultieren, führen dagegen zur Auslösung eines Signals. Es fällt auf, daß der Eisenstab mit steigender Spannung/Stromstärke bei immer kürzeren Polarisationszeiten aktiviert wird.

#### Auswertung und Interpretation:

Abb. 8.33 zeigt das Ergebnis der Meßwertaufnahme.

Das Diagramm bestätigt die Beobachtung, daß größere Ströme die Aktivierungszeit immer mehr verkürzen (beim ersten Stromstoß erfolgte keine Aktivierung). In der Neurophysiologie wird dieser Zusammenhang in der sog. *Reizzeit-Stromstärke-Kurve* (vergl. 8.2.3) dargestellt. Die Auftragung der Stromstärke **I**<sub>i</sub> gegen die zugehörige Belastungszeit **t**<sub>i</sub> bei erfolgreichem "Reiz" liefert für das Modellsystem einen völlig analogen Kurvenverlauf (Abb. 8.34).



Abb. 8.33: Die Abhängigkeit der Aktivierungsdauer von der "Reizstromstärke"



Abb. 8.34: "Reizzeit"-Stromstärke-Kurve der Modellnervenfaser

Die Aktivierungsstromstärke zeigt auch hier einen Minimalwert bei langen "Reizen" – analog der Rheobase im Reizzeit-Stromstärke-Diagramm für reale Nervenfasern. Unterhalb dieses Grenzwertes ist eine Aktivierung selbst nach längerer Belastung nicht möglich, da in diesem Bereich die oxidierende (deckschichtaufbauende) Kraft des Wasserstoffperoxids der reduzierenden (deckschichtauflösenden) Wirkung des kathodischen Stromstoßes überwiegt.

#### Die extrazelluläre Ableitung

Um Einblicke in die Mechanismen der Erregungsleitung an realen Nervenfasern zu erhalten und um insbesondere die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit der ein Nervenimpuls weitergeleitet wird, nutzt man in der neurophysiologischen Forschung die Methode der extrazellulären Ableitung (vergl. 8.2.5).

Der folgende Versuch schildert ein analoges Verfahren, mit dem die Fortpflanzung der Aktivitätszone am Eisenstab durch Verwendung von Ableitelektroden, die über ein Analog-Voltmeter verbunden sind, verfolgt und mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung aufgezeichnet werden kann.

*Versuch* 8.6: "Extrazelluläre" Ableitung der Aktivierungsausbreitung auf einem passiven Eisenstab

#### Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, Schmirgelpapier, Eisenstab, 100-mL-Becherglas, Stromschlüssel, Analog-Voltmeter, Kanalgeber, Stativmaterial, Kabel, Computer, Meßwerterfassungsprogramm, 2 Silberdrahtelektroden, 2 Zinkelektroden, Zinksulfat-Lösung,  $c(ZnSO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , Natriumsulfat-Lösung,  $c(Na_2SO_4) \approx 1 \text{ mol/L}$ , Lösung I.

#### Versuchsdurchführung:

Abb. 8.35 zeigt den entsprechenden Versuchsaufbau. Die Silberelektroden berühren den Eisenstab nicht, sondern sind in einem geringen Abstand (einige mm) vom Eisenstab plaziert. Die Distanz zwischen den beiden Silberelektroden, die über ein Analog-Voltmeter verbunden sind und deren Potentiale zusätzlich computergestützt erfaßt werden, beträgt etwa 10 cm. Der Nullpunkt des Voltmeters ist in der Mitte der Skala eingestellt. Der Stromschlüssel ist mit Natriumsulfat-Lösung gefüllt, da andere Ionen, z.B. die Nitrat-Ionen, die Wanderung der Potentialwelle stören.

Nun verfährt man wie in Versuch 8.1 und berührt den Eisenstab mit einer Zinkelektrode.

# Beobachtung:

Zunächst tritt zwischen den beiden Ableitelektroden keine Spannung auf. Läuft jedoch eine Aktivitätszone über den Eisenstab, so zeigt das Analog-Voltmeter beim Erreichen der ersten Silberelektrode eine positive Spannung von ca. +0,2 V an. Zieht die Welle an der zweiten Elektrode vorbei, beobachtet man einen negativen Ausschlag am Voltmeter von ungefähr –0,2 V. Aufgrund der Polung des Meßgerätes wird ersichtlich, daß die Silberelektroden beim Passieren einer Aktiv-Welle kurzfristig ein höheres Potential annehmen als im Ruhezustand des Eisenstabes.



Abb. 8.35: "Extrazelluläre" Ableitung der Aktivierungsausbreitung

# Auswertung und Interpretation:

Die Abb. 8.36 zeigt repräsentativ die Entwicklung der Potentialdifferenz zwischen den Ableitelektroden während der Aktivierungsausbreitung.

Vor Auslösung einer Potentialwelle am Eisenstab wird erwartungsgemäß keine Spannung zwischen den im selben Elektrolyten tauchenden Silberelektroden angezeigt. Erreicht die Aktivitätswelle die erste Elektrode, so kann die damit am Eisen verbundene Potentialänderung an dieser Stelle analog der extrazellulären Messung von Aktionspotentialen an Nervenfasern abgeleitet werden. Aufgrund der Polung des AnalogVoltmeters wird beim Passieren der zweiten Elektrode die entgegengesetzte Spannung angezeigt.



Abb. 8.36: Verlauf der Potentialdifferenz zwischen den Ableitelektroden während der Wanderung einer Potentialwelle

Der Kurvenverlauf zeigt überraschende Ähnlichkeiten mit einem diphasischen Aktionspotential am Axon, mit dem Unterschied, daß sich die Spannungsänderungen in umgekehrter Reihenfolge ereignen (vergl. Abb. 8.10).

Mit Hilfe der aufgenommenen Daten kann nun die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Aktivitätszone berechnet werden.

Es gilt:

Geschwindigkeit = 
$$\frac{Weg}{Zeit}$$
 bzw. v =  $\frac{s}{t}$ 

Mit

s (> Entfernung zwischen den Ableitelektroden) = 10 cm und

t (> Zeitabstand zwischen den Spannungsextrema) = 1,6 s erhält man

v (> Geschwindigkeit der Aktivitätswelle) = 6,25  $\frac{\text{cm}}{\text{s}}$ .

# Die saltatorische Erregungsleitung

Im Gegensatz zu marklosen weisen markhaltige Nervenfasern sog. *Myelinscheiden* auf, die in bestimmten Abständen (1 bis 3 mm) durch die *Ranvierschen Schnürringe* unterbrochen sind. Da die Myelinscheide wie ein Isolator wirkt, ist die Auslösung eines Aktionspotentials nur in den freiliegenden Bereichen möglich. Entsprechend erfolgt die Weiterleitung der Erregung sprunghaft (*saltatorisch*) von Schnürring zu Schnürring, was im Vergleich zur Erregungsleitung an marklosen Nervenfasern mit einer deutlich höheren Fortpflanzungsgeschwindigkeit verknüpft ist.

Um die veränderte Struktur der markhaltigen Axone im Modell zu realisieren, soll im folgenden Experiment die Aktivierungsausbreitung auf einem stückweise isolierten Reineisenstab untersucht werden, wobei die isolierten Bereiche den Schwannschen Zellen und die freiliegenden kleineren Flächen den Ranvierschen Schnürringen entsprechen sollen.

# Versuch 8.7: Simulation der saltatorischen Impulsweiterleitung



#### Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, 100-mL-Meßzylinder, 10-mL-Kolbenpipette, Schmirgelpapier, Eisenstab, Gewebeband (z.B. Multi-Kraftband von tesa<sup>®</sup>, Breite: 19 mm), Zinkelektrode, Wasserstoffperoxid, w(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 33 %, Schwefelsäure,  $c(H_2SO_4) = 1$  mol/L.

#### Versuchsdurchführung:

Der intensiv geschmirgelte Eisenstab wird alle 5-6 mm mit dem Gewebeband auf einer Länge von 19 mm () der Breite des Gewebebandes) umklebt. Danach wird der Eisenstab in das Versuchsgefäß gelegt, das einen Elektrolyten aus 97,5 mL Wasser, 27,5 mL der Schwefelsäure-Lösung und 31,3 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung enthält (*Lösung II*). Diese Lösung hat einen geringeren Wasserstoffperoxid-Anteil als in Vers. 8.1. Nun wird eine nicht-isolierte Stelle an einem Ende des Eisenstabes mit einer Zink-elektrode kurz (ca. 1 s) berührt (Abb. 8.37).

Es ist zu beachten, daß sich keine Gasbläschen zwischen den isolierten Abschnitten befinden. Sollte dies der Fall sein, muß der Eisenstab kurz mit einer Pinzette aus der

Lösung gehoben werden (es ist zweckmäßig, diesen Vorgang grundsätzlich vor jeder weiteren Aktivierung zu wiederholen).

Sollte sich der Eisenstab spontan aktivieren, sind noch 3 bis 5 Tropfen der Wasserstoffperoxid-Lösung hinzuzufügen.



Abb. 8.37: Versuchsaufbau zur Simulation der saltatorischen Erregungsleitung

# Beobachtung:

Legt man den Eisenstab in die Lösung hinein, so ist in den nicht-isolierten Bereichen die Entstehung von Gasbläschen wahrnehmbar, die jedoch sehr schnell zum Erliegen kommt. Der Kontakt mit der Zinkelektrode löst erneut eine Gasentwicklung aus, die sich wie eine Welle von der Kontaktstelle beider Metalle über die freiliegenden Stellen der Eisenoberfläche ausbreitet, während in den isolierten Bereichen keine Reaktion beobachtbar ist. Es ist deutlich erkennbar, daß die Welle das Stabende deutlich schneller erreicht als in Vers. 8.1. Danach geht der Eisenstab wieder in den inaktiven Zustand über.

Diese Erscheinung kann mehrmals hintereinander hervorgerufen werden. Bei einem neuen Versuchsansatz ist es für ein sicheres Gelingen jedoch unabdingbar, das Gewebeband vollständig zu entfernen und vor erneuter Isolierung den Eisenstab gründlich abzuschmirgeln.

# Auswertung und Interpretation:

Die Passivierung der freiliegenden Eisenoberfläche beim Eintauchen in die Lösung verläuft nach dem in Vers 8.1 bereits diskutierten Mechanismus.

Der Grund für die höhere Geschwindigkeit der Potentialwelle liegt im Mechanismus der Weiterleitung: Durch die Berührung mit der Zinkelektrode kommt es auch hier zur lokalen Reduktion der Eisenoxidschicht

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
(1)

$$\gamma - Fe_2O_3 + 6 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 Fe^{2+} + 3 H_2O$$
 (2)

und folglich zum Auftreten von Lokalströmen, die zur Aktivierung benachbarter Gebiete führen.

Lokalanode (aktive Eisenoberfläche):

$$3 \text{ Fe} \longrightarrow 3 \text{ Fe}^{2+} + 6 \text{ e}^{-} \tag{3}$$

Lokalkathode (passive Eisenoberfläche):



Abb. 8.38: Diskontinuierliche Aktivierungsausbreitung auf einem passiven Eisenstab

Richtung der

Aktivierungsausbreitung

Erreicht die Aktivierungswelle den ersten ummantelten Bereich, wird die Weiterleitung des elektrischen Impulses zum nächsten freiliegenden Sektor nicht durch die zeitaufwendige Reduktion der Oxidschicht gebremst und erfolgt daher mit einer viel größeren Geschwindigkeit. Hier setzt nun der Abbau der Deckschicht (1) und die sich daraus ergebenen Lokalströme (3, 4) wieder ein (Abb. 8.38).

Die Weiterleitung der Aktivierung erfolgt demnach wie die saltatorische Erregungsleitung diskontinuierlich von einer Einschnürung zur anderen.

Im nächsten Experiment soll am stückweise isolierten Eisenstab wie in Vers. 8.6 der Verlauf der Potentialdifferenz zwischen zwei Ableitelektroden während der Wanderung einer Potentialwelle verfolgt werden.

Versuch 8.8: "Extrazelluläre" Ableitung der diskontinuierlichen Aktivierungsausbreitung

#### Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, Schmirgelpapier, Eisenstab, 100-mL-Becherglas, Stromschlüssel, Analog-Voltmeter, Stativmaterial, Kabel, Computer, Meßwerterfassungsprogramm, Kanalgeber, 2 Silberdrahtelektroden, 2 Zinkelektroden, Natriumsulfat-Lösung,  $c(Na_2SO_4) \approx 1$  mol/L, Zinksulfat-Lösung,  $c(ZnSO_4) = 1$  mol/L, Lösung II (s. Vers. 8.7).

#### Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 8.6 mit folgenden Änderungen: Der Eisenstab wird wie in Vers. 8.7 beschrieben isoliert. Darüber hinaus wird die schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung verwendet, deren Zusammensetzung in Vers. 8.7 angegeben ist (Lösung II).

#### Beobachtung:

Am passiven Eisenstab wird zwischen den Ableitelektroden keine Potentialdifferenz durch das Voltmeter angezeigt. Sobald dagegen eine Aktivitätswelle über die Oberfläche wandert und die erste Elektrode, die mit dem positiven Pol des Meßgerätes verbunden ist, erreicht wird, zeigt das Voltmeter kurzfristig eine Spannung von ca. +0,2 V und beim Passieren der zweiten Elektrode von ungefähr -0,2 V an.

#### Auswertung und Interpretation:

Die Abb. 8.39 zeigt den Verlauf der Potentialdifferenz zwischen den Ableitelektroden, der mit Hilfe der computerunterstützten Meßwerterfassung aufgezeichnet worden ist.



Abb. 8.39: Verlauf der Potentialdifferenz zwischen den Ableitelektroden während der Wanderung einer Potentialwelle auf einem teilweise isolierten Eisenstab

Ein Vergleich der beiden Abb. 8.36 und 8.39 zeigt, daß Spannungsmaximum und –minimum am teilweise isolierten Eisenstab bei gleichem Elektrodenabstand schneller (0,4 s) aufeinander folgen als am blanken (1,6 s). Daraus ergibt sich für die diskontinuierliche Ausbreitung eine Leitungsgeschwindigkeit von 25 cm/s.

Dieses Experiment bestätigt somit die bereits in Vers. 8.7 gemachte Beobachtung, daß der stückweise isolierte Eisenstab genau wie die umhüllte Nervenfaser den Impuls schneller weiterleitet.

Die folgende Versuchsvorschrift beschreibt eine gegenüber Vers. 8.7 modifizierte Anordnung, mit der das Prinzip der saltatorische Erregungsleitung durch die sprunghafte Aktivierungsausbreitung an mehreren hintereinander eintauchenden Eisenelektroden modellhaft dargestellt werden soll und anhand derer sich der Leitungsmechanismus besonders anschaulich diskutieren läßt.

#### Versuch 8.9: Ein weiterer Modellversuch zur saltatorischen Erregungsleitung

#### Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, 100-mL-Meßzylinder, Stativ- und Kabelmaterial, Krokodilklemmen, 10-mL-Kolbenpipette, Schmirgelpapier, Lüsterklemme, 6 kurze Eisenstäbe (Länge: ca. 5 cm;  $\emptyset = 3,2$  mm), Zinkelektrode, Wasserstoffperoxid, w(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 33 %, Schwefelsäure, c(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) = 1 mol/L.

#### Versuchsdurchführung:

Der Versuch wird entsprechend Abb. 8.40 aufgebaut. Als Elektrolyt dient eine schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung, die wie folgt zusammengesetzt ist: 97,5 mL dest. Wasser, 27,5 mL der Schwefelsäure-Lösung und 30,5 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung. Der Abstand zwischen den gut geschmirgelten Eisenstäben beträgt 2-3 cm und die Eintauchtiefe 0,5 cm. Bei der Durchführung dieses Versuches hat sich bewährt, die Eisenstäbe mit Hilfe von Krokodilklemmen und Kabel an Lüsterklemmen zu befestigen.



Abb. 8.40: Modellversuch zur saltatorischen Erregungsleitung

In dieser Versuchsanordnung soll der eintauchende Teil eines Eisenstabes die Nervenfaser in einem Ranvierschen Schnürring und die Verbindung zwischen den Eisenstäben, die mit dem Elektrolyten nicht in Kontakt steht, den mit einer Schwannschen Zelle umgebenden Bereich eines Axons darstellen. Nun simuliert man einen Reiz, indem man den ersten Eisenstab mit einer stabförmigen Zinkelektrode in der Lösung berührt (Abb. 8.40).

#### Beobachtung:

Beim Eintauchen der Eisenstäbe ist an den Metalloberflächen für kurze Zeit eine starke Bläschenbildung erkennbar, die jedoch schon nach einigen Sekunden zum Erliegen kommt.

Sollte die Gasentwicklung nicht aufhören, sind noch einige Tropfen der konz. Wasserstoffperoxid-Lösung hinzuzufügen.

