

II. Grundlagen

II.1. Allgemeines zur nichtlinearen Dynamik

Ein chemisches System, das Selbstorganisationsphänomene zeigt, muß 2 wesentliche Voraussetzungen erfüllen: Zum einen muß sich das System in einem Zustand fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden, und zum anderen muß die mathematische Beschreibung des zeitlichen Verhaltens des Systems „geeignete“ Nichtlinearitäten enthalten. Was hier „geeignet“ bedeutet, wird im Folgenden näher erläutert. Für das Verständnis dieser Arbeit ist es ausreichend, wenn wir Systeme betrachten, die sich durch eine Variable u beschreiben lassen. Ist das System räumlich homogen, so ist die zeitliche Änderung von u ganz allgemein gegeben durch:

$$\dot{u} = f(u). \quad (\text{II.1.1})$$

Ein Beispiel für eine mögliche Funktion $f(u)$ ist in Fig.II.1.1 dargestellt.

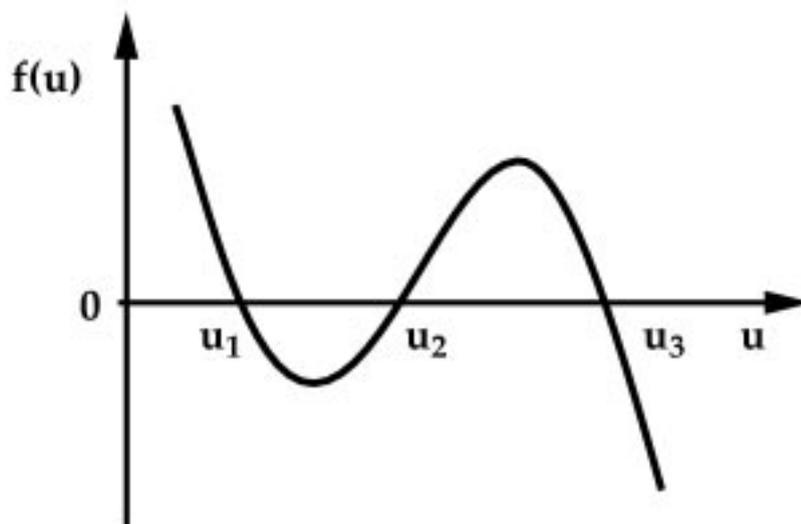


Fig.II.1.1: Beispiel einer Funktion $f(u)$ mit drei Nullstellen.

Die Zustände des Systems, bei denen keine zeitliche Veränderung der Variablen u eintritt (*stationäre Zustände*), können sehr leicht ermittelt werden. Sie zeichnen sich durch die Bedingung $du/dt=0$ aus. Aus Fig.II.1.1 geht hervor, daß für die gewählte Funktion $f(u)$ drei Lösungen möglich sind (u_1 , u_2 und u_3). Diese Punkte werden *Fixpunkte* genannt. Die zeitliche Dynamik für $t \rightarrow \pm\infty$ kann durch Bildung von $\lim_{t \rightarrow \pm\infty} f(u)$ einfach ermittelt werden. Die Bereiche des Phasenraums, die bei $t \rightarrow \pm\infty$ erreicht werden, tragen die Bezeichnung *Grenzmenge*. Es gibt verschiedene Grenzmengen. Im folgenden soll nur auf Fixpunkte eingegangen werden, da ausschließlich diese für die vorliegende Arbeit relevant sind. Im eindimensionalen Fall kann es nur 2 Arten von Fixpunkten geben, nämlich entweder den stabilen oder den instabilen Fixpunkt (Fig.II.1.2).



Fig.II.1.2: Stabiler und instabiler Fixpunkt im eindimensionalen Phasenraum. Die Pfeile zeigen die Richtung an, in die sich eine infinitesimale Störung aus dem Fixpunkt entwickelt. Wird sie gedämpft, ist der Fixpunkt stabil, wächst sie dagegen an, ist der Fixpunkt instabil.

Ein Fixpunkt ist stabil, wenn eine kleine Störung δu aus dem Fixpunkt heraus mit der Zeit gedämpft wird, d.h. die Trajektorie auf den Fixpunkt zuläuft. Wächst eine Störung δu aus dem Fixpunkt dagegen an, so ist der Fixpunkt instabil. Ein System trägt die Bezeichnung *monostabil*, wenn nur eine stabile Grenzmenge im Phasenraum vorhanden ist. Es wird dagegen *bistabil* bezeichnet, wenn zwei stabile Grenzmengen im Phasenraum existieren, die durch eine instabile voneinander getrennt sind. In der Regel hängt die Dynamik eines Systems von einem oder mehreren Parametern ab. Durch eine Parametervariation kann das System von einem monostabilen Zustand in einen bistabilen überführt werden. Solche Veränderungen tragen die Bezeichnung *Bifurkationen*. Um zu erfahren, unter welchen Bedingungen in dem System Bifurkationen auftreten, werden sogenannte *Bifurkationsdiagramme* erstellt, indem die qualitative Verhaltensänderung bei Parametervariationen dargestellt wird. Bei einer

Sattel-Knoten-Bifurkation (sn: saddle-node) geht in der Regel¹ ein Bereich monostabilen Verhaltens mit einem stabilen Fixpunkt u_1 in einen bistabilen Bereich über unter Bildung eines weiteren stabilen Fixpunkts u_3 und eines instabilen u_2 (Fig.II.1.3).

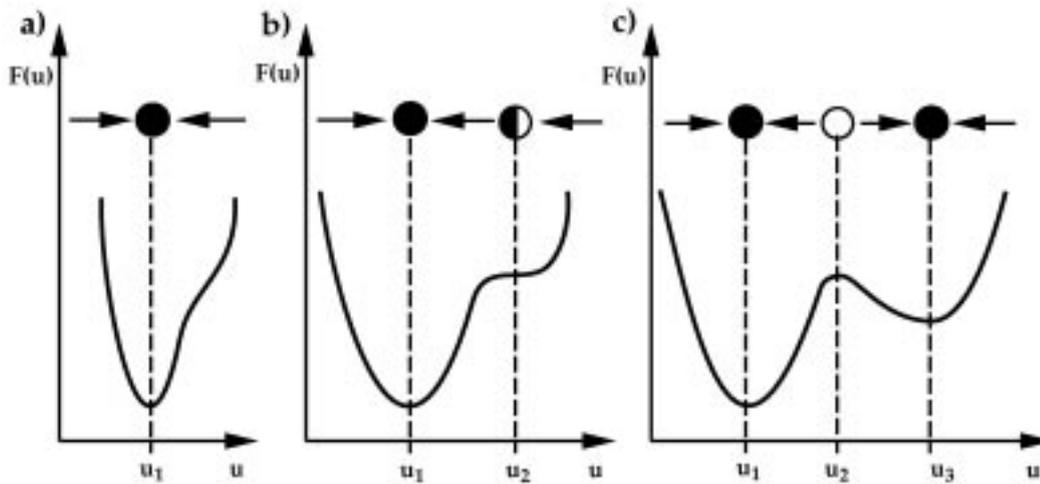


Fig.II.1.3: Das Potential $F(u)$ und die zugehörigen Fixpunkte als Funktion der Variablen u in einer Dimension vor (a), während (b) und nach (c) einer Sattel-Knoten-Bifurkation. Ein stabiler Fixpunkt u_1 (a) geht im Falle einer Parametervariation über einen zusätzlichen Sattelpunkt u_2 (b) in 2 stabile Fixpunkte u_1 und u_3 (c) und einen instabilen u_2 über.

Formal kann das Integral der Funktion $f(u)$ über alle u als Potential $F(u)$ angesehen werden:

$$F(u) = -\int f(u)du \tag{II.1.2}$$

Demnach entsprechen die Fixpunkte von $f(u)$ lokalen Extrema von $F(u)$, und ein Fixpunkt u_0 ist stabil, wenn $F(u_0)$ ein lokales Minimum aufweist.

Das Integral A:

¹ Bei einer Sattel-Knoten-Bifurkation in Systemen mit mindestens 2 Variablen können auch ein instabiler Knoten und ein Sattelfixpunkt entstehen.

$$A = \int_{u_1}^{u_3} f(u) du \quad (\text{II.1.3})$$

gibt Auskunft darüber, welcher von beiden Fixpunkten der stabilere ist. Für $A < 0$ ist der Zustand u_1 stabiler als u_3 , d.h. bei der Überführung von u_3 in u_1 wird trotz der zur Überwindung des lokalen Maximums am instabilen Fixpunktes u_2 notwendigen Arbeit Energie frei. Bei $A > 0$ gilt der umkehrte Fall, und bei $A = 0$ sind beide Zustände gleich stabil. Sind Anzahl und Stabilität der Fixpunkte bekannt, so kann die Dynamik des Systems theoretisch vorhergesagt werden.

Die Zustandsvariable u ist jedoch nicht immer nur von t abhängig. Ebenso ist es möglich, daß sie zusätzlich noch eine Funktion einer weiteren unabhängigen Variablen, nämlich dem Ort x , ist. In einem räumlich ausgedehnten System kann man nicht apriori annehmen, daß das System räumlich homogen ist. Häufig liegt eine räumlich inhomogene Verteilung der Zustandsvariablen $u(x)$ vor. Das dynamische Verhalten eines solchen Systems wird hierbei maßgeblich durch *Kopplungen* zwischen den Zustandsvariablen einzelner Orte bestimmt. In chemischen Systemen sind dies Transportprozesse wie Diffusion der reagierenden Spezies aufgrund von Konzentrationsgefällen, Migration geladener Teilchen aufgrund elektrischer Felder oder Konvektion aufgrund mechanischer Kräfte.

Betrachtet man nun ein 1-dimensionales bistabiles System mit periodischen Randbedingungen, bei dem 2 stabile Zustände mit den Variablen u_1 und u_3 existieren. Die Zustandsvariable u_1 sei die stabilere der beiden. Weiter reiche schon eine geringe Störung aus, um den weniger stabilen Zustand u_3 in u_1 zu überführen. Angenommen, die eine zusammenhängende Hälfte aller Orte befinde sich in dem Zustand u_1 und die andere in dem Zustand u_3 . An der Grenze beider Zustandsbereiche gelte $u(x_0 - dx) = u_1$ und $u(x_0 + dx) = u_3$. Sind Transportprozesse wie beispielsweise die Diffusion der Zustandsvariablen u erlaubt, so dehnt sich der Grenzabschnitt zwischen den beiden Zustandsbereichen räumlich aus (Fig.II.1.4), und die Zustandsvariable u steigt vom Ort $x_0 - \Delta x$ mit u_1 hin zu dem Ort $x_0 + \Delta x$ mit u_3 kontinuierlich an. Gleichzeitig treibt die Dynamik das System an allen Orten, an

denen $u < u_2$ auf u_1 hin, und alle, an denen $u > u_2$, auf u_3 zu. Dies führt zu einem zeitlich kontinuierlichen Anwachsen des räumlichen Abschnittes mit der Zustandsvariablen u_1 auf Kosten des anderen Abschnittes mit u_3 , bis an allen Orten des Systems die Zustandsvariable u_1 vorliegt. Die kontinuierliche Ausdehnung des einen Zustandes führt somit zu einer *Wellenfront*.

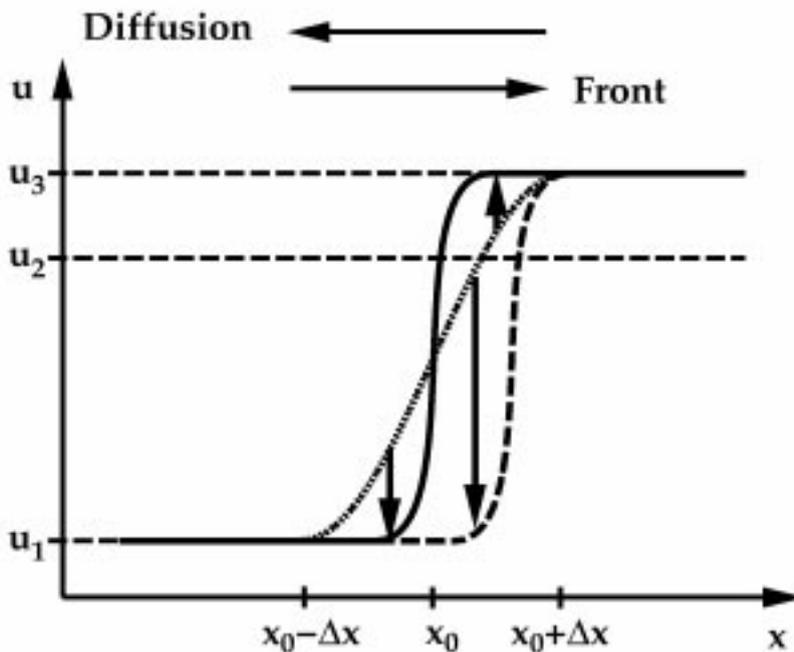


Fig.II.1.4: Wellenfront: An allen Orten, an denen u über u_2 liegt, stellt sich aufgrund der Dynamik der Wert u_3 ein, und an allen anderen (an denen $u < u_2$) der Wert u_1 . Aufgrund der Diffusion dehnt sich die räumliche Grenze zwischen den Zuständen u_1 und u_3 am Ort x_0 zu einen Grenzbereich der Breite $2\Delta x$ aus.

Ein einfaches mathematisches Modell, das die Ausbreitung einer Wellenfront eines bistabilen Systems in einer räumlichen Dimension beschreibt, ist das Schlögl-Modell [43]. Es bezieht sich auf ein Reaktions-Diffusions-System. Für ein solches System gilt allgemein folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = f(u) + D \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \tag{II.1.4}$$

mit der Diffusionskonstanten D . Der erste Term auf der rechten Seite, die Funktion $f(u)$, wird hier als Polynom 3. Grades beschrieben. Dies ist der einfachste Reaktionsteil, der bistabiles Verhalten zuläßt. Der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt die Diffusion der Zustandsvariablen u und wird allgemein als *Kopplungsterm* bezeichnet. Für die folgenden Betrachtungen wurde die Gleichung (II.1.1) folgendermaßen geschrieben:

$$f(u) = k \cdot (u - u_1) \cdot (u - u_2) \cdot (u - u_3) \quad (\text{II.1.5})$$

mit k als Konstante. u_1 , u_2 und u_3 entsprechen den Nullstellen. u_1 und u_3 sind stabile Fixpunkte, und u_2 ist der instabile. Um eine Lösung für die partielle Differentialgleichung zu finden, führt man folgende Variablentransformation von $u(x,t)$ nach $U(z)$ durch mit:

$$z = x - v \cdot t \quad (\text{II.1.6})$$

wobei v die konstante Geschwindigkeit der Wellenfront darstellt. Die partielle Differentialgleichung (II.1.4) wandelt sich dabei in eine gewöhnliche Differentialgleichung um:

$$D \cdot U'' + v \cdot U' + k \cdot (U - u_1) \cdot (U - u_2) \cdot (U - u_3) = 0 \quad (\text{II.1.7})$$