Der Kontakt mit der Zinkelektrode löst an dem berührten Eisenstab die Gasentwicklung wieder aus, die sich dann mit hoher Geschwindigkeit "saltatorisch" von Eisenstab zu Eisenstab fortpflanzt. Danach liegen die Eisenstäbe wieder inaktiv vor.

#### Auswertung und Interpretation:

Nach einer kurzen Phase der Aktivität werden die Eisenstäbe durch einen kompakten Eisen(III)-oxidfilm umgeben (s.o.), und das Potential des Eisens steigt auf 0,6 V bis 0,7 V an. Folglich werden dem ersten Eisenstab durch den Kontakt mit der Zinkelektrode, dessen Potential in dieser Lösung bei -0.65 V liegt, Elektronen zugeführt.



Abb. 8.41: Vorgänge an der Kontaktstelle passives Eisen/Zink

Der Elektronenzufluß bewirkt die Reduktion der Oxidschicht und somit die Reaktivierung des Eisenstabes (Abb. 8.41):

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
 (1)

$$Fe_2O_3 + 6 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 Fe^{2+} + 3 H_2O$$
 (2)

Das zuvor von der Oxidschicht geschützte Eisen steht nun in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten.

Mit der Aktivierung ist ein Absinken des Eisenpotentials auf ca. 0,3 V verbunden. Demzufolge bildet die aktivierte Elektrode mit der benachbarten noch passiven Elektrode, die sich auf einem höheren Potentialniveau befindet, ein galvanisches Element. Aufgrund der Potentialdifferenz fließt nun ein Strom zum passiven Eisenstab. Seine reduzierende Wirkung führt hier ebenfalls zur Aufhebung der Passivität. In dieser Situation ist demnach der aktive Eisenstab die Anode und der passive stellt die Kathode dar (Abb. 8.42):

Anode (aktiver Eisenstab): Fe 
$$\longrightarrow$$
 Fe<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (3)  
Kathode (passiver Eisenstab): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 6 H<sup>+</sup> + 2 e<sup>-</sup>  $\longrightarrow$  2 Fe<sup>2+</sup> + 3 H<sub>2</sub>O (4)

Es tritt nun der Fall ein, daß der zunächst als Kathode wirkende zweite Eisenstab nach seiner Aktivierung zur Anode für den benachbarten dritten, noch passiven Eisenstab wird (Abb. 8.42). Die durch die Zinkelektrode am ersten Eisenstab ausgelöste "Erregung" wird demnach fortlaufend neu generiert und "springt" auf diese Weise von einem Eisenstab zum nächsten – analog den neurophysiologischen Prozessen bei der saltatorischen Weiterleitung eines Aktionspotentials.

Ferner zeigt der Vergleich mit dem Simulationsversuch zur Erregungsleitung an marklosen Axonen (Vers. 8.1), daß die diskontinuierliche Weiterleitung eines Signals genau wie an realen Nervenfasern mit einer viel größeren Geschwindigkeit abläuft als die kontinuierliche Fortpflanzung der Potentialwelle. Die Ursache hierfür liegt darin, daß im vorliegenden Experiment die zeitaufwendige Reduktion der Eisenoxidschicht auf die kleinen Oberflächen der Eisenstäbe beschränkt ist (vergl. Vers. 8.7) und der Transport des elektrischen Impulses über die Länge der Glaswanne vorwiegend im äußeren Leiterkreis erfolgt, in dem das Signal durch den äußerst geringen inneren Widerstand des leitenden Materials praktisch nicht gebremst wird.


Abb. 8.42: Fortleitung des elektrischen Signals

# Impulsfrequenz und Adaption

Wird eine Nervenfaser über einen (physiologisch) längeren Zeitraum gereizt kommt es nicht zur Auslösung eines Aktionspotentials, vielmehr werden viele elektrische Impulse schnell hintereinander übertragen (vergl. 8.2.8). Die Frequenz der weitergeleiteten Aktionspotentiale ist bei den meisten Zellen abhängig von der Reizintensität.

Im folgenden Experiment wird untersucht, wie der Eisenstab im Modellsystem auf einen permanenten "Reiz" durch die Zinkelektrode reagiert.

Versuch 8.10: Ableitung der Aktivierungsausbreitung bei "Dauerreizung"

## Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, Schmirgelpapier, Eisenstab, 100-mL-Becherglas, Stromschlüssel, Stativmaterial, Kabel, Computer, Meßwerterfassungsprogramm, Kanalgeber, Analog-Voltmeter, Silberdrahtelektrode, 2 Zinkelektroden, Natriumsulfat-Lösung,  $c(Na_2SO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , Zinksulfat-Lösung,  $c(ZnSO_4) = 1 \text{ mol/L}$ , Lösung I.

## Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 8.1 mit folgenden Änderungen: Die Zinkelektrode wird mit Hilfe von Stativmaterial so eingespannt, daß sie den Eisenstab ständig berührt. Ferner wird eine Ableitelektrode in die Schaltung integriert und ihr Potential gegen eine Referenzelektrode gemessen (Abb. 8.43).





#### Beobachtung:

Die ständige Berührung beider Metalle hat am Eisenstab auf den ersten Zentimetern von der Kontaktstelle eine kontinuierliche Gasentwicklung zur Folge. Von diesem Bereich gehen periodisch Aktivitätswellen aus, die die restliche Oberfläche des Eisenstabes durchlaufen. An der Silberelektrode lassen sich Oszillationen des Eisenpotentials abgreifen. Bei genauer Beobachtung erkennt man, daß der Sprung auf ein Potentialmaximum mit dem Vorbeilaufen einer Aktivitätswelle verbunden ist. Mit zunehmender Versuchsdauer verringert sich die Anzahl der Wellen pro Zeiteinheit und sinkt schließlich auf Null ab.

#### Auswertung und Interpretation:

Abb. 8.44 zeigt repräsentativ das Potentialverhalten der Silberelektrode unter den angegebenen Versuchsbedingungen.



# Abb. 8.44: Potentialwellen, die durch eine Silberelektrode von einem auf Elektronenzufuhr reagierendem passiven Eisenstab abgeleitet werden

Aus dem Diagramm geht hervor, daß die aktiven Zonen im Abstand von etwa einer Sekunde aufeinander folgen. Zur Erklärung dieser Erscheinung ist das Elektrodenpotential vom Eisenstab als eine Funktion des Abstandes von der Grenzlinie, an der sich beide Metalle (Zink und Eisen) berühren, zu interpretieren. Da Zink das unedlere Metall ist, fließen Elektronen in Richtung passives Eisen. Das Potential des Eisenstabes wird dadurch jedoch nicht überall gleich erniedrigt, sondern es steigt mit zunehmendem Abstand von der Kontaktstelle Zink/Eisen wieder an. Die Ausbildung dieses Potentialgefälles hat zwei Gründe: Zum einen den inneren Widerstand des Eisenstabes und zum anderen fließen die vom Zink auf das Eisen übertragenen Elektronen z. T. auf das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid im Elektrolyten ab:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$
 (1)

am Eisen: 
$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$$
 (2)

Das Potentialgefälle ist der Grund für die Inhomogenität der Eisenoberfläche: Im nahen Umkreis der Kontaktstelle wird die Eisenoxidschicht durch den Elektronenzufluß reduziert und gleichzeitig das Eisenpotential weit unter sein *Passivierungspotential* erniedrigt, so daß die Neubildung der Oxidschicht verhindert wird und dieser Teil des Eisens im aktiven Zustand verbleibt:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
 (3)

$$\gamma - \text{Fe}_2 \text{O}_3 + 6 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2 \text{O}$$
 (4)

Mit zunehmender Entfernung vom Kopplungspunkt erreicht das Eisenpotential schließlich das *Passivierungspotential*. Eine Aktivierung ist nur kurzfristig möglich, und zwar durch die auftretenden Lokalströme beim Fortschreiten der Aktiv-Welle:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
(5)

$$\gamma - Fe_2O_3 + 6 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 Fe^{2+} + 3 H_2O$$
 (6)

Es stellt sich in diesem Zusammenhang jedoch die Frage, warum die Wellen periodisch erscheinen und wo sie ihren Ursprung haben. Um dieses Problem zu klären, muß der Teil der Eisenoberfläche betrachtet werden, der unmittelbar am permanent aktiven angrenzt. In diesem Gebiet liegt das Eisenpotential zunächst knapp unterhalb des theoretischen *Passivierungspotential*s E<sub>P</sub> und daher befindet sich dieser Bereich im aktiven Zustand. Bei der Auflösung des Eisenstabes führt aber zum einen die Verdrängung der Wasserstoff-Ionen durch die freiwerdenden Eisen-Ionen (5) und zum anderen der starke Verbrauch an Wasserstoff-Ionen durch die am aktiven Eisen wieder einsetzende Reduktion des Wasserstoffperoxids gemäß

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^{-}$$
(7)

$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$$
(8)

zur lokalen Erhöhung des pH-Wertes an der unmittelbaren Phasengrenze Eisen/ Elektrolyt. Daraus ergibt sich, daß das pH-abhängige *Passivierungspotential*   $E_P = +0.58 \text{ V} - 0.059 \text{ V} (\text{pH})$ 

absinkt, und zwar so weit, bis es das Eisenpotential in diesem Teil des Stabes erreicht und damit die Passivierungsreaktion

$$2 \operatorname{Fe} + 3 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow \gamma \operatorname{Fe}_2 O_3 + 6 \operatorname{H}^+ + 6 \operatorname{e}^-$$
(9)

hier thermodynamisch möglich wird. Die entstandene Oxidschicht verhindert nun alle bisherigen Umsätze (7-9), da sie für Moleküle und Ionen undurchlässig ist. Aufgrund dessen kann der pH-Gradient wieder ausgeglichen und die Deckschicht durch rückdiffundierende Wasserstoff-Ionen wieder aufgelöst werden:

 $\gamma - Fe_2O_3 + 6 H^+ \longrightarrow 2 Fe^{3+} + 3 H_2O$ (10)

Die Entfernung der Oxidschicht wird zudem durch einsetzende Lokalströme an der Grenze zum permanent aktiven Teil unterstützt.

Die periodische Aktivierung und Passivierung der Eisenoberfläche in diesem Bereich (*Eigenoszillationen*, vergl. 5.1) ist nun die Ursache der rhythmisch erscheinenden Aktivwellen, weil der Lokalstromfluß während des Passivierungsvorganges vorübergehend unterbrochen wird. Auf diese Weise wird der Eisenstab – wie bei der Reizung eines Axons – von vielen aufeinander folgenden Potentialwellen durchlaufen.

Die Verringerung der Wellen pro Zeiteinheit (Abb. 8.45), die auf die Veränderung des Elektrolyten mit zunehmender Versuchsdauer zurückgeführt werden kann, ist eine Parallele zum Verhalten der *phasischen Sinneszellen*, bei denen ebenfalls eine über einen längeren Zeitraum anhaltende Reizung zum Absinken der Impulsfrequenz der weitergeleiteten Aktionspotentiale führt.



Abb. 8.45: Abgeleitete Potentialwellen nach 10 min Versuchsdauer

## Die synaptische Erregungsleitung

Die Übertragung von Nervensignalen auf andere Zellen geschieht in Synapsen, die die Schnittstelle zwischen axonaler Endung und der postsynaptischen Zelle darstellen (vergl. 8.2.7). Erreicht ein Aktionspotential den synaptischen Spalt, wird ein Neurotransmitter an der präsynaptischen Membran freigesetzt, dessen Moleküle über den Spalt diffundieren und an der Membran der benachbarten Zelle ein Aktionspotential auslösen.

Der folgende Versuch beschreibt zwar kein vollständiges Modell der synaptischen Erregungsleitung, jedoch kann das Übertragungsprinzip im vorgestellten Modellsystem in anschaulicher Weise demonstriert werden.

Versuch 8.11: Ein Modellexperiment zur Informationsübertragung durch Neurotrans-

mitter

## Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne, Schmirgelpapier, Eisenstab (l: ca. 25 cm), Pipette, konz. Natriumchlorid-Lösung, Lösung I.

## Versuchsdurchführung:

Wie Vers. 8.1 mit folgenden Änderungen: Der Eisenstab wird so in das Versuchsgefäß gelegt, daß der Abstand zu einem Ende der Wanne ca. 5 cm beträgt. An dieser Gefäßwand läßt man nun einige Tropfen der Natriumchlorid-Lösung herunterlaufen.

## Beobachtung:

Nach ungefähr drei Minuten läuft plötzlich eine Aktivitätswelle ausgehend von dem Ende, an dem die Natriumchlorid-Lösung zugesetzt wurde, über den zuvor blanken Eisenstab. Die ersten Zentimeter des Eisenstabes verbleiben danach im aktiven Zustand, während die restliche Oberfläche periodisch von Potentialwellen durchlaufen wird.

#### Auswertung und Interpretation:

Die Aktivierung des Eisenstabes ist auf die Anwesenheit der Chlorid-Ionen zurückzuführen. Sobald sie in ausreichender Menge zum Stab diffundiert sind, führt ihre komplexierende Wirkung zum Abbau der Oxidschicht nach

 $\gamma - \operatorname{Fe}_2 O_3 + 4 \operatorname{Cl}^- + 11 \operatorname{H}_2 O \longrightarrow 2 \left[ \operatorname{Fe} \operatorname{Cl}_2(\operatorname{H}_2 O)_4 \right]^+ + 6 \operatorname{OH}^-$ (1)

Die Freilegung eines Teils der Oberfläche führt nun wiederum zur Lokalstromtätigkeit und somit zur Entstehung einer Aktivitätswelle.

Im Gegensatz zu den neurophysiologischen Abläufen an der Synapse, bei denen die Neurotransmitter durch ein Enzym nach kurzer Zeit gespalten werden, um eine Dauererregung zu verhindern (z.B. Acetylcholin durch Acetycholinesterase, vergl. 8.2.7), werden im Modellversuch die aktivierend wirkenden Chlorid-Ionen nicht abgebaut. Somit wird die vollständige Repassivierung des Eisens, wie z.B. nach kurzem Kontakt mit einer Zinkelektrode, durch die permanent Anwesenheit am Anfang des Stabes verhindert, so daß dieser Bereich kontinuierlich im aktiven Zustand verbleibt. Dieser Dauerreiz bewirkt die rhythmische Auslösung von Potentialwellen, die auch bei ständigem Kontakt des Eisenstabes mit einer Zinkelektrode erhalten und analog erklärt werden können (vergl. Vers. 8.10).

An den geeigneten Versuchsbedingungen zur Simulation der Wirkungsweise von Acetylcholinesterase durch Zugabe von Silber-Ionen wird z.Z. noch gearbeitet.

8. "Nerven wie Drahtseile" – Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten

# Zusammenfassung der Analogien

In der nachfolgenden Tabelle sind die zahlreichen Übereinstimmungen zwischen den Vorgängen am Axon und denen im Modellsystem noch einmal zusammengefaßt aufgeführt:

| Nervenzelle   | Modell  |
|---|---|
| Axonmembran   | Eisenoxidschicht auf der Oberfläche des Eisenstabes   |
| Axoninneres   | Elementares Eisen   |
| Extrazelluläre Gewebeflüssigkeit  | Schwefelsaure Wasserstoffperoxid-Lösung   |
| Ruhemembranpotential  | Potential des passiven Eisens   |
| Die Zellmembran der Nervenfaser ist im Ruhezustand für Natrium-Ionen nicht permeabel  | Undurchlässigkeit der Eisenoxidschicht für Ionen und<br>Moleküle  |
| Depolsarisation   | Elektronenzufuhr durch Kontakt mit einer Zinkelektrode  |
| Permeabilitätssteigerung der Zellmembran für Natrium-<br>Ionen bei Erregung   | Verletzung der Oxidschicht durch eine elektrische oder chemische Störung  |
| Aktionspotential  | Potentialänderung bei Aktivierung   |
| Erregung  | Aktivierung   |
| Geringe Potentialdifferenzen zwischen erregten und<br>nicht erregten Bereichen an der Zellmembran induzie-<br>ren Lokalströme, die zur Fortpflanzung eines Aktions-<br>potentials führen. | Weiterleitung einer Aktivitätszone durch Lokalströme,<br>die aufgrund geringer Potentialunterschiede an der<br>Grenze zwischen aktiver und passiver Eisenoberfläche<br>auftreten. |
| Nach einer Erregung erfolgt die Rückkehr in den Aus-<br>gangszustand (Repolarisation)   | Regenerierung der Oxidschicht nach eingetretender<br>Aktivierung durch die oxidierende Wirkung des Wasser-<br>stoffperoxids (Repassivierung)                                      |
| Refraktärzeit   | Keine Aktivierung frisch repassivierter Bereiche durch<br>Lokalströme   |
| Verfolgung der Erregungsleitung durch die extrazellulä-<br>re Ableitung   | Erfassung der Aktivitätswelle durch zwei außen in einem gewissen Abstand angelegten Ableitelektroden  |
| Sprunghafte (saltatorische) Erregungsausbreitung am<br>markhaltigen Nerven, verknüpft mit einer größeren<br>Leitungsgeschwindigkeit   | Sprunghafte Aktivierungsfortpflanzung am stückweise<br>isolierten Eisenstab; die Wanderungsgeschwindigkeit<br>steigt um das Vierfache an  |
| Axon wird bei einem Reiz von vielen aufeinander fol-<br>genden Potentialwellen durchlaufen  | Längerer Kontakt zur Zinkelektrode löst periodisch<br>Aktivwellen aus   |
| Reizschwelle  | Zur Aktivierung muß das Eisenpotential unter einen bestimmten Wert gesenkt werden   |
| Rheobase  | Die Aktivierungsstromstärke strebt bei langen "Reizen"<br>gegen einen Minimalwert   |

## 8.4.2 Raum-zeitliche Oszillationen am Kupfer

Im folgenden Versuch wird gezeigt, daß die Eigenoszillationen von Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung (vergl. Vers. 5.6) – analog denen von Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung – in einen raum-zeitlich oszillierenden Prozeß überführt werden können.

## Versuch 8.12: Die Aktivierungsausbreitung auf einem passiven Kupferstab

## Geräte und Chemikalien:

Kunststoff- oder Glaswanne (l: ca. 30 cm, h: ca. 5 cm), 100-mL-Meßzylinder, 10-mL-Kolbenpipette, Schmirgelpapier, Zinkelektrode, Wasserstoffperoxid-Lösung, w(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) = 35 %, Salzsäure, c(HCl) = 2,25 mol/L, Kupferstab rund (E-Cu: Werkstoffnummer: 2.0060; Reinheit: 99,9 %;  $\emptyset$  = 2 mm; l: ca. 30 cm).

## Versuchsdurchführung:

Der geschmirgelte Kupferstab wird in eine Kunststoffwanne gelegt, die einen Elektrolyten mit folgender Zusammensetzung enthält: 2 mL der Wasserstoffperoxid-Lösung und 50 mL der Salzsäure. Nach 2 bis 3 Minuten berührt man den Kupferstab an einem Ende kurz mit der Zinkelektrode.

## Beobachtung:

Nach dem Eintauchen des Kupferstabes in die salzsaure Wasserstoffperoxid-Lösung bildet sich auf Metalloberfläche eine dunkelrote Schicht. Die Berührung mit der Zinkelektrode führt zur Entstehung eines weißen Niederschlages auf dem Kupfer im Bereich der Kontaktstelle. Diese Niederschlagsbildung breitet sich nun wellenartig über die gesamte Länge des Kupferstabes aus. Danach bekommt die Kupferoberfläche wieder ein dunkelrotes Aussehen.

## Auswertung und Interpretation:

Zunächst wird das Kupferpotential durch die oxidierende Wirkung des Wasserstoffperoxids in einen Bereich gebracht, in dem die Bildung einer Kupfer(I)-oxidschicht auf der Metalloberfläche möglich wird (vergl. Vers. 5.6):

$$H_2O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 H_2O$$
(1)

$$2 \operatorname{Cu} + \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \longrightarrow \operatorname{Cu}_2 \operatorname{O} + 2 \operatorname{H}^+ + 2 \operatorname{e}^-$$
(2)

Dieser Oxidfilm ist als dunkelrote Schicht auf dem Kupferstab erkennbar.

Durch die Berührung mit der Zinkelektrode fließen aufgrund der Potentialdifferenz zwischen beiden Metalle Elektronen vom Zink zum Kupfer und bewirken die lokale Reduktion der Kupfer(I)-oxidschicht:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$$
 (3)

$$Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2Cu + H_2O$$
(4)

Der aktivierte Kupferbereich wirkt nun als Lokalanode für die noch passive Umgebung, die nun ebenfalls durch Lokalströme aktiviert wird:

aktiver Bereich: Cu 
$$\longrightarrow$$
 Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (5)

passiver Bereich:  $Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2Cu + H_2O$  (6)

Auf diese Weise pflanzt sich die Potentialwelle bis an das Ende des Kupferstabes fort. In einer Sekundärreaktion wird auf der aktivierten Kupferoberfläche weißes Kupfer(I)chlorid nach

$$Cu^{2+} + 2 Cl^{-} + Cu \longrightarrow 2 CuCl(s)$$
(7)

gebildet, das sich z.T. wieder auflöst:

 $\operatorname{CuCl} + \operatorname{Cl}^{-} \longrightarrow [\operatorname{CuCl}_2]^{-}$  (8)

Anschließend überzieht sich die Metalloberfläche wieder mit der Kupfer(I)-oxidschicht.

Die unter diesen Bedingungen ablaufenden Vorgänge am Kupfer sind den Prozessen bei der Aktivierung von Eisen in einer schwefelsauren Wasserstoffperoxid-Lösung sehr ähnlich und zeigen somit dieselben Analogien zu den neurophysiologischen Erscheinungen an realen Nervenfasern, so daß der Einsatz dieses Systems als Simulationsmodell der Erregungsleitung gleichfalls möglich erscheint.

Im folgenden sollen die Ergebnisse aus weiteren Untersuchungen in zusammengefaßter Form präsentiert werden:

Die Aktivierungsausbreitung kann ebenfalls durch Anlegen von zwei Silberelektroden abgeleitet werden (vergl. Vers. 8.6). Der biphasische Verlauf der Potentialdifferenz zwischen den Ableitelektroden ist in Abb. 8.46 dargestellt. Aus der Messung geht hervor, daß die Leitungsgeschwindigkeit mit ca. 0,55 cm/s deutlich niedriger als am Eisen ist.

Durch die stückweise Isolierung des Kupferstabes kann auch die saltatorische Erregungsleitung simuliert werden (vergl. Vers. 8.7). Die hierfür benötigte salzsaure Wasserstoffperoxid-Lösung ist wie in Vers. 8.12 zusammengesetzt. Abb. 8.47 zeigt die Ableitung der Potentialwelle. Mit ca. 2,6 cm/s liegt die Geschwindigkeit der diskontinuierlichen deutlich über der kontinuierlichen Aktivierungsausbreitung.



Ein permanenter Kontakt zur Zinkelektrode löst wie beim Eisen (vergl. Vers. 8.10) periodisch Potentialwellen aus. Die Ableitung durch eine Silberelektrode ergibt, daß die Wellen im Abstand von ca. 11 s aufeinander folgen (Abb. 8.48).



Abb. 8.48: Potentialwellen, die durch eine Silberelektrode von einem auf Elektronenzufuhr reagierendem passiven Kupferstab abgeleitet werden

Weitere Versuche mit diesem interessanten elektrochemischen System werden z.Z. durchgeführt.

# 9. Didaktische Reflexionen

Im folgenden sollen die wesentlichen Inhalte dieser Arbeit unter didaktischen Gesichtspunkten diskutiert werden.

Um ein Verständnis für die vorgestellten oszillierenden Reaktionen bzw. für das Modellsystem zur Erregungsleitung am Nerven entwickeln zu können, sind einige Kenntnisse auf dem Gebiet der *Korrosion*, insbesondere der *Passivität der Metalle*, nötig. Aus diesem Grunde soll zunächst diese Thematik didaktisch legitimiert werden. Danach sollen umfangreiche didaktische Überlegungen zum Thema *Strukturbildende Prozesse/Chaostheorie* und zum Einsatz des elektrochemischen *Nervenmodells* folgen.

## 9.1 Didaktische Überlegungen zum Thema Korrosion/Passivität der Metalle

### 9.1.1 Allgemeine Bemerkungen

Das Wort *Korrosion* kommt von dem lateinischen Wort "corrodere", was "zerfressen" oder "zernagen" bedeutet. Es beschreibt den im Alltag wohlbekannten Vorgang, bei dem ein Werkstoff unter meßbarer Veränderung seiner Eigenschaften mit der Umgebung reagiert. Korrosion tritt vornehmlich bei Metallen auf, betrifft prinzipiell auch alle anderen Werkstoffe, wie z.B. Beton und verschiedene Kunststoffe. Häufig werden bei nichtmetallischen Werkstoffen jedoch andere Begriffe für den Zerfallsprozeß, wie z.B. "Alterung" bei Kunststoffen, verwendet. Die resultierenden Korrosionsschäden haben inzwischen wirtschaftliche Konsequenzen von enormen Ausmaß erreicht. So haben Erhebungen gezeigt, daß ca. 4,2 % des Bruttosozialproduktes eines Industrielandes durch Korrosion verlorengehen. Damit belaufen sich die in der Bundesrepublik Deutschland durch Korrosionsschäden entstandenen Kosten z.B. im Jahr 1993 auf etwa 117,6 Mrd. DM. In dieser Summe sind sowohl die *direkten* als auch die *indirekten* Korrosionsverluste enthalten.

Direkte Verluste sind:

- Kosten für die Reparaturen von Stahlkonstruktionen, Rohren, Maschinen usw.;
- Aufwendungen für Korrosionsschutzmaßnahmen.

Indirekte Verluste sind:

 Kosten durch Betriebsstörungen (Produktionseinbußen, Verunreinigung von Produkten durch Korrosionsprodukte in Rohrleitungen, Beeinträchtigung der Leistungsfähigkeit von Anlagen usw.).

Aufgrund der großen Bedeutung ist die Behandlung des Themas *Korrosion* heute in den meisten Lehrplänen und Richtlinien im Rahmen der Elektrochemie vorgesehen. Aber auch wenn die Begriffe Korrosion und Korrosionsschutz in den RRL der Sek. I i.a. nicht explizit auftreten, werden die Phänomene vielfach in den für diese Schulstufe eingesetzten Schulbüchern aufgegriffen, mit Bildern illustriert und – auf entsprechendem Niveau – diskutiert.

Nach Durchsicht der gängigen Chemieschulbücher für die Sek. II stellt man jedoch fest, daß fast ausschließlich die Methoden des kathodischen Korrosionsschutzes berücksichtigt werden. Der anodische Korrosionsschutz und das faszinierende Phänomen der Passivität der Metalle werden nur oberflächlich behandelt, als Ausnahme ist lediglich das Eloxieren von Aluminium zu nennen.

# 9.1.2. Die geschichtlich-gesellschaftliche Dimension der Korrosion und des Korrosionsschutzes

Erste schriftliche Aufzeichnungen über Rost stammen von *Plato* (427-347 v. Chr.), der Rost als das Erdige definierte, das sich aus dem Metall ausscheide. Diese Ansicht wurde selbst 2000 Jahre später noch von *Georg Agricola* in seinem Buch *De natura fossilium* übernommen. Der Begriff *Korrosion* wurde erstmals 1667 in den Philosophical Transactions veröffentlicht [vgl. Fonds der Chemischen Industrie 1994].

Mit der Entwicklung der Metallurgie im Rahmen der industriellen Revolution standen Eisen und Stahl plötzlich in großen Mengen zur Verfügung und wurden vielfältig eingesetzt. Als Symbol dieser Epoche ist wohl der Pariser Eiffelturm, der zur Weltausstellung im Jahre 1889 erbaut wurde, zu nennen. Der Einsatz der neuen Werkstoffe schuf jedoch ein neues Problem: die Korrosion.

Bereits Ende des 18. Jahrhunderts erkannte man, daß es sich bei der Korrosion um einen chemischen Prozeß handelt. *Johann Wilhelm Ritter* hatte mit seiner im Jahre 1799 aufgestellten Theorie, nach der die bei galvanischen Zink/Kupfer-Elementen beobachtbare Elektrizitätserzeugung auf chemische Reaktionen zurückzuführen sei, nicht nur die

Grundlagen für die Elektrochemie allgemein, sondern auch die in Grundzügen richtige Deutung für Korrosionsvorgänge an Metallen gefunden. *Ritter* ging davon aus, daß das unedlere Metall in Lösung geht, wobei die "Elektrizität" zum edleren Metall wandert und dort Wasser "desoxidiert" wird, d.h. in Wasserstoff und Lauge

(heute:  $2 H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2 OH^-$ )

zerlegt wird.

Sir Humphry Davy hatte im Jahr 1824 die Korrosion kupferner Beschläge bei Seeschiffen als eine Art Sauerstoffkorrosion erkannt. Es ist besonders überraschend festzustellen, daß sich die Vorstellungen Davys nicht durchsetzten und erst gegen Ende der 50er Jahre dieses Jahrhunderts die Theorie der Sauerstoffkorrosion von dem englischen Elektrochemiker U. R. Evans "wiedererfunden" werden mußte. Danach ist bei Korrosionsreaktionen in neutralen Lösungen am edleren Metall die Reduktion gemäß

 $O_{2(aq)} \ + \ 2 \ H_2O \ + \ 4 \ e^{-} \ \longrightarrow \ 4 \ OH^{-}$ 

zu formulieren.

Humphry Davy gelang es auch, die Korrosion von Metallen zu unterdrücken. Er entwikkelte ein "...Verfahren, die chemische [korrosive] Wirkung der flüssigen Mittel wie z.B. der Salzlösungen, oder des lufthaltigen Seewassers, auf Kupfer durch Vereinigung desselben mit einem leichter oxydirbaren Metalle zu verhindern" [Davy 1825]. Davy hatte somit das gefunden, was wir heute Opferanoden nennen. Es handelt sich hierbei um eine äußerst wichtige Variante des kathodischen Korrosionsschutzes; inzwischen sind praktisch alle Schiffe aus Metall mit Opferanoden aus Aluminium oder Zink versehen. In diesem Falle lösen sich die unedlen Metalle nach

Me  $\longrightarrow$  Me<sup>n+</sup> + n e<sup>-</sup>

auf, während am edlerem Metall – hier dem Eisen des Schiffsrumpfes – der in Wasser gelöste Sauerstoff nach obiger Gleichung reduziert wird. Durch die Zufuhr von Elektronen wird das Potential des Eisens in negativere Bereiche verschoben.

Aber auch andere Wege des Korrosionsschutzes wurden beschritten: So entstand z.B. die Lackindustrie, und die Entwicklung rostfreier Stähle wurde vorangetrieben.

## 9.1.3 Zum Begründungszusammenhang

Die Behandlung der *Passivität der Metalle* und die daraus resultierenden weitreichenden Folgen anzusprechen, ist der aus meiner Sicht im Anschluß an einer Unterrichtseinheit "Korrosion" ein sinnvolle, sachlogische Zeitpunkt.

Die Gegenwartsbedeutung der Passivität ergibt sich nicht nur aus den angesprochenen wirtschaftlichen Aspekten, vielmehr können alltägliche Erfahrungen der Schüler mit in den Unterricht aufgenommen werden, z.B. das Phänomen nichtrostender verchromter Metallteile. Zunächst ist es das Ziel, den Widerspruch zwischen dem negativen Normalpotential des Chroms, das eine große Reaktivität vermuten läßt, und dem vielfältigen Einsatz des Metalls im Alltag herbeizuführen. Die Schüler sollen erkennen, daß es scheinbar völlig widersinnig ist, Gegenstände in aufwendigen Verfahren mit teurem Chrom zu überziehen. In einem problemorientierten Unterrichtsgang sollen die Schüler dann gegebenenfalls mit Hilfe eines "history lift's" Hypothesen zur Problemlösung entwickeln [Jansen 1992].

Durch das Kennenlernen eines in der naturwissenschaftlichen Forschung gängigen Verfahrens zur systematischen Untersuchung des Verhaltens passivierbarer Metalle bei anodischer Polarisation soll neben einem tieferen Verständnis über das Wesen der Passivität Einblicke in moderne Methoden der naturwissenschaftlichen Erkenntnisgewinnung gegeben werden. Mit dem Erwerb wesentlicher Strukturen und Methoden der Naturwissenschaften werden gleichzeitig die Grundzüge wissenschaftspropädeutischen Arbeitens vermittelt.

Ein weiteres schülerrelevantes Argument zur Behandlung der Passivität der Metalle ist die wesentliche Vertiefung zurückliegender Unterrichtsinhalte. So begleiten die *Redoxreihe der Metalle*, die *Fällungs- und Verdrängungsreihe der Metalle* und die *Spannungsreihe der Metalle* die Schüler als Ordnungsprinzipien vom Anfangsunterricht bis zur Oberstufe. Dabei fällt auf, daß z.B. Eisen und Aluminium zur Einführung der Redoxreihe (Thermit-Versuch) gerne eingesetzt werden, allerdings wird bereits bei der Erarbeitung der Fällungs- und Verdrängungsreihe auf das Aluminium verzichtet. Später werden dann bei der experimentellen Aufstellung der Spannungsreihe nur noch ganz bestimmte Metalle wie z.B. Zink, Kupfer, Blei und Silber verwendet. Der Grund dafür, daß andere Metalle, darunter die "Allerweltsmetalle" wie Chrom, Aluminium und Nikkel, nicht auftreten, ist sehr einfach: Die im Experiment gewonnenen Ergebnisse stimmen nicht mit den in der Literatur tabellierten Potentialwerten überein. Erst im nachhinein erscheinen diese Metalle, nun versehen mit einem Potential (aus der Literatur), in den Schulbüchern. Die genannten Reihen, die eigentlich dazu dienen sollen, die Reaktivität von Metallen (bzw. im allgemeinen die Triebkraft von Redoxreaktionen) abzuschätzen, vermitteln somit ein falsches Bild vom tatsächlichen Verhalten. Durch die Behandlung der Passivität der Metalle im Unterricht werden diese Mängel ausgeglichen und gleichzeitig regt sie zur kritischen Reflexion des Gelernten an.