Die Striche bezeichnen die Ableitungen nach z . Es gelten die Randbedingungen:

$$U = u_3 \text{ für } z \rightarrow -\infty \quad (\text{II.1.8})$$

$$U = u_1 \text{ für } z \rightarrow +\infty$$

Setzt man $U' = a \cdot (U - u_1) \cdot (U - u_3)$, so läßt sich die Differentialgleichung (II.1.7) mit den Randbedingungen für $a = \sqrt{\frac{k}{2 \cdot D}}$ lösen, und es folgt für die Geschwindigkeit v :

$$v = \sqrt{\frac{D \cdot k}{2}} \cdot (u_1 + u_3 - 2 \cdot u_2) \quad (\text{II.1.9})$$

Wenn der instabile Zustand u_2 den gleichen Abstand von beiden stabilen Zuständen u_1 und u_3 hat, ist die Frontgeschwindigkeit $v=0$ und beide Zustände sind gleich stabil. Das Verhältnis der Zustandsvariablen untereinander bestimmt die Ausbreitungsrichtung.

In einem räumlich ausgedehnten bistabilen System, das sich durch Gleichung (II.1.4) beschreiben läßt, treten als einzige inhomogene Lösungen Fronten auf, die sich mit konstanter Form und konstanter Geschwindigkeit bewegen und das System vom Zustand geringer Stabilität in den global stabilen Zustand überführen. Die stabilen Grenzungen (Attraktoren) in diesem System sind folglich räumlich homogen. Die vorherigen Ausführungen haben gezeigt, daß es einen ausgezeichneten Satz von Parameterwerten gibt, für die eine inhomogene Lösung für $t \rightarrow \infty$ stabil sein sollte, nämlich dann, wenn die Zustände u_1 und u_3 gleich stabil sind. In einem solchen Falle wird in Gleichung (II.1.3) $A=0$, was auch bedeutet, daß die Frontgeschwindigkeit $v=0$ ist. Dies ist jedoch eine entartete Situation in dem Sinn, daß jede kleinste Änderung eines Parameters die Äquistabilität aufheben wird und dafür sorgt, daß sich eine Front ausbreitet, die wiederum zu einem homogenen Zustand führt. Experimentell wird man daher stehende Strukturen in einfachen bistabilen Systemen nicht beobachten können.

Tritt in einem bistabilen System jedoch zusätzlich eine negativ globale Kopplung auf, so können die stehenden Fronten stabilisiert werden. Dabei bedeutet *globale* Kopplung, daß die zeitliche Entwicklung der Variablen u an einem Ort x von dem Mittelwert der Zustandsvariablen $\langle u \rangle$ abhängt. *Negativ* bedeutet, daß ein kleiner werdender Mittelwert einen positiven Beitrag zur zeitlichen Entwicklung an der Stelle x liefert. Allgemein kann ein 1-Variablen-System mit negativ globaler Kopplung durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{\partial u(x,t)}{\partial t} = f(u(x)) + D \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - p \cdot \langle u \rangle, \quad (\text{II.1.1.10})$$

wobei

$$\langle u \rangle = \frac{1}{L} \cdot \int_0^L u(x) dx, \quad (\text{II.1.1.11})$$

p ein beliebiger Parameter und L die Länge des Systems ist.

Am besten läßt sich der Einfluß der negativ globalen Kopplung auf die Musterbildung anhand eines Beispiels erläutern. Angenommen ein langer Eisendraht befinde sich in einer Wasserstoff-Atmosphäre [44]. Der Draht werde mittels eines elektrischen Stromes I erhitzt. Der spezifische Widerstand R des Eisendrahtes in der Wasserstoff-Atmosphäre sei eine nichtlineare Funktion der Temperatur θ . Wie aus Fig.II.1.5 ersichtlich, steigt die Funktion $R=R(\theta)$ stark an, wenn die Temperatur einen kritischen Wert überschreitet.

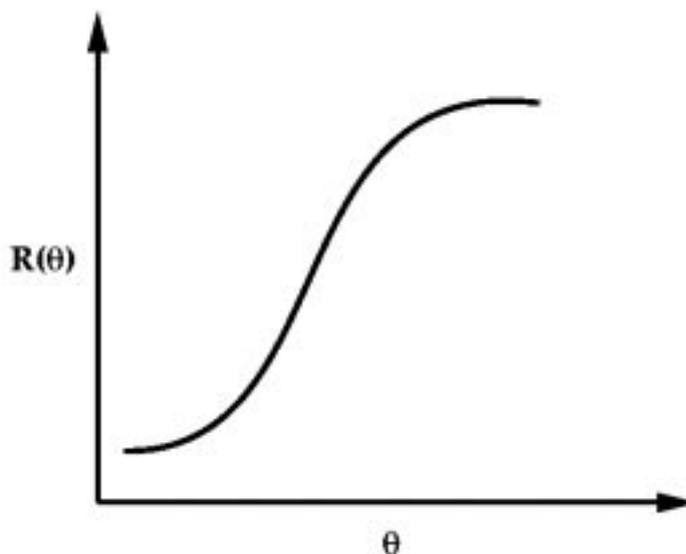


Fig.II.1.5: Spezifischer Widerstand R eines Eisendrahtes in Wasserstoffatmosphäre gegen die Temperatur θ .

Dem Wärmegewinn $Q_+ = I^2 R(\theta)$ steht der Wärmeverlust $Q_- = \gamma_0 \cdot (\theta - \theta_0)$ an die Gasatmosphäre mit der Temperatur θ_0 gegenüber. In diesem Fall lautet die Differentialgleichung für die Temperatur:

$$C \cdot \frac{\partial \theta}{\partial t} = f(\theta) + \chi \cdot \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} \quad (\text{II.1.12})$$

mit $f(\theta) = Q_+ - Q_-$. C ist die Wärmekapazität normiert auf die Einheitslänge des Drahtes, und χ ist seine thermische Leitfähigkeit.

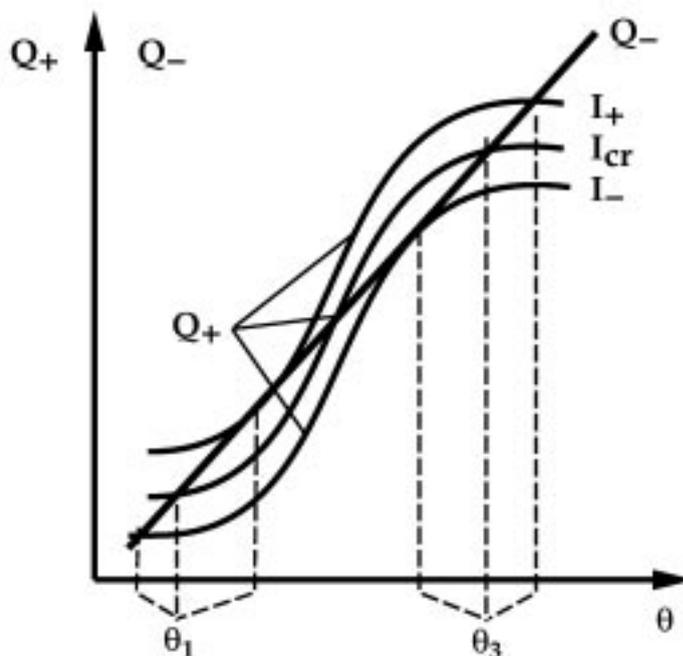


Fig.II.1.6: Wärmeproduktion Q_+ für 3 unterschiedliche Stromwerte I und Wärmeverlust Q_- aufgetragen gegen die Temperatur θ . Die Schnittpunkte entsprechen den stationären Zuständen (Fixpunkten) des Systems. Die stabilen Zustände sind bei θ_1 und θ_3 zu finden.