## 9.2 Didaktische Überlegungen zum Thema Strukturbildende Prozesse /Chaostheorie

## 9.2.1 Die fachliche Bedeutung des Themas

Oszillierende Reaktionen haben seit jüngerer Zeit einen hohen Stellenwert in der naturwissenschaftlichen Forschung. So hat man erkannt, daß periodischen Vorgängen für alle Lebewesen eine überragende Bedeutung zukommt. Es wird z.B. vermutet, daß die "innere Uhr", d.h. die Orientierung der Lebenwesen in der Zeit, auf eine periodische Reaktion im Bereich der enzymatischen Vorgänge zurückzuführen ist. Weitere Beispiele für biochemische Prozesse, in denen Oszillationen gefunden wurden, sind die Dunkelreaktion der Fotosynthese, die Glykolyse, die Proteinbiosynthese, der Fettstoffwechsel, Zellund Kernteilungsabläufe und die Nervenleitung. Ein mit der Thematik der oszillierenden Reaktionen eng verknüpftes Wissenschaftsgebiet ist die noch junge Chaosforschung. Sie stieß zunächst - wie viele neue Theorien - auf Ablehnung. Inzwischen hat sich jedoch eine grundlegende Einstellungsänderung vollzogen: Chaotisches Verhalten wird in allen Bereichen der Naturwissenschaft entdeckt und untersucht. Einige Beispiele sind die Sonnenfleckenaktivität, Tier- und Pflanzenpopulationen, das Klima, Rhythmik der Herztätigkeit und thermische Konvektion.

Die Wirkung der Chaostheorie auf die zukünftige Entwicklung der Naturwissenschaften wird unterschiedlich bewertet. Nicht wenige Wissenschaftler sehen in dieser neuen Theorie einen Paradigmenwechsel im Sinne *Kuhns* [Kuhn 1976/Gleick 1988/Haken 1988]. Auf der anderen Seite gibt es eine Vielzahl von anerkannten Wissenschaftlern, die der Chaostheorie skeptisch gegenüber stehen oder sie zumindest weniger euphorisch beurteilen [Steffen 1994/Kanitschneider 1994].

An dieser Stelle soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Chaostheorie häufig als Pseudoerklärung mißbraucht wird, z.B. bei unerwarteten Entwicklungen in Währungssystemen, beim Zusammenbruch politischer Systeme, bei Börsencrashs usw. [vergl. DER SPIEGEL 1993]. Ich stimme mit *Steffen* überein, der in solchen Inanspruchnahmen der Chaostheorie vielmehr *"eine Kapitulation statt einer Analyse"* sieht [Steffen 1994]. In diesem Zusammenhang muß ein kritischer und reflektierter Umgang mit dem Begriff "Chaos" gefordert werden.

## 9.2.2 Die gegenwärtige Situation in der Physik und Mathematik

Die Fachdidaktik der Physik hat auf diese Entwicklung bereits reagiert und zahlreiche erfolgversprechende Vorschläge gemacht, chaotische Systeme in der Schule zu behandeln. Außerdem wurden viele geeignete Demonstrationsexperimente entwickelt, wie z.B. "der chaotisch tropfende Wasserhahn", das Pohlsche Rad, das Lorenzsche Wasserrad, das Magnetpendel und die Chaosschüssel. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Arbeiten von *Schlichting* und *Backhaus* [Schlichting; Backhaus 1990/1992/Schlichting 1992] sowie von *Brandenburg* [Brandenburg 1994] zu nennen. Mit Hilfe von Lernprozeßstudien ist von *Duit, Komorek* und *Wilbers* [Duit; Komorek; Wilbers 1997] untersucht worden, inwieweit Schüler ausgewählte Grundeinsichten der Chaostheorie am Ende der Sekundarstufe I verstehen können. Es hat sich gezeigt, daß bestimmte Aspekte, wie z.B. die eingeschränkte Vorhersagbarkeit chaotischer Systeme, schon in dieser Klassenstufe vermittelbar sind.

*Martienssen et al.* erarbeiteten eine entsprechende Unterrichtseinheit für den Physikunterricht der Oberstufe, an der die Schülern ihrer Einschätzung nach mit großem Interesse teilgenommen und in deren Verlauf die Schüler eine überdurchnittliche Eigeninitiative entwickelt haben [Krüger; Siemsen; Reif; Martienssen 1996].

Die didaktischen Bemühungen tragen bereits erste Früchte: So findet man in den neuen Physiklehrbüchern für die Sekundarstufe II häufig eine Einführung in zentrale Grundideen der Chaostheorie.

In der Mathematik ist die didaktische Diskussion zum heutigen Zeitpunkt viel weiter fortgeschritten als in der Chemie. Dies mag daran liegen, daß die Integration chaostheoretischer Phänomene im Mathematikunterricht den positiven Nebeneffekt der Behandlung vieler weiterer zentraler Unterrichtsinhalte impliziert, die in ihrer Bedeutung unumstritten sind. Im Gegensatz zur Chemie ist hier eine spiralcurriculare Behandlung chaostheoretischer Inhalte möglich. So schlägt *Kind* vor, die Schüler der Sekundarstufe I Chaos als Phänomen entdecken zu lassen. Dies kann durch iteratives Lösen quadratischer Gleichungen, die keine Lösung haben oder durch Parametervariation beim logistischen Wachstum geschehen. In der Sekundarstufe II sollte dann die Exploration chaotischer Phänomene an einem Beispiel erfolgen. Die Tab. 9.1 zeigt Auszüge des von *Kind* erarbeiteten Rahmenkonzeptes [Kind 1997].

| Klasse | Algebra/Analysis  | Modellbildung                             | Geometrie                                 |
|--------|---|---|---|
| 8      | Intervallhalbierung   |   |   |
| 9      | Heron-Verfahren   |   | <ul> <li>Iteration zentrischer</li> </ul> |
|        | <ul> <li>Iteratives Lösen quadratischer Gleichun</li> </ul> |   | Streckungen und Dreh-                     |
|        | gen   |   | streckungen                               |
| 10     | <ul> <li>Iteratives Lösen von Gleichungen:</li> </ul>       | <ul> <li>Wachstumsmodelle</li> </ul>      | Fraktale:                                 |
|        | O Spinnwebdiagramm  | (Differenzengleichun-                     | O von Koch-Kurve                          |
|        | O Fixpunkt  | gen)                                      | O Cantor-Menge                            |
|        |   | O konstant, exponen-                      | O Sierpinski-Dreieck                      |
|        |   | tiell, logistisch                         | <ul> <li>Selbstähnlichkeit</li> </ul>     |
|        |   | O Phasendiagramm                          |   |
| 11     | Langzeitverhalten iterativ definierter Fol-                 |   | <ul> <li>Länge von Fraktalen</li> </ul>   |
|        | gen   |   |   |
|        | <ul> <li>Fixpunktsatz</li> </ul>                            |   |   |
|        | <ul> <li>Parametersensitivität</li> </ul>                   |   |   |
| 12/    | Feigenbaum-Diagramm   | <ul> <li>Systeme von Differen-</li> </ul> | Konstruktion von Fraktalen                |
| 13     | Begriff Chaos   | zengleichungen                            | durch Iteration mehrerer                  |
|        | <ul> <li>Schwache / starke Kausalität</li> </ul>            |   | affiner Abbildungen                       |
|        | <ul> <li>Zufall - Determinismus</li> </ul>                  |   |   |

Tab. 9.1: Rahmenkonzept zur Integration chaostheoretischer Inhalte in den Mathema-tikunterricht nach Kind

# 9.2.3 Warum sollten Selbstorganisationsprozesse Einzug in die Schule finden? Gibt es neue Erkenntnisse, Denkweisen und Methoden?

Seit Jahren werden die naturwissenschaftlichen Fächer in der Oberstufe der Gymnasien stark abgewählt. Hinzu kommt, daß auch die Studienanfängerzahlen seit etwa 1990 in den Natur- und Ingenieurwissenschaften trotz steigender Gesamtimmatrikulationen fallen. Die Gründe hierfür sind vielfältig: Sie reichen von zunehmender Technikfeindlichkeit in unserer Gesellschaft bis zur Art der Präsentation der Naturwissenschaften im Unterricht. Ich schließe mich *Kern* an, der als weiteren Grund mangelnder Attraktivität

der Naturwissenschaften darin sieht, daß die Unterrichtsinhalte zu wenig den aktuellen Einsichten der Wissenschaft Rechnung tragen [Kern 1996]. Ein Beispiel ist die Chaosforschung, deren Ergebnisse in den Medien diskutiert werden, selten aber in der Schule. Natürlich sollte nicht jeder Trend oder jede Mode in der Schule berücksichtigt werden, jedoch müssen entscheidende Veränderungen in den Naturwissenschaften wie eben die Chaostheorie, die schon jetzt in vielen Bereichen das Denken prägt, kontinuierlich in den schulischen Bildungsprozeß integriert werden.

In der Behandlung von Selbstorganisationsphänomenen im Unterricht liegt m.E. die Möglichkeit, Schüler nahe an Grenzen der derzeitigen naturwissenschaftlichen Forschung heranzuführen. Mit der Chaostheorie, die sich noch mitten in ihrer Entwicklung befindet, besteht die Möglichkeit, "live" die Entstehungsgeschichte eines neuen Wissenschaftszweiges mitzuerleben. Die Schüler erkennen, daß die Naturwissenschaft kein "fertiges" Wissensgebäude ist, sondern sich stets weiterentwickelt, was nicht nur den Unterricht beleben, sondern auch motivierend auf Schüler wie Lehrer wirken könnte. In gewissen Grenzen können die Schüler selbst zum "Pionier" werden.

Wenisch und Hermann schlagen vor, oszillierende chemische Reaktionen, wie z.B. die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, bereits in der Sekundarstufe I in den Unterricht aufzunehmen [Wenisch; Herrmann 1990], allerdings ohne auf den genauen Chemismus dieser Reaktionen einzugehen. Statt dessen soll mit Hilfe dieser Phänomene die Motivation erhöht und die Beobachtungsfähigkeit sowie die exakte Protokollierung geschult werden. Der Nachteil einer solchen Vorgehensweise liegt darin, daß die Schüler die Chemie als eine Welt der Farben und Wunder mißverstehen könnten, was im übrigen schon von den Autoren selbst zu Bedenken gegeben wird.

Derartige Unterrichtsinhalte im Fach Chemie können m.E. ausschließlich in den Oberstufenunterricht integriert werden. Dabei sollte zunächst mit möglichst einfachen Experimenten versucht werden, die Grundbedingungen für das Auftreten zeitlicher oder räumlicher Strukturen herauszuarbeiten, nämlich

- $\Rightarrow$  die Offenheit des Systems;
- $\Rightarrow$  die Gleichgewichtsferne;
- $\Rightarrow$  die Existenz eines nichtlinearen Teilschritts (Rückkopplungsprinzip);
- $\Rightarrow$  die Bistabilität.

Hierfür sind im Rahmen dieser Arbeit geeignete Experimente entwickelt worden. Insbesondere sind die Eigenoszillationen am Eisen zu nennen, für deren Interpretation nur wenige Teilgleichungen benötigt werden. Der Einstieg kann durch das historische Zitat *Herschels* (vergl. Kap. 2) erfolgen oder man läßt die Schüler selbst bei der Aufnahme einer Strom-Potential-Kurve von Eisen in Schwefelsäure (vergl. Kap. 2) durch Wahl geeigneter Versuchsparameter Oszillationen "entdecken". Die Behandlung dieser Thematik im Anschluß an eine Unterrichtseinheit zur Passivität der Metalle erscheint somit ein sachlogischer Zeitpunkt zu sein.

Ein einfacher Versuch, um die wesentlichen Eigenschaften chaotischer Systeme aufzuzeigen, ist die anodische Belastung von Nickel in Schwefelsäure. Mit diesen Experimenten werden dem Schüler Phänomene geboten, die den Chemieunterricht interessant machen und deren Behandlung entdeckendes Lernen, wie systematisches Probieren, Vermuten, Zusammenhänge bilden etc., herausfordert.

Dabei sollte die Erarbeitung der Erkenntnisse im Vordergrund stehen, die das eigentlich Bedeutende an der Chaostheorie ausmachen:

- $\Rightarrow$  chaotisches Verhalten ist determiniert;
- $\Rightarrow$  Unvorhersagbarkeit trotz Determinismus;
- ⇒ die minimale Änderung von Parametern kann einen qualitativ unterschiedlichen Systemverlauf zur Folge haben (Parametersensitivität);
- $\Rightarrow$  der Übergang von der Ordnung in das Chaos erfolgt über Periodenverdopplung;
- $\Rightarrow$  für chaotische Systeme gilt die schwache Kausalität.

Voraussetzung für eine solche Unterrichtseinheit ist (zumindest) fächerverbindendes Arbeiten mit der Mathematik. So sollten möglichst zeitgleich die Grundideen nichtlinearer Dynamik, z.B. anhand der logistischen Funktion, eingeführt werden. Entsprechende Unterrichtseinheiten sind bereits ausgearbeitet und mit großem Erfolg durchgeführt worden [Kind 1997/Reinartz 1996].

Am Ende einer Unterrichtsreihe zur Chaostheorie sollte unbedingt ein Transfer des Erlernten auf andere nichtlineare Dynamiken erfolgen. In Diskussionen sollte deutlich werden, daß die Sensitivität auch eine Eigenschaft global bedeutender Systeme, wie z.B. von Öko- und Klimasystemen, ist. Diese können ebenfalls äußerst empfindlich auf menschliche Eingriffe reagieren, u.U. mit katastrophalen Folgen. Das Thema weist somit neben der großen fachlichen Bedeutung eine hohe Gesellschaftsrelevanz auf. In diesem Zusammenhang bietet die Auseinandersetzung mit der Nichtlinearität unserer Welt die Möglichkeit, das vertikal-systematische mit dem horizontal-explorativem Lernen zu vernetzen, was gleichzeitig eine Erziehung zum kreativen Denken und insbesondere zur globalen Verantwortung bedeutet.

# 9.3 Didaktische Überlegungen zum Einsatz des Modellsystems zur Erregungsleitung

Im Rahmen dieser Arbeit werden Modellexperimente zur Erregungsleitung am Nerven vorgestellt. Bevor dieses Modellsystem konkret diskutiert wird, soll zunächst auf den Inhalt der Begriffe "Modell" und "Modellexperiment" eingegangen werden.

# 9.3.1 Was ist ein Modell?

Nach *K. Steinbuch* besteht folgender Zusammenhang zwischen Modell und Original [Steinbuch 1977]:

"Modelle unterscheiden sich in irgendwelchen Merkmalen von ihren Originalen – sonst wären sie nicht deren **Modelle**, aber sie haben auch manches mit ihnen gemeinsam – sonst wären sie nicht **deren** Modelle."

Als grundsätzliches Kennzeichen von Modellen ist ihre Beschränkung auf die wesentlichen Eigenschaften des Originals zu nennen (und zu fordern), d.h. ein Modell ist ein vereinfachender Repräsentant der Realität. Ein Modell ist daher niemals eine Kopie des modellierten Objekts. Die Komprimierung der Merkmale ist um so bedeutsamer, je umfangreicher das über eine bestimmte Thematik vorliegende Tatsachenmaterial ist. Die Reduktion von Sachbereichen zu einem Modell kann durch Beschränkung auf das Qualitative, Elementarisierung, Partikularisierung oder Reduktion auf das Prinzipielle erfolgen.

In der Chemie werden Modelle häufig dazu eingesetzt, um Erkenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auf atomarer Ebene zu gewinnen bzw. um die submikroskopische Struktur zu veranschaulichen und erfahrbar zu machen, da hier Originalbetrachtungen in der Regel nicht möglich sind.

Die Angabe einer einheitlichen, allgemein akzeptablen Definition des Modellbegriffs erscheint schwierig. Es lassen sich jedoch folgende zentrale Aussagen zum Modellbegriff machen [Banse 1973]:

"Ein Modell ist ein ideller oder materieller Repräsentant eines Systems bezüglich bestimmter Eigenschaften, mit Hilfe dessen (infolge der festgestellten Ähnlichkeitsbeziehungen zwischen Modell und Original) neue Informationen über das Original erhalten werden können, die Wahrscheinlichkeitscharakter tragen."