Angenommen der Strom I habe einen konstanten Wert. In dem Intervall zwischen $I_+ > I > I_-$ besitzt das System 2 stabile Zustände (Fig.II.1.6). Der eine zeichnet sich durch eine hohe Temperatur des Drahtes $\theta = \theta_3$ aus und der andere durch eine niedrige $\theta = \theta_1$. Beide Zustände können als unterschiedliche Phasen angesehen werden. Übergänge von dem einen Zustand in den anderen sind abhängig von den

Systemparametern und zeichnen sich durch fortschreitende Temperaturfronten, die sich von der Region hoher Temperatur zu der Region niedriger Temperatur bewegen (bzw. umgekehrt), aus. Gemäß dem oben Gesagten hängt es von dem Vorzeichen folgenden Integrals ab, in welche Richtung sich die Front ausbreitet:

$$A = \int_{\theta_1}^{\theta_3} f(\theta) d\theta \quad (\text{II.1.13})$$

Wenn $A < 0$ ist, breitet sich die Front in Richtung der Region aus, die die höhere Temperatur ($\theta = \theta_3$) besitzt (Fig.II.1.7). Wenn $A > 0$ ist, wird die Region der niedrigeren Temperatur ($\theta = \theta_1$) verdrängt. Bei $A = 0$ ist die Temperaturfront stationär. In diesem Fall ist ein stabiler heterogener Zustand des Systems möglich. Ein solcher ist jedoch aufgrund geringer Parameterschwankungen nicht beobachtbar.

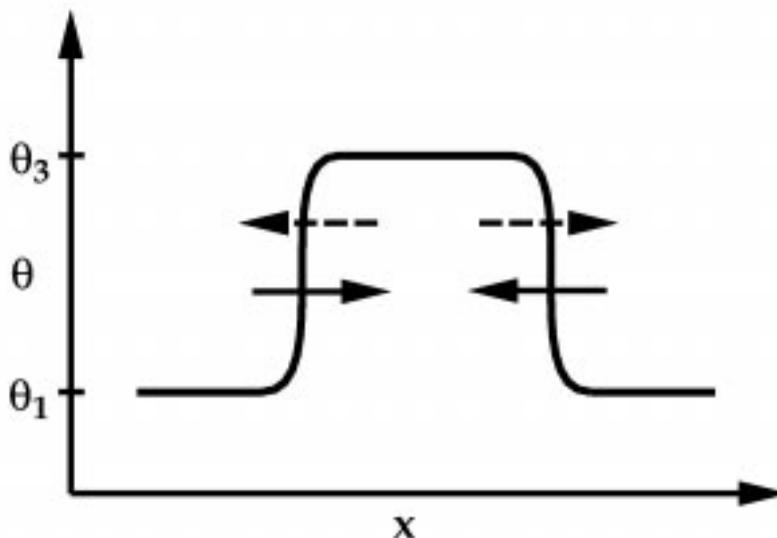


Fig.II.1.7: Temperatur θ gegen den Ort x auf dem Eisendraht. θ_1 und θ_3 sind 2 stabile Zustände eines bistabilen Systems. Wenn $A < 0$ ist (siehe Gl.II.1.12), breitet sich der Zustand θ_1 (durchgezogene Pfeile) aus. Für $A > 0$ breitet sich der Zustand θ_3 aus (gestrichelte Pfeile). Bei $A = 0$ ist die Front stationär.

Betrachten wir nun, wie sich das Verhalten des Systems ändert, wenn nicht ein konstanter Strom vorgegeben wird, sondern eine konstante Spannung. Bei konstanten U zwischen beiden Enden des Drahtes variiert der Gesamtstrom I mit dem Gesamtwiderstand des Drahtes:

$$I = U \cdot \left[\int_{-L_0}^{L_0} R(\theta(x)) dx \right]^{-1} \quad (\text{II.1.14})$$

mit $2L_0$ als Gesamtlänge des Drahtes. Die Dynamik hängt nun also vom mittleren Widerstand ab. Angenommen der den kalten Draht ($\theta=\theta_1$) durchfließende Strom I überschreite die kritische Größe I_{CR} , bei der $A=0$ ist. Treten nun eine oder mehrere lokale Störungen auf (z.B. durch Erhitzen des Drahtes an einem oder mehreren Punkten), entstehen pro Störung 2 Temperaturfronten, die den Zustand höherer Temperatur auf Kosten des Zustandes niedriger Temperatur auf dem Draht ausbreiten. Da die Regionen hoher Temperatur anwachsen, steigt auch der Gesamtwiderstand des Drahtes. Dies führt zu einer Abnahme des Stromes, und A sinkt (Gl.II.1.12). Wenn der kritische Strom I_{CR} erreicht ist, ist $A=0$ und die Fronten bleiben stehen. In diesem Fall wird der Draht in Regionen hoher Temperatur θ_3 und einem hohen Widerstand $R(\theta_3)$ und Regionen niedriger Temperatur θ_1 mit einem niedrigen Widerstand $R(\theta_1)$ gespalten. Die globale Rückkopplung über den mittleren Widerstand stabilisiert also stehende Fronten.

Der Strom läßt sich nun wie folgt beschreiben:

$$I = \frac{U}{2 \cdot (R_3 \cdot l_3 + R_1 \cdot l_1)} \quad (\text{II.1.14})$$

mit $R_3=R(\theta_3)$ und $R_1=R(\theta_1)$. $2l_3$ entspricht der Länge aller Regionen hoher Temperatur auf dem Eisendraht und $2l_1$ der geringer Temperatur. Bei einer Erhöhung der Spannungsdifferenz U , wird die Länge der heißen Regionen und des Gesamtwiderstands verändert, nicht jedoch der Gesamtstrom I , der durch den Draht

fließt. Die stehende Strukturen existieren also in einem weiten Parameterbereich. Darüber hinaus wirkt das System als Stromstabilisator, da sich in dem Bereich, in dem stehende Strukturen existieren, immer ein Strom einstellen wird, der der kritischen Stromdichte entspricht.

II.2. Allgemeines zur Reduktion von Peroxodisulfat an Metallelektroden

Gegenstand dieses Abschnittes ist es, den Leser mit dem elektrochemischen System dieser Arbeit vertraut zu machen. Er soll einen Überblick gewinnen, was über den Verlauf der Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ an Metallelektroden bekannt ist, warum das System aus der Sicht der nichtlinearen Dynamik so interessant ist und wie man sein dynamisches Verhalten verstehen und mathematisch beschreiben kann.