Nach *Steinbuch* bestehen die in Abb. 9.1 dargestellt Zusammenhänge zwischen Original, Denkmodell und Anschauungsmodell.



Abb. 9.1: Zusammenhänge zwischen Original, Denkmodell und Anschauungsmodell [Steinbuch 1977]

Demzufolge behilft sich das bezüglich seines Fassungsvermögens unzureichende Bewußtsein durch Abbildung von Teilbereichen der Wirklichkeit in Denkmodellen die komplexe Welt wenigstens partiell zu erfassen. Das abstrakte Denkmodell kann dann durch Anfertigung eines konkreten, realen Modells zwecks Veranschaulichung in die Realität zurückprojiziert werden. Während Denkmodelle nur diejenigen Eigenschaften abbilden, die als wesentlich erscheinen, ist die Umsetzung in ein Anschauungsmodell stets davon gekennzeichnet, daß zu den wesentlichen immer auch unwesentliche Eigenschaften, das sog. Beiwerk, hinzukommen.

# 9.3.2 Klassifikation von Modellen

Komplexe reale Sachverhalte können also entweder *ideell* in Form eines *Denkmodells* oder *konkret* durch Konstruktion eines *Anschauungsmodells* abgebildet werden. Im Gegensatz zu den für die chemiedidaktische Betrachtungsweise wenig hilfreichen wissenschaftstheoretischen Ordnungsversuchen für die Vielzahl von verschiedenen Modellen [Essen 1971], wird in Abb. 3.2 eine vereinfachte Klassifikation vorgeschlagen:



Abb. 9.2: Klassifikation von Modellen

Der Doppelpfeil in Abb. 9.2 soll andeuten, daß materielle stets mit ideellen Modellen verbunden sind. Einige Beispiele für die verschiedenen Typen von Modellen sind in Tab. 9.2 gegeben.

| Räumlich ähnliche<br>Modelle | ein- bis dreidimensionale Nachbildungen (Fotos; Zeichnungen; Hochofenmo-<br>dell); Modelle von Kristallgittern; räumliche Modelle von Molekülen |              |                |           |            |
|------------------------------|---|--------------|----------------|-----------|------------|
| Funktional ähnliche          | NaCl als Modellsubstanz für Ionenverbindungen; Modellversuche im Labor-   |              |                |           |            |
| Modelle                      | maßstab zu großtechnischen Prozessen  |              |                |           |            |
| Ikonische Modelle            | Diagramme, die Aktivierungsenergie als "Berg"; Orbitale als "Elektronenwol-   |              |                |           |            |
|                              | ken"  |              |                |           |            |
| Mathematisch-logisch         | mathematische   | Gleichungen; | Summenformeln; | chemische | Reaktions- |
| ähnliche Modelle             | gleichungen   | _            |                |           |            |

## Tab. 9.2: Beispiele für Modelle

Häufig liegen vermischte Modelltypen vor, wie z.B. Strukturformeln, die als mathematisch-logische und räumlich ähnliche Modelle einzustufen sind. Modell und Original weisen i.a. eine – durch Analogie oder Homologie gegebene – formulierbare Ähnlichkeit bzgl. Funktion, Verhalten, Zustand u.s.w. auf. Für Homologiemodelle sind qualitative Gemeinsamkeiten charakteristisch, wie z.B. die Simulation des Crackprozesses mit Strukturmodellen. Bei Analogiemodellen werden demgegenüber Übereinstimmungen aus ganz unterschiedlichen Bereichen hervorgehoben, wie z.B. das Schlüssel-Schloß-Prinzip als Enzym-Substrat-Modell.

## 9.3.3 Funktion von Modellen und ihre Bedeutung für den Chemieunterricht

Der Einsatz von Modellen, Modellvorstellungen und Modellexperimenten zum besseren Verständnis naturwissenschaftlicher Zusammenhänge ist in der Schule zweifellos unentbehrlich. So können Modelle als Abbilder sowohl ideeller wie auch gegenständlicher Realität zur Illustration bereits bekannter oder zum Erkunden noch unbekannter Fakten, Gesetze und Theorien dienen (Demonstrationsfunktion und Erkenntnisgewinnung). Im Prozeß der Gewinnung neuer Erkenntnisse können Modelle und Modellexperimente sehr vielfältig eingesetzt werden, z.B. bei der Problemfindung und -lösung, der Hypothesenbildung oder beim Prognostizieren (heuristische Funktion). Ferner bietet die modellhafte Abbildung von Erkenntnissen die Möglichkeit zur kognitiven Übermittlung Sachverhalte (Erkenntnisvermittlung, eigentlich komplexer denkökonomische Funktion), wobei diese Funktion stets mit der Erkenntnisgewinnung einer bestimmten Personengruppe, z.B. der Schüler im Unterricht, verknüpft ist. Somit haben Modelle sowohl im Chemieunterricht als auch in der Fachwissenschaft prinzipiell die gleichen Aufgaben, wenn auch mit unterschiedlicher Gewichtung.

Damit Modelle diesen Funktionen genügen können, müssen sie die folgenden Anforderungen erfüllen [Dietrich 1979; Stachowiak 1980]:

- Modell und Original müssen sich in den wesentlichen Eigenschaften entsprechen.
   Das Modell ist somit dem Original in den Hauptmerkmalen ähnlich (*Entsprechung* und *Ähnlichkeit*).
- Das Modell soll eine Vereinfachung des Realsystems sein, jedoch sollen die bedeutenden Eigenschaften stets treffend abgebildet werden (*Einfachheit* und *Adäquatheit*).
- Das Modell soll so präzise sein, daß unter bestimmten Bedingungen Voraussagen über das Realsystem möglich sind (*Exaktheit* und *Fruchtbarkeit*)

## 9.3.4 Didaktische Legitimation und Einsatzmöglichkeiten des neuen Modellsystems

Bei den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten elektrochemischen Experimenten zur Simulation der Erregungsleitung am Nerven handelt es sich demnach um ein *Funktionsmodell*, dessen Gemeinsamkeiten zum Original im wesentlichen durch *Analogien* gegeben sind.

# Didaktische Legitimation und Bemerkungen zur gegenwärtigen Situation in der Biologie

In Organismen erfolgt die Informationsleitung und -verarbeitung auf drei Ebenen:

- langfristig (über Generationen) durch RNA/DNA
- mittelfristig durch Hormone
- kurzfristig durch neuronale Strukturen

Durch die Nervenbahnen werden in unserem Körper die verschiedenartigsten Meldungen weitergeleitet: So wären Sehen und Hören selbst bei intakten Sinnesorganen ohne die Existenz der Nervenfasern, die die Signale in das Gehirn übertragen, unmöglich. Auch die Empfindungen der Temperatur, der Gleichgewichtslage, des Schmerzes usw. werden uns durch nervöse Signale übermittelt. Die Informationen fließen auf Nervenbahnen jedoch nicht nur von außen nach innen, sondern die Meldungen in der Gegenrichtung werden auch zum großen Teil auf diese Weise übertragen. Eine Körperbewegung kommt z.B. nur dann zustande, wenn entsprechende Impulse auf den Nervenfasern vom Gehirn oder Rücken- bzw. Bauchmark zu den Muskeln geleitet werden. Interessanterweise nimmt das Bewußtsein viele der nervösen Signale gar nicht wahr. Ein Beispiel dafür ist der Regelmechanismus, der das Zusammenspiel zwischen Blutdruck und Wandspannungen aller Blutgefäße steuert.

Letztlich liegt in der Organisation seines Nervensystems die enorme geistige und kulturelle Entwicklung des Menschen begründet. Nach *Eschenhagen* et al. ist somit die Kenntnis der Sinnes- und Nervenfunktion für das Selbst- und Weltverständnis der Schüler von erheblicher Wichtigkeit [Eschenhagen; Kattmann; Rodi 1996].

Aufgrund der großen Bedeutung der Neurophysiologie ist in den meisten Bundesländern die Behandlung dieser Thematik Bestandteil des Biologieunterrichts in der Oberstufe, teilweise schon in der 10. Klasse. Im Vordergrund stehen dabei die Anatomie und die Elektrophysiologie der Neurone. Während für die Anatomie der Neurone vereinzelt Experimente existieren, z.B. Anfärben von Motoneuronen in Rückenmarksausstrichen, erfordert die experimentelle Erarbeitung der elektrophysiologischen Vorgänge an erregbaren Membranen jedoch einen hohen zeitlichen und apparativen Aufwand, z.B. den Einsatz von Mikroelektroden, Oszillographen, Verstärkern und präzisen mechanischen Steuergeräten (sog. Mikromanipulatoren) und wird daher in der Schule oft vermieden. Außer dem technischen Aufwand scheuen viele Lehrer das Aufschneiden und Präparieren eines lebenden Tieres.

Das nach m. E. noch geeignetste Realsystem, das Einblicke in die Prozesse der Erregungsleitung auf experimentellem Wege vermittelt, sind die von H. G. Heinzel und D. Aulich vorgeschlagenen Regenwurmversuche [Heinzel 1990/Aulich 1993/1995]. Bei diesen Versuchen liegt ein Regenwurm in einer länglichen Vertiefung eines Aluminiumblocks auf Stecknadeln, die eine Art Gitterrost bilden. Sobald sich der Regenwurm in der Einbuchtung befindet, wird diese mit einem durchsichtigen Plastiklineal abgedeckt. Die elektrische Reizung wird entweder durch einen Reizgenerator am betäubten oder mit einer Reizborste am unbetäubten Tier vorgenommen. Die Registrierung der Erregungswelle erfolgt mit Hilfe der extrazellulären Ableitung, indem die Ableitelektroden an die Außenseite des Wurms angelegt werden. Die Untersuchungen am Regenwurm sind somit eine sinnvolle Alternative zur klassischen Präparation eines Frosches, da das Versuchsobjekt unversehrt bleibt. Bei diesen Versuchen ist jedoch auch der bereits angesprochene hohe experimentelle Aufwand zu leisten. So sind die bioelektrischen Signale mit 0,1 mV an der Hautoberfläche des Regenwurms bei Auslösung eines Aktionspotentials zu schwach, um sie direkt aufzeichnen zu können. Neben dem Reizgenerator wird also zusätzlich noch ein geeigneter Verstärker benötigt. Zudem läßt die sehr schnelle Fortpflanzung der Erregungswelle keine direkte Beobachtung zu, sondern die aufgenommenen Daten müssen nach dem Versuch erst ausgewertet werden, um den Verlauf eines Aktionspotentials nachvollziehen zu können.

Aufgrund der geschilderten Probleme bei den Untersuchungen an realen Nervenfasern ist man in der chemie- und insbesondere in der biologiedidaktischen Forschung seit jeher um eine geeignete modellhafte Darstellung der elektrophysiologischen Abläufe bemüht. Die in der didaktischen Literatur vorgeschlagenen Modelle lassen sich in drei Gruppen einteilen (vergl. Kap. 8.3):

242

# 1. Elektronische Modelle

Diese Modelle lassen zwar Ein- und Ausgangsgrößen erkennen, jedoch wird deren jeweilige Verarbeitung im Neuron den Schülern nicht veranschaulicht ("black box"-Prinzip, [Bauer 1987]). Darüber hinaus erfordert die Konstruktion enorme elektrotechnische Fähigkeiten (z.B. Herstellung von Platinen usw.) und einen hohen Zeitaufwand.

## 2. Mechanische Modelle

Mechanische Modelle zeichnen sich vor allem durch ihre für den Schüler durchschaubare Konstruktion aus. Ein entscheidender Nachteil ist das hohe Abstraktionsvermögen, das sie erfordern.

Ferner ist bei diesen und den elektronischen Modellexperimenten zu bemängeln, daß sowohl aufgrund der geringen strukturellen Ähnlichkeit zwischen Modell und Original als auch wegen der völlig unterschiedlichen Fortpflanzungsmechanismen die Gemeinsamkeiten auf wenige Grundtatsachen beschränkt bleiben. Ein weiterer Nachteil einiger dieser Modelle liegt darin, daß die Veränderung des Grundzustandes im Unterschied zur Erregung einer Nervenfaser nicht selbsttätig umkehrbar ist.

## 3. Elektrochemische Modelle

Bei diesen Modellen macht man sich die Eigenschaft des Eisens zunutze, sich in sauren Lösungen unter bestimmten Umständen mit einer schützenden Oxidschicht zu umgeben. Die Erregungsfortleitung am Nerven wird dann durch den Reaktivierungsvorgang auf der passiven Eisenelektrode simuliert. Die bisher hierzu entwickelten Experimente sind jedoch nur schwer reproduzierbar.

Es ist m. E. nach ein unbefriedigender Zustand, daß durch des Fehlen geeigneter Modellversuche die wichtige Thematik der neurophysiologischen Prozesse bei der Informationsübertragung durch das Nervensystem – sofern keine entsprechende elektrophysiologische Meßeinheit an der Schule existiert – experimentell nur mit viel Mühe behandelt werden kann.

# Was kann das neue Modellsystem leisten? - Einsatzmöglichkeiten und Nutzen

Mit Hilfe des vorgestellten Modellsystem ist es möglich, wichtige neurophysiologische Vorgänge zu verdeutlichen. So kann die marklose, die saltatorische und sogar die durch Neurotransmitter induzierte Erregungsleitung in anschaulicher und beeindruckender Weise dargestellt werden. Außerdem ist die Methode der *extrazellulären Ableitung* auf dieses System anwendbar. Die wichtigsten der zahlreichen strukturellen, phänomenologischen und mechanistischen Analogien bzw. Homologien sind noch einmal in Tab. 9.3 aufgeführt (siehe auch Kap. 8).

| Nervenzelle  | Modell   |
|--|--|
| Zellmembran der Nervenfaser ist im Ruhe-<br>zustand für Na <sup>+</sup> -Ionen nicht permeabel   | Undurchlässigkeit der Eisenoxidschicht für Io-<br>nen und Moleküle   |
| Aktionspotential   | Potentialänderung bei Aktivierung  |
| Geringe Potentialdifferenzen zwischen er-<br>regten und nicht erregten Bereichen an der<br>Zellmembran induzieren Lokalströme, die<br>zur Fortpflanzung eines Aktions-potentials<br>führen | Weiterleitung einer Aktivitätszone durch Lokal-<br>ströme, die aufgrund geringer Potential-<br>unterschiede an der Grenze zwischen aktiver<br>und passiver Eisenoberfläche auftreten |
| Repolarisation   | Repassivierung   |
| Sprunghafte (saltatorische) Erregungsaus-<br>breitung am markhaltigen Nerven, verknüpft<br>mit einer größeren Leitungsgeschwindigkeit  | Sprunghafte Aktivierungsfortpflanzung am stückweise isolierten Eisenstab; die Wan-<br>derungsgeschwindigkeit steigt um das Vier-<br>fache an   |
| Axon wird bei einem Reiz von vielen auf-<br>einander folgenden Potentialwellen durch-<br>laufen  | Längerer Kontakt zur Zinkelektrode löst peri-<br>odisch Aktivitätswellen aus   |

## Tab. 9.3: Gemeinsamkeiten von Neuron und Modellsystem

Aufgrund der bereits diskutierten großen Bedeutung der Erregungsleitung für die Steuerung großer Teile des Organismus sehe ich in der Behandlung dieser Thematik nicht nur die Wissenschafts-, sondern auch die Schülerrelevanz sowie den Aspekt der Gesellschaftsrelevanz als elementare Curriculumdeterminanten nach *Tyler* [Tyler 1973] bei der Frage nach den Auswahlkriterien für die Unterrichtsinhalte als erfüllt an.

Besonders hervorzuhebende Vorteile des Systems gegenüber anderen Modellen sind seine Fähigkeit zur *reversiblen Zustandsänderung*, die Geschwindigkeitszunahme der Potentialwelle beim Übergang von der *kontinuierlichen* zur *diskontinuierlichen*  Aktivierungsausbreitung und der verwandte Fortpflanzungsmechanismus: In beiden Fällen bewirken lokale Ströme eine Aktivierung bzw. Erregung benachbarter Bereiche. Außerdem werden bei den Versuchen vergleichsweise ungefährliche Chemikalien verwendet, die entsprechend keine Entsorgungsprobleme bereiten. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar und die Durchführung ist mit schulischen Mitteln ohne größeren Aufwand sowohl als Demonstrations- als auch als Schüler- oder Arbeitsgruppenexperiment realisierbar und somit flexibel einsetzbar. Ferner sehe ich aufgrund der Einfachheit des Modells die Gefahr der "Wirklichkeitsüberwucherung" als nicht gegeben an [Knievel 1984].