Die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion ist die Reduktion von Peroxodisulfat an Silberelektroden. Bei der Reduktion werden Elektronen von der Elektrode an das Peroxodisulfat übertragen, und das $S_2O_8^{2-}$ wird zu SO_4^{2-} reduziert. Die Reaktionsgleichung lautet wie folgt:



Das Nernst-Potential dieser Reaktion liegt bei +1.31V vs Hg/Hg₂SO₄¹.

Die Reduktion findet an der äußeren Helmholtz-Schicht ungefähr 1nm vor der Elektrode statt. Hierbei handelt es sich um eine Elektronen-Durchtrittsreaktion. Generell ist die Doppelschicht entsprechend der Gouy-Chapman-Stern-Theorie in 2 Bereiche zu gliedern (Fig.II.2.1). Zum einen gibt es die starre Doppelschicht, die aus der an der Elektrode haftenden, solvatisierten ersten Ionenlage in der Flüssigkeit besteht. Sie besitzt eine Ausdehnung von ungefähr 1nm und ihre Grenze zu der restlichen Flüssigkeit trägt die Bezeichnung äußere Helmholtz-Schicht. An dieser Position schließt sich zum anderen die diffuse Doppelschicht an, in der noch eine Raumladung vorhanden ist, die Ionen aber nicht mehr unbeweglich aneinander hängen. Die Dicke der diffusen Doppelschicht hängt von der Konzentration der Ionen im Elektrolyten ab und ist umgekehrt proportional zur Wurzel der Ionenstärke. Bei einem verdünnten Peroxodisulfatsystem mit einer Konzentration

¹ Alle in dieser Arbeit angeführten Potentiale beziehen sich auf die Hg/Hg₂SO₄ -Referenzelektrode.

von 0.2mM beträgt sie ungefähr 50nm. Am Ort der Reduktion liegt das Potential ϕ_{Fr} vor. Dies entspricht nicht dem Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} , so daß für die eigentliche Triebkraft der Reaktion die Potentialdifferenz $\phi_{DL} - \phi_{Fr}$ entscheidend ist.

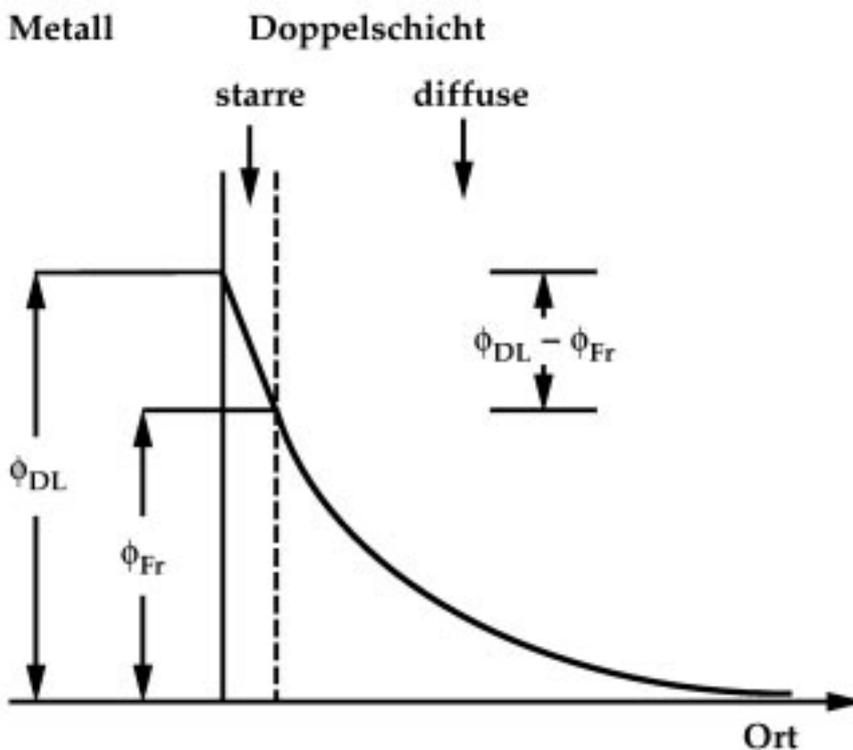


Fig.II.2.1: Das Potential ϕ gegen den Abstand von der Metallelektrode innerhalb der Doppelschicht. Die Doppelschicht gliedert sich in einen starren Teil und einen diffusen Teil. Die starre Doppelschicht endet am Ort der Reaktion (~ 1 nm von der Elektrode entfernt) und zeigt einen linearen Potentialabfall. Die diffuse Doppelschicht besitzt in verdünnten Lösungen eine Ausdehnung von ca. 50nm, und das Potential fällt räumlich exponentiell ab. Die Differenz des Potentialabfalls ϕ_{Fr} zwischen dem Ort der Reaktion und dem Ende der Doppelschicht und dem Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} ist entscheidend für die Triebkraft der Reaktion.

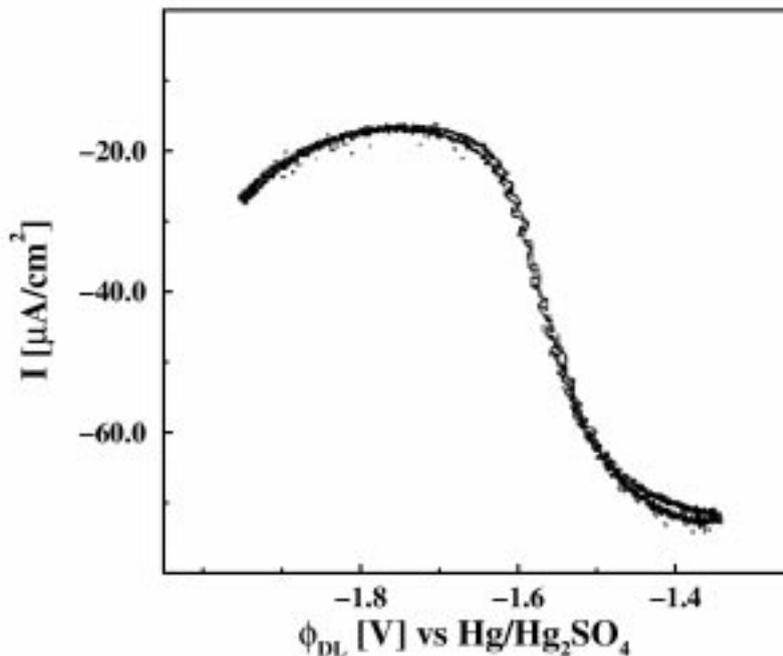


Fig.II.2.2: Stromdichte I gegen den Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} des $\text{Ag}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Systems bei pH 10. Die $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ Konzentration betrug 0.2mM und die Vorschubgeschwindigkeit 50mV/s. Zwischen -1.6V und -1.4V tritt ein Bereich mit einem negativ differentiellen Widerstand auf.

Charakteristisch für jedes elektrochemische System ist die Strom-Spannungs-Kurve, auch als Cyclovoltammogramm (CV) bekannt. Aufgetragen ist hierbei die Stromdichte I gegen den Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} . Das CV der Reduktion von Peroxodisulfat an einer rotierenden polykristallinen Silberelektrode für eine Lösung mit geringer Elektrolytkonzentration ist in Fig.II.2.2. wiedergegeben. In der Strom-Spannungs-Kurve ist deutlich ein Bereich mit einem *negativ differentiellen Widerstand (NDW)* zu erkennen, für den gilt:

$$\frac{\partial I}{\partial \phi_{DL}} < 0 . \quad (\text{II.2.2})$$

Dieser Bereich wird durch einen Zustand hoher Stromdichte bei -1.4V (*aktiv*) und einen geringer Stromdichte bei -1.6V (*passiv*) eingegrenzt. Warum aber zeigt das

$\text{Ag}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ System bei geringen Konzentrationen einen negativ differentiellen Widerstand? Allgemein ist der Reduktionsstrom I proportional der Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen n (bei einer Reduktion trägt n ein negatives Vorzeichen und bei einer Oxidation ein positives), der Konzentration c , der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Elektrodenoberfläche A :

$$I = n \cdot F \cdot c \cdot k \cdot A. \quad (\text{II.2.3})$$

$$\text{mit } k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \phi\right) \quad (\text{II.2.4})$$

F ist die Faradaykonstante, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur und ϕ das Potential am Ort der Reaktion. Ein NDW liegt vor, wenn eine der drei folgenden Bedingungen erfüllt ist:

$$\text{(a)} \quad \frac{\partial c}{\partial \phi_{DL}} < 0 \quad (\text{II.2.2a})$$

$$\text{(b)} \quad \frac{\partial k}{\partial \phi_{DL}} < 0 \quad (\text{II.2.2b})$$

$$\text{(c)} \quad \frac{\partial A}{\partial \phi_{DL}} < 0. \quad (\text{II.2.2c})$$

Der NDW des Peroxodisulfat-Systems hat seinen Ursprung in der Abnahme der Konzentration der elektroaktiven Spezies mit zunehmender Überspannung (Fall (a)), auch als *Frumkin-Effekt* bekannt. Die Konzentration c_{Fr} am Ort der Reaktion differiert aufgrund elektrostatischer Effekte von der Volumenkonzentration c außerhalb der Doppelschicht um einen Boltzmann-Faktor:

$$c_{Fr} = c \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot F}{RT} \cdot \phi_{Fr}\right). \quad (\text{II.2.5})$$

z entspricht der Ladungszahl der Ionen (positiv im Falle von Kationen, negativ im Falle von Anionen). Eine Abnahme der Konzentration der reagierenden Spezies bei

steigendem Potential liegt dann vor, wenn Kationen positiv vom Nullladungspotential oxidiert werden (sowohl die Anzahl der bei der Reaktion übertragenen Elektronen n als auch das Potential ϕ_{Fr} tragen ein positives Vorzeichen) oder Anionen negativ vom pzc reduziert werden. Das Potential ϕ_{Fr} am Ort der Reaktion trägt die Bezeichnung *Frumkin-Potential*, benannt nach dem Forscher, der erstmals diesen Mechanismus aufklärte [16]. In der Literatur gibt es eine Vielzahl von Beispielen für diesen Effekt [45], doch ist die bekannteste der untersuchten Reaktionen die Reduktion von $S_2O_8^{2-}$, hauptsächlich von Frumkin et al. studiert [16-18]. Das Peroxodisulfatsystem dient somit als Modellsystem.

Auch die anderen beiden Fälle (b) und (c) können zu NDW's führen. Bei dem Peroxodisulfat-System sind sie jedoch nicht zu erwarten. Im Falle (b) ist der Grund des NDW's in der Abnahme der Elektronen-Transferrate bei zunehmenden Potential zu suchen. Dies kann Adsorbaten zugeschrieben werden, die die Reaktion nicht behindern, aber die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Potential steigern. Bekannte Beispiele sind Metallabscheidungsreaktionen in Gegenwart von organischen Substanzen [46-48]. Das negative Vorzeichen des NDW's kann seinen Ursprung aber auch in der Desorption eines Katalysators bei zunehmendem Potential haben. Ein Beispiel sind Reduktionsreaktionen an Hg in Gegenwart von Halogeniden oder Thiocyanat [49-52]. Der katalytische Effekt ist den Anionen zuzuschreiben, die an der Oberfläche spezifisch adsorbiert sind und den Elektronentransfer durch Komplexierung der zu reduzierenden Substanz unterstützen. Je negativer das Potential ist, desto weniger Katalysatoren befinden sich auf der Oberfläche, und die Reaktionsrate nimmt ab. Im Falle des $Ag/S_2O_8^{2-}$ -Systems müßte entweder eine Substanz vorhanden sein, die die Aktivierungsenergie mit zunehmendem Potential steigert, oder aber ein Katalysator vorhanden sein, der sich auch noch negativ vom pzc auf der Oberfläche befindet. Über beide Möglichkeiten ist nichts bekannt.

Im Falle (c) ist der Ursprung des NDW's eine Abnahme der Elektrodenoberfläche A bei zunehmendem Potential. Dies geschieht häufig durch potentialabhängige Adsorption von Spezies, die die Reaktion behindern, oder in Form von

„Elektrodenvergiftung“ durch die Ausbildung von Oxidschichten [53]. In dem $\text{Ag}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ System befindet sich der pzc im Bereich des NDW's. Eine spezifische Adsorption von Ionen findet nur positiv vom pzc statt. Auch liegt der Bereich des NDW's weit negativer als das Nernst-Potential der Ag-Oxidation. Eine Abnahme der Elektrodenoberfläche A bei zunehmenden Potential ist somit nicht als Grund für den bei dem $\text{Ag}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ System auftretenden NDW anzunehmen.

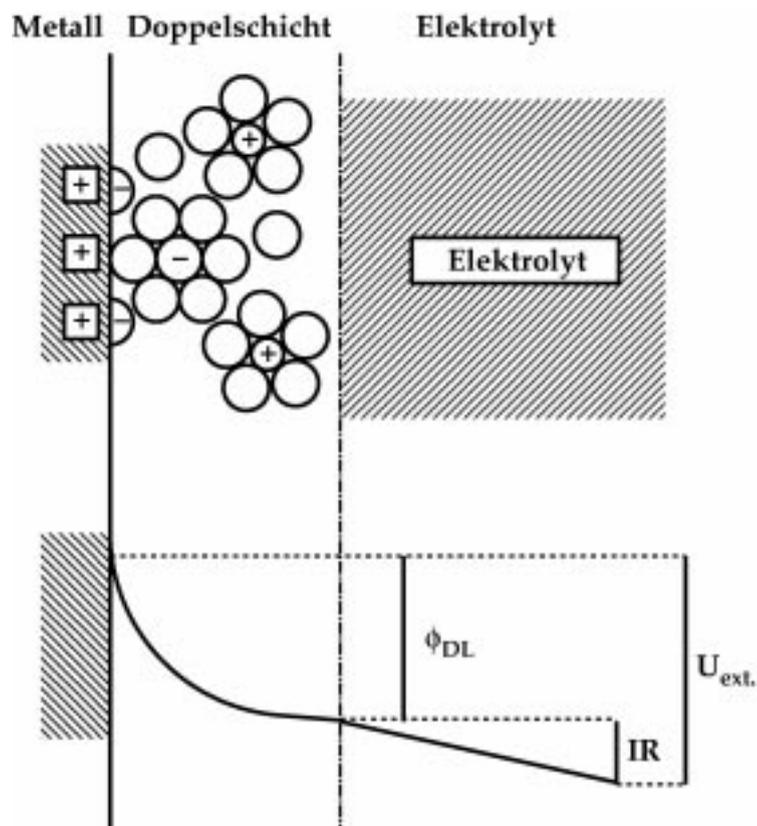


Fig.II.2.3: Schematische Darstellung der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche. An der Elektrode bildet sich durch Angleichung der Fermi-Niveaus des Metalls und der Flüssigkeit eine Raumladungszone aus. Über diese Doppelschicht fällt ein Potential ϕ_{DL} ab. Wenn ein Strom fließt, dann fällt über den Elektrolyten die Spannung IR ab.