Der Einsatz des Modellsystems ist auf verschiedene Arten in der Schule denkbar: Es kann z.B. im Biologieunterricht nach der Besprechung der neurophysiologischen Vorgänge als Anschauungsmodell – ohne Betrachtung des genauen Mechanismus – für die Weiterleitung des Aktionspotentials benutzt werden, da die Wanderung der Aktivzone anhand der Gasentwicklung optisch gut verfolgt werden kann (*Demonstrationsfunkti-on*). Diese wahrnehmbare Fortpflanzung ist sogar ein Vorteil gegenüber Untersuchungen an einer realen Nervenfaser, da das Fortschreiten eines Impulses am Axon nicht beobachtbar ist und lediglich mit Meßgeräten erfaßt werden kann.

Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung des Modells im Chemieunterricht. Es kann z.B. am Ende einer Unterrichtseinheit zur Passivität der Metalle stehen. Das im Rahmen einer solchen Reihe zuvor erworbene Wissen wird dabei auf das Modell angewendet, wobei gleichzeitig der Zugang zu einer fachübergreifenden Thematik eröffnet wird. Die Kenntnisse aus dem Bereich der Neurobiologie können auf dieses Modell übertragen werden. Durch das konkrete Herausarbeiten der Analogien können die Erkenntnisse beider Disziplinen wiederholt und die Einsichten vertieft werden. Dabei wird vorhandenes Wissen überprüft und die Fähigkeit, Kenntnisse auf ein anderes, völlig neues Gebiet zu übertragen und anzuwenden, erlernt bzw. geübt. Mit der Notwendigkeit interdisziplinären Denkens und der Anwendung naturwissenschaftlicher Untersuchungsmethoden auf das vorgestellte Modellsystem werden somit wesentliche Grundzüge wissenschaftspropädeutischen Arbeitens vermittelt.

Wesentlicher Aspekt bei der Modellkritik ist jedoch nicht nur das Herausarbeiten der Stärken, sondern auch die Erörterung der Schwächen des verwendeten Modells, um eine mögliche Verwirrung oder falsche Vorstellungen der Schüler zu vermeiden. Auf diese

245

Weise werden sie bestärkt, Kritikfähigkeit zu entwickeln und wissenschaftliche Experimente sowie die daraus gezogenen Schlußfolgerungen auf ihre Tragfähigkeit hin zu überprüfen. Dies gilt insbesondere für das vorliegende Funktionsmodell, da anatomische Details, wie z.B. die Ionenkanäle, nicht genau wiedergegeben werden. Präzises Vergleichen muß deutlich machen, daß mit dem vorliegenden Modellsystem die Realität nicht nachgebildet werden soll, sondern das Modell ein theoriegerechtes Bild des Originals ist.

# 10. Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit strukturbildenden Prozessen, insbesondere mit zeitlichen und raum-zeitlichen Oszillationserscheinungen an Metallelektroden. Zunächst werden die Grundlagen zur Passivität der Metalle dargestellt. Es folgt ein historischer Abriß von der Entdeckung oszillierender Systeme durch *Fechner* im Jahre 1828 bis hin zur Entwicklung der heutigen Chaosforschung.

Ein besonders eindrucksvolles Beispiel für die Bildung räumlicher Muster ist das Phänomen der *Liesegangschen Ringe*. Ausgehend von dem historischen Versuch *Liesegangs*, bei dem durch Auftropfen von Silbernitrat-Lösung auf eine Gelatinefläche mit geringem Kaliumdichromat-Gehalt zahlreiche konzentrische Kreise aus Silberchromat erhalten werden (Abb. 10.1), wird gezeigt, daß diese Erscheinung im Reagenzglas auch bei vielen anderen Fällungsreaktionen in Gallerten zu beobachten ist. Einige Beispiele sind in Abb. 10.2 dargestellt.



Abb. 10.1: Liesegangsche Ringe aus Silberchromat auf einer Gelatinefläche



Abb. 10.2: *Liesegangsche Ringe* aus Zinkcarbonat, Kupfertetraborat, Magnesiumhydroxid, Cobalthydroxid, Calciumphosphat, Bleiiodid und Silberchromat im Reagenzglas (von links nach rechts)

Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß die Bildung *Liesegangscher Ringe* nicht auf Reaktionen in Gelen beschränkt ist, sondern auch im wäßrigen Medium gelingt, sofern ungestörte Diffusion und die Lokalisierung der Umsetzungsprodukte auf andere Weise, wie z.B. in Kapillaren mit sehr geringem Durchmesser, gewährleistet ist. Schließlich wird ein Experiment entwickelt, bei dem innerhalb weniger Minuten – gewöhnlich dauert die Entwicklung der Struktur (vergl. Abb. 10.1 und 10.2) mindestens einige Stunden – periodisch Ammoniumchlorid-Schichten in einem langen, dünnen Glasrohr entstehen, wenn Ammoniak- und Chlorwasserstoff-Gas von beiden Seiten gegeneinander diffundieren.

Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit ist die Untersuchung spontaner Potentialoszillationen an Metallen in sauren, oxidierenden Elektrolyten. Hierbei konnten die genauen Bedingungen für das Auftreten dieser sog. Eigenoszillationen in einer Vielzahl bekannter Systeme ermittelt werden, von denen einige in Abb. 10.3 zusammengestellt sind.



Abb. 10.3: Eigenoszillationen in elektrochemischen Systemen

Mit den Oszillationserscheinungen am anodisch belasteten Kupfer in schwefelsaurer Lösung ist im Rahmen dieser Arbeit die Entdeckung eines neuen oszillierenden Systems

gelungen (Abb. 10.4a). Bisher war man davon ausgegangen, daß derartige Strom- und Potentialschwankungen bei anodischer Belastung von Kupfer ausschließlich in Gegenwart von Chlorid- oder Cyanid-Ionen möglich seien.

Zur Erklärung der Oszillationen wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Über die Spannungsquelle wird dem Kupfer ein Potential vorgegeben, das zunächst noch unterhalb des Passivierungspotentials liegt. Das Kupfer befindet sich somit im aktiven Zustand und geht anodisch in Lösung:

 $Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^{-}$ 

Gleichzeitig führt die hohe Auflösungsgeschwindigkeit des Kupfers zu einer Verdrängung der Wasserstoff-Ionen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt und somit zu einem Anstieg des pH-Wertes. Infolgedessen sinkt die Lage des vom pH-Wert abhängigen Passivierungspotentials ab, so daß plötzlich die Bildung einer passivierend wirkenden Kupfer(I)-oxidschicht möglich wird:

 $2 Cu + H_2O \longrightarrow Cu_2O + 2 H^+ + 2 e^-$ 

Die Kupfer(I)-oxidschicht hemmt die weitere schnelle Auflösung des Kupfers, und es stellt sich der ursprüngliche pH-Wert an der Elektrodenoberfläche wieder ein. Das Passivierungspotential steigt wieder an, die gegenüber Säure unbeständige Deckschicht wird nach

 $Cu_2O \ + \ 2 \ H^+ \quad \longrightarrow \quad Cu^{2+} \ + \ Cu \ + \ H_2O$ 

langsam wieder aufgelöst. Die Kupferelektrode ist nun wieder aktiviert und durchläuft einen neuen Oszillationszyklus.



Abb. 10.4: Oszillationserscheinungen am Kupfer

Ferner ist im Rahmen dieser Arbeit ein eigenoszillierendes System gefunden worden, das ebenfalls in der Literatur bisher nicht erwähnt ist, und zwar die spontanen Potentialschwankungen am *Kupfer in salzsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung* (Abb. 10.4b). Der vorgeschlagene Mechanismus orientiert sich weitgehend an den Arbeiten von *Bonhoeffer* und *Gerischer* sowie *Basset* und *Hudson*, die das Oszillationsverhalten am anodisch belasteten Kupfer in salzsaurer Lösung untersuchten – mit dem Unterschied, daß die Rolle der Spannungsquelle vom Wasserstoffperoxid übernommen wird.

Am Beispiel der *logistischen Funktion* werden dann die wesentlichen Grundlagen der *Chaostheorie* diskutiert. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen der Potentialdynamik von anodisch belastetem Nickel in schwefelsaurer Lösung führten zur Entwicklung von Versuchen, anhand derer in einem realen chemischen System der Übergang von der Ordnung in das deterministische Chaos über das Szenario der Periodenverdopplung – der sog. *Feigenbaum-Route* – demonstriert werden kann: So wurden neben Ein- und Mehr-Peak-Oszillationen auch aperiodische Potentialschwankungen aufgezeichnet, die mit Hilfe chaostheoretischer Analysemethoden (Rekonstruktion von Attraktoren im Phasenraum durch die *time-delay-Methode*, Anfertigung von *returnmaps*) eindeutig als deterministisch chaotisches Verhalten identifiziert wurden (Abb.10.5d). Daneben konnten periodische Fenster (Abb. 10.5e) und das – bisher nur in sehr wenigen Systemen entdeckte – Phänomen der Intermittenz (Abb. 10.5f) beobachtet werden.

![](_page_249_Figure_3.jpeg)

Abb. 10.5c: Vier-Peak-Oszillationen am anodisch belastetem Nickel in schwefelsaurer Lösung

![](_page_249_Figure_5.jpeg)

![](_page_249_Figure_6.jpeg)

![](_page_249_Figure_7.jpeg)

![](_page_249_Figure_8.jpeg)

![](_page_250_Figure_1.jpeg)

Abb. 10.5: Periodische und chaotische Oszillationen am Nickel

Ähnliche Verhaltensmuster wurden auch bei anodischer Belastung von Kupfer in schwefelsaurer Kaliumbromid-Lösung gefunden.

Darüber hinaus sind, ausgehend von den periodischen Ein-Peak-Eigenoszillationen am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung, bei systematischer Variation der Versuchsparameter erstmals Mehr-Peak-Oszillationen und chaotische Schwankungen der Potentialwerte in einem eigenoszillierenden System entdeckt worden (Abb. 10.6).

![](_page_250_Figure_5.jpeg)

![](_page_250_Figure_6.jpeg)

Abb. 10.6a: Ein-Peak-Eigenoszillationen am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

![](_page_250_Figure_8.jpeg)

Abb. 10.6c: Vier-Peak-Eigenoszillationen am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

Abb. 10.6b: Zwei-Peak-Eigenoszillationen am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

![](_page_250_Figure_11.jpeg)

Abb. 10.6d: Chaotische Eigenoszillationen am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung

Abb. 10.6: Periodische und chaotische Eigenoszillationen am Eisen

Erste Untersuchungen legen die Vermutung nahe, daß auch beim *pulsierenden Queck-silberherzen* sowie bei den Eigenoszillationen am *Eisen in Salpetersäure* das Auftreten von Periodenverdopplung und chaotische Oszillationen zu erwarten sind. Letzteres System ist von außerordentlicher Faszination, da beim Übergang von der periodischen zur chaotischen Oszillationsdynamik gleichzeitig ein Wechsel von zeitlicher zu raumzeitlicher Strukurbildung zu beobachten ist.

Mit den vorgestellten Experimenten, insbesondere mit dem komplexen Oszillationsverhalten am Nickel in schwefelsaurer Lösung, stehen für den schulischen Einsatz einfach zu handhabende Systeme zur Verfügung, mit denen sich viele Aspekte der Chaostheorie in den Unterricht integrieren lassen. Die didaktische Legitimation dieser Thematik wird in Kap. 9 gegeben.

Bemerkenswerte Ergebnisse ergeben sich bei der Verwendung von spontan oszillierenden Elektroden als Halbzellen in galvanischen Elementen (galvanische Kopplung): Man erhält Batterien, die einen Wechselstrom bzw. einen pulsierenden Gleichstrom liefern. Bei lokaler Kopplung eigenoszillierender Systeme beobachtet man – analog dem *Huygensschen Pendeluhrenversuch* – eine Synchronisierung der Oszillationen.

Schließlich wird gezeigt, daß die als zeitliche Strukturbildung aufzufassenden Eigenoszillationen am Eisen in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung in eine raumzeitliche Oszillation überführbar sind, mit der die Vorgänge bei der Erregungsleitung in Nervenfasern in beeindruckender Weise und mit schulischen Mitteln modellhaft dargestellt werden können. Dieses Modellsystem besteht in seiner einfachsten Anordnung aus einem Eisenstab ("Nervenfaser"), der in schwefelsaurer Wasserstoffperoxid-Lösung ("extrazelluläre Gewebsflüssigkeit") eintaucht. Die Zusammensetzung des Elektrolyten ist dabei so gewählt, daß sich der Eisendraht gerade im passiven Zustand befindet, was dem unerregten Zustand einer Nervenfaser entsprechen soll. Durch Kontakt mit einem unedleren Metall ("Reiz") kann der Eisenstab von dem passiven ("unerregten") in den aktiven ("erregten") Zustand überführt werden, wobei sich die Aktivierung nach dem Prinzip der Strömchentheorie von der Kontaktstelle über den gesamten Eisenstab ausbreitet – analog einer Erregung über eine marklose Nervenfaser. Die Wanderung der Aktivitätszone kann anhand aufsteigender Gasbläschen optisch gut verfolgt werden.
Auch die saltatorische Impulsfortpflanzung läßt sich mit diesem Modell verwirklichen, indem der Eisenstab mit Gewebeband stückweise isoliert wird, so daß die Metalloberfläche nur in den kleinen Zwischenräumen in direktem Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Auf diese Weise kann gezeigt werden, daß die diskontinuierliche Weiterleitung eines Signals genau wie in markhaltigen Nervenfasern mit einer viel größeren Geschwindigkeit erfolgt als die kontinuierliche Impulsübertragung. Zur Erfassung der Aktivierungsausbreitung wurde ein der extrazellulären Ableitung analoges Verfahren entwickelt.

Zudem finden sich weitere aus der Neurophysiologie bekannte Erscheinungen wieder: Die Modellnervenfaser ist nicht nur elektrisch, sondern auch chemisch "reizbar"; eine Refraktärperiode; "Erregbarkeitsänderungen" bei Dauerreizen; die Existenz eines Grenzwertes der Reizstromstärke bei langen "Reizen" (*Rheobase*); die Gültigkeit des *Alles-oder-Nichts-Gesetzes*.

Erste Unterrichtserfahrungen in einem Leistungskurs Chemie im Rahmen einer Unterrichtsreihe zur *Passivität der Metalle* haben ergeben, daß dieses neue Modellsystem auf die Schüler sehr motivierend wirkt. Die in Gruppenarbeit durchgeführten Versuche haben ausgezeichnet funktioniert, und insbesondere die Ausbreitung der Aktivitätswelle beeindruckte die Schüler. Schon während der Experimentierphase ist den Schülern (auch den "Nichtbiologen") die Analogie zur Erregungsleitung am Nerven aufgefallen. So hörte man Kommentare wie: "*Das ist ja wie bei der Reizweiterleitung im Nervensystem; der Schwellenwert ist überschritten;…*". Des weiteren hat sich gezeigt, daß die Schüler durch Anwendung ihres in den vorherigen Stunden erworbenen Wissens, in denen die Grundlagen zur Passivität der Metalle erarbeitet wurden, den Mechanismus der Aktivierungsausbreitung völlig selbständig und sachlogisch entwickeln konnten. In einem fruchtbaren Unterrichtsgespräch wurden dann die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen dem Modellsystem und den Vorgängen am Neuron diskutiert. Das Spannendste aber war für die Schüler die Erkenntnis, mit diesem Modellsystem *die Brücke zu einem anderen Fach* schlagen zu können.