Generell ist bei der Aufzeichnung einer Strom-Spannungs-Kurve zu beachten, daß, wenn die Referenzelektrode RE nicht direkt am Ende der Doppelschicht plaziert ist, sich die extern angelegte Spannung U aus dem Potentialabfall über die Doppelschicht und dem Potentialabfall über den Elektrolyten IR zusammensetzt (Fig.II.2.3):

$$U = \phi_{DL} + IR \quad (\text{II.2.6})$$

Bei hohen Strömen und verdünnten Elektrolyten, wie bei dem 0.02mM Peroxodisulfat-Systemen, ist ein solcher IR-Abfall nicht zu vernachlässigen. Dies bedeutet, daß die stationären Stromwerte auf der einen Seite gegeben sind durch die Strom-Spannungscharakteristik der Reaktion, d.h. $I(\phi_{DL})$, auf der anderen Seite aber auch der Gleichung $I = \frac{U - \phi_{DL}}{R}$ genügen müssen.

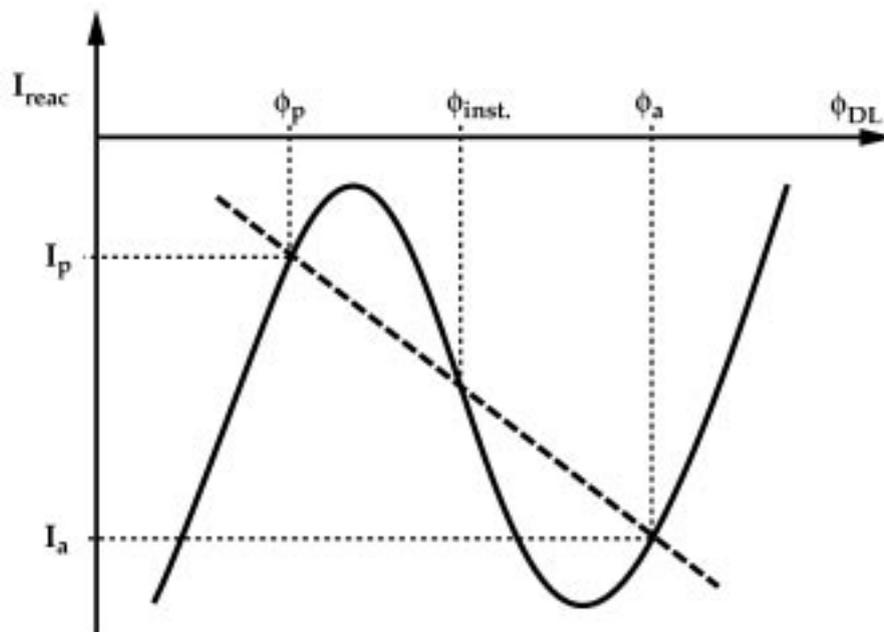


Fig.II.2.4: Die Reaktionsstromdichte I (durchgezogene Linie) gegen den Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_{DL} . Der Reaktionsstrom steigt aus dem Kathodischen kommend mit zunehmender Überspannung an, bis der Bereich des negativen differentiellen Widerstandes (NDW) erreicht ist. In diesem Abschnitt sinkt der Reaktionsstrom. Positiv des NDW-Bereiches steigt der Reaktionsstrom wieder an. Der IR-Abfall ist als gestrichelte Linie dargestellt. Der Schnittpunkt im Bereich des NDWs bei $\phi_{inst.}$ entspricht dem instabilen Fixpunkt und die anderen beiden Schnittpunkte bei ϕ_p und ϕ_a den stabilen Zuständen.

Dieser Sachverhalt ist für eine N-förmige Strom-Spannungscharakteristik in Fig.II.2.4 graphisch veranschaulicht. Wie daraus hervorgeht, können diese Bedingungen bei einer externen Spannung für 3 mögliche ϕ_{DL} erfüllt sein. Aufgrund der nichtlinearen Dynamik sind aber nur 2 Zustände zeitlich stabil (Bistabilität). Der Schnittpunkt im Bereich des NDW's bei $\phi_{inst.}$ entspricht einem instabilen Fixpunkt und die anderen beiden Schnittpunkte jeweils stabilen. Letztere haben unterschiedliche Charakteristika: Im Falle des passiven Zustandes ist der Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_p groß und die Stromdichte gering, während bei dem aktiven Zustand der Potentialabfall über die Doppelschicht ϕ_a klein und die Stromdichte hoch ist (Fig.II.2.5).

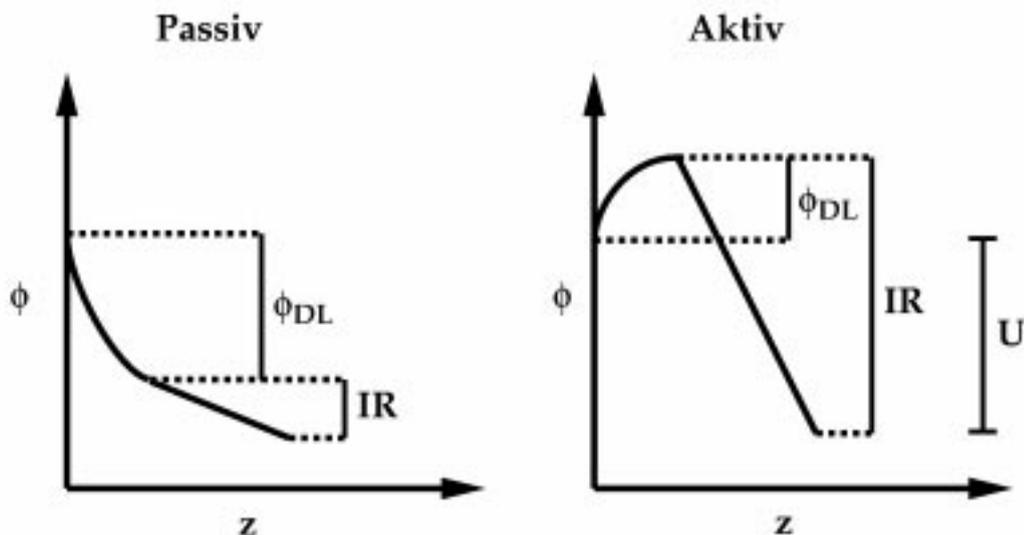


Fig.II.2.5: Das Potential ϕ gegen den Abstand z senkrecht zur Elektrode. Der passive Zustand zeichnet sich durch einen hohen ϕ_{DL} und einen geringen IR-Abfall aus. Der aktive Zustand besitzt einen niedrigen ϕ_{DL} und eine hohen IR-Abfall. U entspricht der externen Spannung.