# 11. Literaturverzeichnis

Akiyama, I.: The silver nitrate and iron system as an electrochemical model of nervous conduction. – Gunma J. Med. Sci. 4 (1955) 41

Aulich, D.: Aktionspotentiale vom Bauchmark des Regenwurms. – BL-Journal 3 (1993) 83

Aulich, D.: Neurophysiologische Experimente am intakten Regenwurm. – PdN-B 3/44 (1995) 42

*Aulich, D.; Röpke, R.:* Neurophysiologische Untersuchungen am intakten Regenwurm: Anregungen zum Experimentieren im Biologieunterricht. – MNU 46 (1993) 50

Banse, G.: Modell und Erkenntnis in der Chemie. – ChidS 5 (1973) 179

*Bard, A. J.:* Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements (Vol. 9/A). – New York: Dekker 1982

*Basse-Lüsebrink, B.; Lorenz, R.:* Bau und Betrieb eines elektronischen Nervenfunktionsmodelles. – PdN-B. 33 (1984) 135

*Basset M. R.; Hudson, J. L.:* Experimental evidence of period doubling of tori during an electrochemical reaction. – Physica D 35 (1989) 289

Basset M. R.; Hudson, J. L.: Quasi-Periodicity and chaos during an electrochemical reaction. – J. Phys. Chem. 93 (1989) 2731

Basset M. R.; Hudson, J. L.: Shil'nikov chaos during copper electrodissolution. – J. Phys. Chem. 92 (1988) 6963

Basset M. R.; Hudson, J. L.: The dynamics of the electrodissolution of copper. – Chem. Eng. Com. 60 (1987) 145

Basset M. R.; Hudson, J. L.: The oscillatory electrodissolution of copper in acidic chloride solution I - 0,1 M chloride. – J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 922

Basset M. R.; Hudson, J. L.: The oscillatory electrodissolution of copper in acidic chloride solution II - 0,3 M and 0,5 M chloride. – J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 1815

Bauer, H. C.; Hofer, R.; Knapp, W.; Moser, H.: Zoologische Experimente. – München: dtv 1974

Bauer, R.: Analoge Funktionsmodelle im Biologieunterricht. – PdN-B. 36 (1987) 42

Beinert, L.; Bonhoeffer, K. F.: Passivität des Eisens und das Ostwald-Lilliesche Modell der Nervenleitung. – Z. Elektrochem. 61 (1941) 441

Belousov, B.: A periodic reaction (engl. Titel). - Sb. Ref. Rad. Med. (1958) 145

*Bigalke, H.-G.:* Chaostheorie und Fraktale Geometrie im Mathematikunterricht. – MNU 49 (1996) 40

*Bonhoeffer, K. F.*: Activation of passive iron as a model for the excitation of nerve. – J. Gen. Physiol. 32 (1948) 69

Bonhoeffer, K. F.; Beinert, H.: Über die Passivität des Eisens und das Ostwald-Lilliesche Modell der Nervenleitung. – Z. Elektrochem. 47 (1941) 441

Bonhoeffer, K. F.; Brauer, E.; Langhammer, G.: Über periodische Reaktionen II. – Z. Elektrochem. 51 (1948) 29

Bonhoeffer, K. F.; Franck, U. F.: Über die elektrolytische und chemische Passivierung und Aktivierung von Eisen. – Z. Elektrochem. 55 (1951) 180

Bonhoeffer, K. F.; Gerischer, H.: Über periodische chemische Reaktionen V. – Z. Elektrochem. 52 (1948) 149

Bonhoeffer, K. F.; Haase, V.; Langhammer, G.: Über periodische Reaktionen III. – Z. Elektrochem. 52 (1948) 60

Bonhoeffer, K. F.; Renneberg, W.: Über Aktivitätswellen auf passiven Eisendrähten. – Z. Physik 118 (1941) 389

Boukalouch, M.: Oscillatory instability induced by mass interchange between two coupled steady-state reactors. – J. Phys. Chem. 91 (1987) 5843

Bradford, S. C.: Die Adsorptionstheorie geschichteter Niederschläge. – Kolloid-Z. 30 (1922) 364

Brandenburg, R. J.: Chaos-Physik in Gruppenarbeit. - MNU 47 (1994) 292

Brandl, H.: Oszillierende biologische und chemische Systeme. – PdN-Ch. 30/3 (1981) 65

*Bray, W. C.:* A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis. – J. Am. Chem. Soc. 43 (1921) 1262

Bredig, G.; Weinmayr, J.: Eine periodische Kontaktkatalyse. – Z. Phys. Chem. 42 (1903) 601

Briggs, T. S.; Rauscher, W. C.: An oscillating iodine clock. – J. Chem Educ. 50 (1973) 496

Castets, V.; Dulos, E.; Boissonade, J; DeKepper, P.: Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern. – Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 2953

*Clausius, R.:* Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie. – Pogg. Ann. 125 (1865) 400

*Cooper, J. F.; Muller, R. H.; Tobias, C. W.:* Periodic phenomena during anodic dissolution of copper at high current densities. – J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1733

Cooper, R. S.; Bartlett, J. H.: Convection and film instability. – J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 109

Costantino, R.; Deasharnais, B.: Chaotic dynamics in an insect population. – Science 275 (1997) 389

D'Alba, F.; Di Lorenzo, S.: Oscillatory phenomena: spontaneous alternance of the occurrence of corrosion and passivation states of an iron electrode in bromate/sulphuric acid media. – J. Electroanal. Chem. 271 (1989) 49

D'Alba, F.; Di Lorenzo, S.: Short communication-spontaneous oscillatory phenomena in iron corrosion by bromate. – Electrochim. Acta 34 (1989) 709

*Davy, H.:* Nachträgliche Versuche und Beobachtungen über die Anwendung elektrischer Kombinationen zur Beschützung des Kupferbeschlages der Schiffe und zu anderen Zwecken. – Pogg. Ann. 3 (1825) 211

Deiss, E.: Über Runge-Bilder und Liesegang-Ringe auf Filtrierpapier. – Kolloid-Z. 89 (1939) 146

*Der Spiegel:* Kult um das Chaos. – 39-41 (1993)

Deutsch, A. (Hrsg.): Muster des Lebendigen. – Braunschweig: Vieweg 1994

Dietrich, G. (Hrsg.): Methodik Biologieunterricht (2. Aufl.). – Berlin: Volk und Wissen 1979

*Du Bois-Reymond, E.:* Vorläufiger Abriss einer Untersuchung über den sogenannten Froschstrom und über die elektromotorischen Fische. – Ann. d. Physik LVIII (1843) 1

Ducci, M.; Oetken, M.: Die Wechselstrombatterie. - CHEMKON 4 (1997) 170

Ducci, M.; Oetken, M.: Oszillationserscheinungen an Aluminiumelektroden-ein Beispiel der zeitlichen Strukturbildung in elektrochemischen Systemen. – Folia Chemica 12 (1998) 53

Duit, R.; Komorek, M.; Wilbers, J.: Studien zur Didaktischen Rekonstruktion der Chaostheorie. --ZDN 3/3 (1997) 19

Ebeling, W.; Engel, H.; Herzel, H.: Selbstorganisation in der Zeit. – Berlin: Akademie 1990

Ebeling, W.; Engel, H.; Herzel, H.: Selbstorganisation in der Zeit. – Berlin: Akademie 1990

Ebeling, W.; Feistel, R.: Physik der Selbstorganisation und Evolution. – Berlin: Akademie 1982

Ellenberger, H.-J.: Dynamisches Modell des Aktionspotentials. – UB 14/160 (1990) 29

*Emondts, W.:* Behandlung von Selbstorganisationsphänomenen als Möglichkeit zur Gestaltung eines fächerübergreifenden Unterrichtes in Biologie und Chemie in der gymnasialen Oberstufe. – Aachen: Augustinus-Buchhandlung 1991

Eschenhagen, D.; Kattmann, U.; Rodi, D.: Fachdidaktik Biologie. – Aulis Verlag Deubner & Co KG 1996

Essen, W. K.: Wissenschaftstheorie II. – Freiburg/München: Karl Alber 1971

Faraday, M.: Experimental researches in electricity. - London 1844

*Fechner, G. T.:* Ueber Umkehrungen der Polarität in der einfachen Kette. – Schweigg. J. 53 (1828) 129

Field, R. J.: Eine oszillierende Reaktion. – ChiuZ 7 (1973) 171

Fonds der Chemischen Industrie (Hrsg.): Korrosion/Korrosionsschutz. – Folienserie des Fonds der Chemischen Industrie, Textheft 8, 1990

*Franck, U. F.:* Über das anodische Verhalten des Eisens in Schwefelsäure-Ein Beitrag zur Kenntnis des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells. – Z. Naturforschg. 4a (1949) 378

*Franck, U. F.; Fitzhugh, R.:* Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell. – Z. Elektrochem. 65 (1961) 156

*Franck, U. F.; Meunier, L.:* Gekoppelte periodische Elektrodenvorgänge. – Z. Naturforschung 8b (1953) 396

Fredenhagen, C. (1908); zitiert nach: Gmelin Institut (Hrsg.): Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (8. Aufl.); Eisen; Teil A; Lieferung 1; S. 345ff. – Weinheim: Verlag Chemie 1929

*Glansdorff, P.; Prigogine, I.:* Thermodynamics of structure, stability and fluctuations. – New York: Wiley 1971

Gleick, J.: Chaos, making a new science. – American Journal of Physics 56 (1988) 1053

Gmelin Institut für Anorganische Chemie und Grenzgebiete in der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften (Hrsg.): Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie (8. Aufl.); Quecksilber; Teil B; Lieferung 1; S. 71. Weinheim: Verlag Chemie 1965

Goedel, W.: Funkkolleg Biologie, 4. Studienbegleitbrief 1973, Anhang S. 107

*Graebner, K. E.:* Ein Funktionsmodell der saltatorischen Erregungsleitung. – PdN 5/17 (1963) 81

Haim, D.; Lev, O.; Pismen, L. M.; Sheintuch, M.: Modeling periodic and chaotic dynamics in anodic nickel dissolution. – J. Phys. Chem. 96 (1992) 2676

Haim, D.; Lev, O.; Pismen, L. M.; Sheintuch, M.: Modelling spatiotemperal patterns in anodic nickel dissolution. – Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 3907

Haken, H.: Synergetik: Vom Chaos zur Ordnung und weiter ins Chaos. – In: Gerok, W.; Haken, H.; zur Hausen, H.; Nachtigall, W.; Roesky, H. W.; Nöth, H.; Gibian, H. (Hrsg.): Ordnung und Chaos in der belebten und unbelebten Natur. – Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, S. 65-76 (1988)

Hamann, C. H.; Vielstich, W.: Elektrochemie (3. Aufl.). – Weinheim: Wiley-VCH 1998

Harsch, G.; Bussemas, H. H.: Bilder, die sich selber malen. - Köln: DuMont 1985

*Heathcote, H. L.:* The Passivifying, Passivity and Activifying of Iron. – J. Soc. Chem. Ind. 26 (1907) 899

*Heathcote, H. L.:* Vorläufiger Bericht über Passivierung, Passivität und Aktivierung des Eisens. – Z. Phys. Chem. 37 (1901) 368

*Hebauer, F.:* Der Neuronsimulator-ein Funktionsmodell zur Neurophysiologie in der Sekundarstufe II. – PdN-B. 28 (1979) 70

*Hedges, E. S.*: Periodic phenomena at anodes of copper and silver. – J. Chem. Soc. I (1926) 1533

*Heinzel, H.-G.:* Das Experiment: Neurophysiologische Versuche am intakten Regenwurm. – BiuZ 20 (1990) 308

Henisch, H. K.: Crystals in gels and Liesegang-rings. – Cambridge: Cambridge University Press 1988

Hensel, H.; Boman, K. K. A.: Afferent impulses in cutaneous sensory nerves in human subjects. – J. Neurophys. 23 (1960) 564

*Herbsleb, G.; Engell, H.-J.:* Untersuchungen über das Verhalten von aktivem und passivem Eisen in Schwefelsäure und über die Zerstörung der Passivschicht auf Eisen durch Chlorionen. – Z. Elektrochem. 65 (1961) 881

Hermann, L.: Grundriss der Physiologie des Menschen (4. Aufl.). – Berlin: Hirschwald 1872

Herschel, J. F. W.: Ueber die Wirkungsweise der Salpetersäure auf Eisen. – Pogg. Ann. 32 (1834) 211

*Hodgkin, A. L.; Huxley, A. F.:* Currents carried by sodium and potassium ions through the membrane of the giant axon of Loligo. – J. Physiol. 116 (1952) 449

Hoffmann, D.: Schaltplatine zum Neuronsimulator. – PdN-B. 29 (1980) 350

Hollemann, A. F.; Wiberg, E.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie (91.-100. Aufl.). – Berlin: de Gruyter 1985

*Hoppe, K.:* Über die elektrochemische Reaktionskinetik des Systems Eisen in Salpetersäure: Ein Beitrag zum Verständnis des Ostwald-Lillieschen Nervenmodells. – Diss., Aachen 1967

Hudson, J. L.; Tsotsis, T. T.: Electrochemical Reaction Dynamics: A Review. – Chem. Eng. Sci. 49 (1994) 1493

Jacob, K. H.; Krug, H.-J.; Dietrich, S.: Lagerstättenbildung durch Energiepotentiale in der Lithospähre. – Erzmetall 45 (1992) 505

Jansen, W.: Das historisch problemorientierte Unterrichtsverfahren-Geschichte der Chemie im Chemieunterricht. – in: *Pfeifer, P.; Häusler, K.; Lutz, B.:* Konkrete Fachdidaktik Chemie. – München: Oldenbourg 1992

Jantzen, W.: Ein Modell-Versuch zur Reizleitung am Axon. – PdN-B. (1984) 140

Joule, J. P.: Philos. Mag. 24 (1844) 106; zitiert nach Kremann, R.

Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle. – Berlin: Springer 1990

Kandel, E. R.; Schwartz, J. H.; Jessell, T. M. (Hrsg.): Neurowissenschaften. – Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 1996

Kanitschneider, B.: Philosophische Reflexionen über Chaos und Ordnung. – Vorwort in: Peitgen, H.-O.; Jürgens, H.; Saupe, D.: Chaos-Bausteine der Ordnung. – Stuttgart: Klett-Cotta, S. 1-33, 1994

*Karschulin, M.:* Über periodische Potentialschwankungen des Eisens in Chrom-Schwefelsäure-Lösungen. – Z. Elektrochem. 40 (1934) 174 Karschulin, M.: Über periodische Potentialschwankungen des Eisens in Chrom-Schwefelsäure-Lösungen II. – Z. Elektrochem. 40 (1934) 559

*Karschulin, M.:* Über periodische Potentialschwankungen des Eisens in Chrom-Schwefelsäure-Lösungen III. – Z. Elektrochem. 42 (1934) 722

Keidel, W. D.: Kurzgefaßtes Lehrbuch der Physiologie (5. Aufl.). – Stuttgart: Thieme 1979

*Keir, J.:* Experiments and Observations on the Dissolution of Metals in Acids, and their Precipitations; with an Account of a new compound acid Menstruum, useful in some technical Operations of parting Metals. – Phil. Trans. 80 (1790) 359

Kern, W.: Mehr Chaos in der Schule. – http://www.fu-berlin.de/fun/2-96/c7.htm

*Kind, R.:* Chaos und Fraktale-Curriculares Rahmenkonzept. – Vortrag auf der Tagung: "Chaostheorie in der Mathematik und in den Naturwissenschaften", Lingen: März 1997

Kleber, W.: Einführung in die Kristallograhie. – Berlin: VEB Verlag Technik 1961

*Kniep, R.; Busch, S.:* Biomimetisches Wachstum und Selbstorganisation von Fluorapatit-Aggregaten durch Diffusion in denaturierten Kollagen-Matrices. – Angew. Chem. 108 (1996) 2788

Knievel, F.: Gedanken über Modelle. – biologica didactica 6/3 (1984) 4

Knodel, H.; Bayrhuber, H.: Linder Biologie (19. Aufl.). – Stuttgart: Metzler 1983

Kremann, R.: Die periodischen Erscheinungen in der Chemie. – Stuttgart: F. Enke 1913

*Krug, H.-J.; Brandstädter, H.; Jacob, K. H.:* Morphological instabilities in pattern formation by precipitation and crystallization processes. – Geol. Rundsch. 85 (1996) 19

Krüger, A.; Siemsen, F.; Reif, U. H. F.; Martienssen, W.: Das getriebene Pendel. – PdN-Ph 45 (1996) 29

Kuhn, L. T.; Fink, D. J.; Heuer A. H.: Biomimetic Materials Chemistry. – New York: VCH Publishers 1996

Kuhn, T. S.: Die Struktur wissenschaftlicher Revolutionen. – Frankfurt: Suhrkamp 1976

Kunze, E.; Schwabe, K.: Corr. Sci. 4 (1964) 109; zitiert nach Kaesche, H.

Lal, H.; Thirsk, H. R.: Anodic behavior of copper in neutral and alkaline chloride solutions. – J. Chem. Soc. (1953) 2638

Lange, E.; Weidinger, H.: Naturwiss. 45 (1958) 383; zitiert nach Kaesche, H.

Laug, A.; Matzat, K.: Der Einsatz eines elektronischen Neuronenmodells im Unterricht. - BU 16 (1980) 77

*Le Blanc, M.:* Die Bildungsgeschwindigkeit von Ionen und die Umwandlung unedler Metalle in edle. – Z. Elektrochem. 6 (1899/1900) 472

*Lee, H. P.; Nobe, K.; Pearlstein, A. J.:* Film formation and current oscillations in the electrodissolution of Cu in acidic chloride media I. – J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1031

*Lee, H. P.; Nobe, K:* Kinetics and mechanims of electrodissolution in chloride media. – J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 2035

Lefever, R.; Nicolis, G.: Chemical instabilities and sustained oscillations. – J. Theor. Biol. 30 (1971) 267

Lev, O.; Sheintuch, M.; Pismen, L. M.; Yarnitzky, C.: Standing and propagating wave oscillations in the anodic dissolution of nickel. – nature 336 (1988) 458

Lev, O.; Wolffberg, A.; Pismen, L. M.; Sheintuch, M.: The structure of complex behavior in anodic nickel dissolution. – J. Phys. Chem. 93 (1989) 1661

Lev, O.; Wolffberg, A.; Sheintuch, M.; Pismen, L. M.: Bifurcations to periodic and chaotic motions in anodic nickel dissolution. – Chem. Eng. Sci. 43 (1988) 1339

Liesegang, R. E.: A-Linien. - Liesegangs photograph. Arch. 21 (1896) 221

Liesegang, R. E.: Chemische Reactionen in Gallerten. – Düsseldorf: Selbstverlag 1898

Liesegang, R. E.: Geologische Diffusionen. - Dresden: Th. Steinkopf 1913

Liesegang, R.E.: Die Achate. – Dresden: Th. Steinkopf 1915

Lillie, R. S.: Factors affecting transmission and recovery in the passive iron nerve model. – J. Gen. Physiol. 7 (1925) 473

*Lillie, R. S.:* The conditions of recovery of transmissivity of newly repassivated iron wires in nitric acid. – J. Gen. Physiol. 14 (1930/31) 349

Lillie, R. S.: The electrical activation of passive iron wires in nitric acid. – J. Gen. Physiol. 19 (1935) 109

*Lillie, R. S.:* The passive iron wire model of protoplasmic and nervous transmission and ist physiological analogues. – Biol. Rev. 16 (1936) 181

*Lillie, R. S.:* The recovery of transmissivity in passive iron wires as a model of recovery processes in irritable living systems (Part I). – J. Gen. Physiol. 3 (1920) 107

*Lillie, R. S.:* The recovery of transmissivity in passive iron wires as a model of recovery processes in irritable living systems (Part II). – J. Gen. Physiol. 3 (1920) 129

Lorenz, E. N.: Deterministic non-periodic flow. - J. Atmos. Sci. 20 (1963) 130

Lotka, A. J.: Contribution to the theory of periodic reactions. – J. Phys. Chem. 14 (1910) 271

Lotka, A. J.: J. Am. Chem. Soc. 42 (1920) 1595; zitiert nach Emondts, E.

Lullies, H.: Taschenbuch der Physiologie II. - Stuttgart: Fischer 1973

Maier, J.: Modell zur Nervenerregung. – UB 8/89 (1984) 37

Matsuzaki, J; Nakajima, T.; Liebhafsky, H. A.: Faraday Symp. Chem. Soc. 9 (1974) 55; zitiert nach Brandl, H.

Meunier, L.: Proc. 3<sup>rd</sup> Intern. Comm. Electrochem. Thermodyn. Kinet.; Berne (1951) 204

Meyer, G.: Neuronsimulator. – UB 8/89 (1984) 42

*Möllencamp, H.; Flintjer, B.; Jansen, W.:* 200 Jahre "Pulsierendes Quecksilberherz". – Folia Chemica 11 (1995) 25

*Möllencamp, H.; Flintjer, B.; Jansen, W.:* 200 Jahre "Pulsierendes Quecksilberherz". – CHEMKON 1 (1994) 117

*Mousson, A.:* Versuch einer Erklärung des Verhaltens der Salpetersäure zu den oxydirbaren Metallen. – Pogg. Ann. 39 (1836) 330

Nicolis, G.; Prigogine, I.: Self-organization in nonequilibrium systems. – New York: Wiley 1977

Noyes, R. M.; Field, R. J.; Körös, E.: Oscillations in chemical systems. Detailed mechanism in a system showing temporal oscillations. – J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 1394

*Oetken, M.:* Selbstorganisation und fraktales Wachstum bei der Bildung biogener Festkörper. – CHEMKON 4 (1997) 153

*Oetken, M.; Röttgen, C.; Ducci, M.:* Passivitäts- und Oszillationseffekte an Metallen. – CHEMKON 4 (1997) 22

Oetken, M.; Röttgen, C.; Jansen, W.: Die Passivität der Metalle. – PdN-Ch 45 (1996) 15

*Osterwald, J.; Feller, H.-G.:* Periodic phenomena at a nickel electrode in sulfuric acid. – J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 473

*Ostwald, W.:* Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. – Z. Phys. Chem. 35 (1900) 33

*Ostwald, W.:* Periodische Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren. – Z. Phys. Chem. 35 (1900) 204

Ostwald, Wi: Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.). – Leipzig: Engelmann 1897

Ostwald, Wi: Z. phys. Chem. 34 (1900) 495; zitiert nach Jacob, K.-H.; Krug, H.-J.; Dietrich, S.

Ostwald, Wo.: Zur Theorie der Liesegangschen Ringe. – Kolloid-Z. 36 (1925) 380

Packard, N. H.; Crutchfield, J. P.; Farmer, J. D.; Shaw, R. S.: Geometry from a time series. – Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 712

*Pearlstein, A. J.; Lee, H. P.; Nobe, K.:* Film formation and current oscillations in the electrodissolution of Cu in acidic chloride media II. – J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2159

Peitgen, H.-O.; Jürgens, H.; Saupe, D.: Chaos-Bausteine der Ordnung. – Stuttgart: Klett-Cotta 1994

*Poenicke H.-W.:* Mechanische Modelle der Funktion von Nervenzellen mit markloser und markhaltiger Nervenfaser. – PdN-B. 34 (1985) 45

Prigogine, I.: Zeit, Struktur und Fluktuationen (Nobel-Vortrag). – Angew. Chem. 90 (1978) 74

*Prigogine, I.; Nicolis, G.:* On symmetry-breaking instabilities in dissipative systems. – J. Chem. Phys. 46 (1967) 3542

*Reinartz, E.:* Logistische Wachstumsdynamik und Chaos. Materialen für eine mathematische Unterrichtseinheit in grundlegende, fächerübergreifende Sichtweisen im Pflichtunterricht der Jahrgangsstufe 10. – http://www.jan-wellem.rz.uni-duesseldorf.de/leibniz-gymn/chaos/chaos.htm

*Rice, F. O.; Reiff, O. M.:* The thermal decomposition of hydrogen peroxide. – J. Phys. Chem. 31 (1931) 1352

Rössler, O. E: An equation for continuous chaos. - Phys. Lett. 57A (1976) 397

Runge, F. F.: Der Bildungstrieb der Stoffe. – Oranienburg: Selbstverlag 1855

*Runge, F. F.:* Merkwürdiges Verhalten des Quecksilbers in Berührung mit Salpetersäure und Eisen. – Ann. Phys. 91 (1829) 94

Runge, F. F.: Sonderbare Bewegungen, in die gewisse Metallsalze unter Umständen versetzt werden können. – Ann. Phys. Chem. 8 (1826) 106

*Runge, F. F.:* Zur Farben-Chemie. Musterbilder für die Freunde des Schönen und zum Gebrauch für Zeichner, Maler, Verzierer und Zeugdrucker. – Berlin: Selbstverlag 1850

Sato, N.; Kudo, K.: An ellipsometric study of anodic passivation of nickel in borate buffer solution. – Electrochim. Acta 19 (1974) 461

Schlichting, H. J.: Schöne fraktale Welt-Annäherung an ein neues Konzept der Naturwissenschaften. – MNU 45 (1992) 202

Schlichting, H. J.; Backhaus, U.: Arnolds Katze im Wunderland. – MNU 45 (1992) 3

Schlichting, H. J.; Backhaus, U.: Auf der Suche nach Ordnung im Chaos. – MNU 43 (1990) 456

Schneider, F. W.; Münster, A. F.: Nichtlineare Dynamik in der Chemie. – Heidelberg: Spektrum Akademischer Verlag 1996

Schönbein, C. F.: Bemerkungen über Faraday's Hypothese in Betreff der Ursache der Passivität des Eisens in Salpetersäure. – Pogg. Ann. 39 (1836) 137

Schönbein, C. F.: Die Unzulänglichkeit der bisherigen Hypothese über die Passivität des Eisens. – Pogg. Ann. 39 (1836) 342

Schönbein, C. F.: Ueber das Verhalten des Zinns und des Eisens gegen die Salpetersäure. – Pogg. Ann. 37 (1836) 390

Schönbein, C.: Archives d'electricité 2 (1842) 269; zitiert nach Kremann, R.

Schütz, E.: Physiologie. – München: Urban & Schwarzenberg 1972

Schwabe, K.: Über die Passivität der Metalle. – Angew. Chem. 78 (1966) 253

Schwarzer, E.; Vogel, U.; Hamann, C. H.: Elektrochemische Direkterzeugung pulsierender Spannungen. – ChiuZ 8/6 (1974) 173

Sen, K. C.; Dhar, N. H.: Das Verhalten von Silberchromat in Gelatine und eine neue Erklärung für Liesegang-Ringe. – Kolloid-Z. 34 (1924) 270

Skotnicky, J.: Das Lilliesche Nervenmodell. – CU 11 (1980) 46

Smits, A.: Passivität und Überspannung. – Z. Elektrochem. 36 (1939) 20

Stachowiak, H. (Hrsg.): Modelle von Modelldenken im Unterricht. – Heilbrunn: Klinkhardt 1980

Steffen, K.: Chaos, Fraktale und das Bild der Mathematik in der Öffentlichkeit. – MNU 47 (1994) 241

Steinbuch, K.: Denken in Modellen. – In: Schaefer, G.; Trommer, G.; Wenk, K.: Denken in Modellen. Braunschweig: Westermann 1977
Turing, A. M.: The chemical basis of morphogenesis. – Phil. Trans. R. Soc. London Ser. B 327 (1952) 37

Tyler, R. W.: Curriculum und Unterricht. – Düsseldorf: Schwann 1973

*Vetter, K. J.:* Dicke und Aufbau von passivierenden Oxydschichten auf Eisen. – Z. Elektrochem. 62 (1958) 642

*Vetter, K. J.; Gorn, F.:* Ellipsometrisch bestimmte Dicken und optische Konstanten von Passivschichten auf Eisen in Abhängigkeit vom Elektrodenmaterial. – Z. Phys. Chem. N. F. 86 (1973) 113

Volta, A.: Ann. Chim. 18 (1800) 7; zitiert nach Möllencamp, H.; Flintjer, B.; Jansen, W. (1995)

*von Helmholtz, H.:* Ueber die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Nervenreizung. – aus: Wissenschaftliche Abhandlungen Bd. 3, S. 1-2, Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1895

*Weil, K. G.; Franck, U. F.:* Zur Korrosion des passiven Eisens in Schwefelsäure. – Z. Elektrochem. 56 (1952) 814

Wenisch, H.; Herrmann, O.: Oszillierende Reaktionen am Beispiel der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion. – NiU-Ch 1 (1990) 35

Wetzlar, G.: Ueber die Reduction der Metalle durch einander auf nassem Wege. – Schweigg. J. 49 (1827) 470

Wetzlar, G.: Ueber die Reduction der Metalle durch einander auf nassem Wege. – Schweigg. J. 49 (1827) 470

Wilke, K. T.; Blohm, J.: Kristallzüchtung. – Frankfurt/Main 1988

Winfree, A. T.: Spiral waves of chemical activity. - Science 175 (1972) 634

Wöllert, W.: Simulationsmodell der Neuronaktivitäten. – MNU 41 (1988) 495

Wranglén, G.: Korrosion und Korrosionsschutz. – Berlin: Springer 1985

Zaikin, A. N.; Zhabotinsky, A. M.: Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system. – Nature 225 (1970) 535

*Zhabotinsky, A. M.:* Periodic course of oxidation of malonic acid in solution (engl. Titel). – Biofizika 9 (1964) 306

Zhabotinsky, A. M.: Periodic oxidation reaction in liquid phase (engl. Titel). Dokl. Akad. Nauk. SSSR 157 (1964) 392

Zirngiebl, E.: Einführung in die angewandte Elektrochemie. – Salle Sauerländer 1993, S. 481

## **Eigene Publikationen**

*Oetken, M.; Röttgen, C.; Ducci, M.:* Passivitäts- und Oszillationseffekte an Metallen. – CHEMKON 4/1 (1997) 24

*Oetken, M.; Ducci, M.:* Die Wechselstrombatterie - Galvanische Kopplung von zwei chemischen Oszillatoren. – CHEMKON 4/4 (1997) 170

*Oetken, M.; Ducci, M.:* Gekoppelte Oszillationen - oder: Batterien, die es eigentlich nicht geben darf. – MNU 51/4 (1998) 223

Ducci, M.; Hoffmann, M.; Oetken, M.: Elektrochemisches Leuchtfeuer. – CHEMKON 5/3 (1998) 143

*Ducci, M.; Ubben, S.; Oetken, M.:* "Nerven wie Drahtseile" - Elektrochemische Modellexperimente zur Erregungsleitung am Nerven. – CHEMKON 5/4 (1998) 193

*Ducci, M.; Oetken, M.:* Die Erregungsleitung am Nerven in elektrochemischen Modellexperimenten. – MNU 52/1 (1998) 28

*Ducci, M.; Oetken, M.:* Oszillationserscheinungen an Aluminiumelektroden. – FOLIA CHIMICA 12 (1998) 53

*Ducci, M.; Müller, K.; Oetken, M.:* Liesegangsche Ringe - ein faszinierendes Beispiel für räumliche Strukturbildung. – CHEMKON 6/3 (1999) 130

Ducci, M.; Oetken, M.: Reizschwelle und Rheobase am "eisernen" Nerven. – MNU 53/1 (2000) 28

Ducci, M.; Oetken, M.: Ein Modellexperiment zur Erregungsleitung am Nerven. – PdN 49/1 (2000) 6

Oetken, M.; Ducci, M.: Eine unmögliche Batterie - die Wechselstrombatterie. – PdN 49/1 (2000) 16

Ducci, M.; Oetken, M.: Strom aus der Bierdose. – PdN 49/1 (2000) 23

Oetken, M.; Ducci, M.: Liesegangsche Ringe im "Minutentakt". – PdN 49/1 (2000) 26

Ducci, M.; Heidmeier, C.; Oetken, M.: Das "intermittierende" Verhalten von Eisen in Salpetersäure. – CHEMKON im Druck

*Ducci, M.; Oetken, M.:* Zeichen von deterministischem Chaos in elektrochemischen Systemen. – MNU im Druck

*Oetken, M.; Ducci, M.:* Chaostheorie in der Mathematik und in den Naturwissenschaften. – Tagungsband (in Vorbereitung)

*Ducci, M.; Oetken, M.:* Oszillationsphänomene bei der anodischen Belastung von Kupfer in Schwefelsäure. – Monatshefte für Chemie (in Vorbereitung)

*Ducci, M.; Oetken, M.:* Spontane Oszillationserscheinungen am Kupfer. – Monatshefte für Chemie (in Vorbereitung)

# MATTHIAS DUCCI

## PERSÖNLICHE ANGABEN

| Familienstand: | verheiratet  |
|----------------|--|
| Geburtstag:    | 27. Januar 1969                                    |
| Geburtsort:    | Wilhelmshaven                                      |
| Eltern:        | Hans-Dieter Ducci und Ingelore Ducci, geb. Neitzke |

#### SCHULISCHE AUSBILDUNG

| 1975 - 1979 | Grundschule Coldewei in Wilhelmshaven           |
|-------------|---|
| 1979 - 1981 | Orientierungsstufe Salzastraße in Wilhelmshaven |
| 1981 - 1988 | Gymnasium Humboldtschule in Wilhelmshaven,      |
|             | Abitur am 17. Mai 1988                          |

#### BERUFLICHE AUSBILDUNG

| 1988 - 1990      | Soldat auf Zeit (SaZ 2) bei der Marine                      |
|------------------|---|
| Oktober 1990     | Beginn des Studiums der Chemie und Mathematik für das Lehr- |
|                  | amt an Gymnasien an der Carl von Ossietzky Universität      |
|                  | Oldenburg   |
| Oktober 1992     | Zwischenprüfung in den Fächern Chemie und Mathematik        |
| 1996             | 1. Staatsexamen in den Fächern Chemie und Mathematik am     |
|                  | 19. Dezember 1996   |
| seit Januar 1997 | Promotionsstudium im Fachbereich Chemie der Carl von        |
|                  | Ossietzky Universität Oldenburg, Arbeitsgruppe Didaktik     |
|                  | der Chemie bei Herrn Prof. Dr. Walter Jansen                |

### BERUFLICHE TÄTIGKEITEN

| April 1997    | Wissenschaftliche Hilfskraft im Fachbereich Chemie der Carl |
|---------------|---|
|               | von Ossietzky Universität Oldenburg                         |
| Seit Mai 1997 | Ausbilder für Chemielaboranten an der Carl von Ossietzky    |
|               | Universität Oldenburg                                       |

## Erklärung:

Hiermit bestätige ich, daß diese Arbeit mit dem Titel "Periodische und chaotische Oszillationserscheinungen an Metallelektroden und elektrochemische Modellexperimente zur Erregungsleitung am Nerven" von mir selbständig angefertigt wurde und daß die Stellen der Arbeit, die ich im Wortlaut oder in wesentlichen Teilen anderen Werken entnommen habe, mit genauer Angabe der Quelle gekennzeichnet sind.

Oldenburg, den 17. Januar 2000