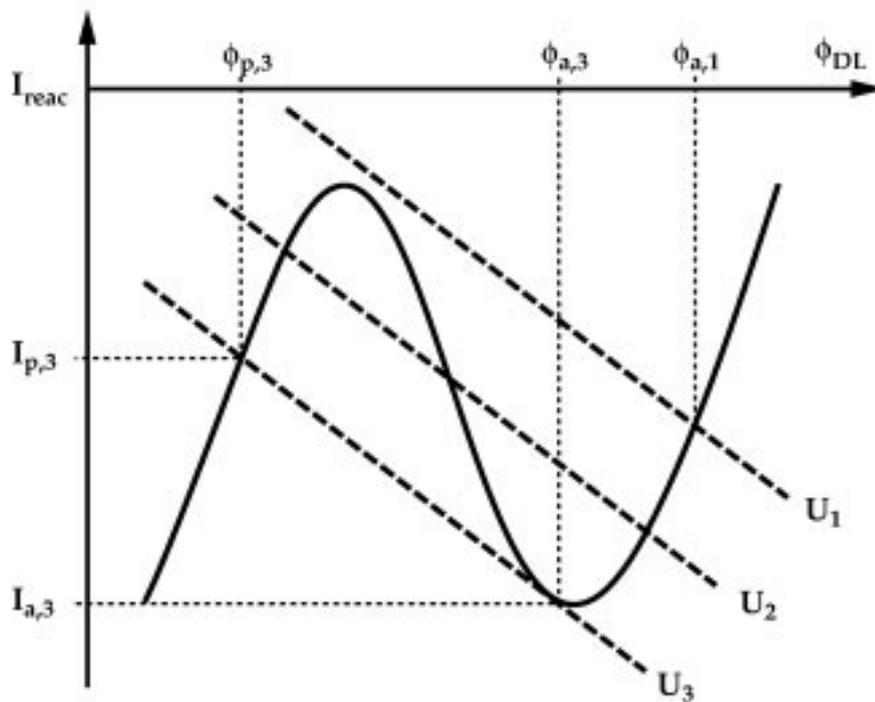


Fig.II.2.6: Verschiebung der Lastgeraden bei Verringerung der externen Spannung. Bei U_1 existiert nur der aktive Zustand mit $\phi_{a,1}$. Wird die externe Spannung weiter erniedrigt, sind im NDW-Bereich 2 stabile Zustände möglich (U_2), doch liegt bei Spannungsvariation aus dem aktiven Zustand kommend weiterhin der aktive Zustand vor. Kurz vor der Verschiebung in den monostabilen Bereich (U_3) existieren nur noch 2 Zustände. Eine infinitesimale Verringerung von U_3 bewirkt einen Übergang des aktiven Zustandes mit $\phi_{a,3}$ in den passiven mit $\phi_{p,3}$. Gleichzeitig fällt die Stromdichte von $I_{a,3}$ auf $I_{p,3}$ ab.

Wird nun die externe Spannung erhöht (verringert), so verschiebt sich die Lastgerade parallel zu höheren (niedrigeren) Stromwerten. Somit können entweder 3 Schnittpunkte zwischen der Lastgeraden und dem Reaktionsstrom oder nur ein einziger Schnittpunkt vorliegen. Der bistabile Bereich kann also durch Veränderung von U in einen monostabilen überführt werden bzw. umgekehrt. Angenommen bei U_1 existiere nur ein Schnittpunkt mit einem $\phi_{a,1}$ positiv des NDW-Bereiches (Fig.II.2.6). Hierbei handelt es sich um den aktiven Zustand. Wird nun die externe Spannung erniedrigt, verschiebt sich ϕ_a zu negativeren Werten und die Stromdichte nimmt stetig zu. Schließlich erreicht die Lastgerade den Bereich des NDW's (U_2). In diesem treten 3 Schnittpunkte zwischen der Lastgeraden und dem Reaktionsstrom auf, und außer dem aktiven ist auch der passive als stabiler Zustand möglich. Solange jedoch keine Störungen auftreten (z.B. Fluktuationen), liegt in dem NDW-

Bereich auch weiterhin nur der aktive Zustand vor. Erst mit dem Erreichen des monostabilen Bereiches ist nur noch der passive Zustand erlaubt. An der Grenze zwischen bistabilem und monostabilem Bereich existieren 2 Schnittpunkte zwischen der Lastgeraden und dem Reaktionsstrom (I_3). Eine infinitesimale Verringerung der externen Spannung reicht aus, daß der aktive Zustand mit $\phi_{a,3}$ in den passiven mit $\phi_{p,3}$ überführt wird. Dies führt zu einer Abnahme der Stromdichte von $I_{a,3}$ auf $I_{p,3}$. Umgekehrtes Verhalten ist zu erwarten, wenn man von einem Schnittpunkt negativ des NDW's mit einem passiven Zustand ausgeht und die externe Spannung erhöht. In beiden Fällen liegt der jeweilige Ausgangszustand auch im Bereich des NDW's vor, so daß in der Auftragung der Stromdichte I gegen die externe Spannung U eine Hysterese zu erwarten ist. Und dies ist auch durchaus experimentell gefunden worden (Fig.II.2.7):

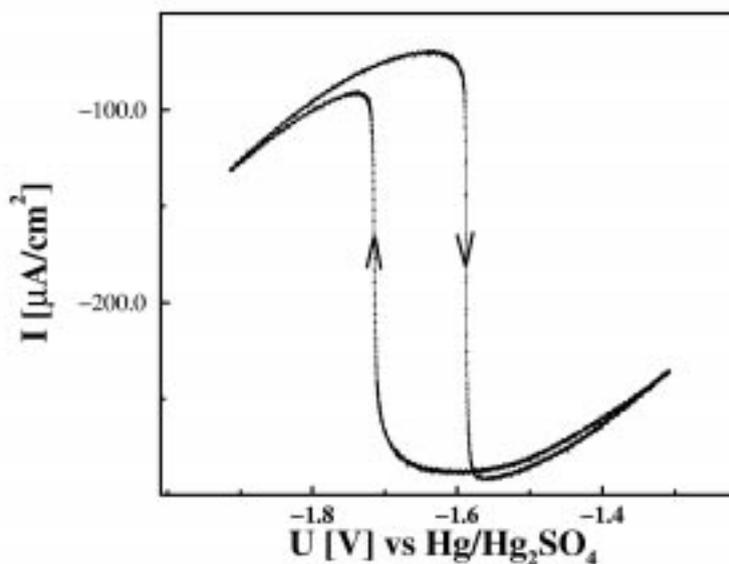


Fig.II.2.7: CV des Systems Ag/Peroxodisulfat. Deutlich ist Bistabilität erkennbar. Der Zustand geringer Stromdichte wird als „passiv“ und der hoher Stromdichte als „aktiv“ bezeichnet. Peroxodisulfat-Konzentration: 0.2mM. Vorschubgeschwindigkeit: 50mV/s.

Die Wiedergabe der Aufladung der Doppelschicht in Form eines Kondensators in diesem Ersatzschaltbild basiert auf dem Helmholtz-Modell eines Plattenkondensators [54]. Das Metall repräsentiert die eine Platte mit einer Fläche A und die Raumladung des Elektrolyten die andere Platte des Kondensators. Dieser Kondensator besitzt eine spezifische Kapazität C_{DL} , und über die Doppelschicht fällt die Spannung ϕ_{DL} ab. Verändert sich die Spannung zeitlich, so ändert sich auch die Raumladung in der Doppelschicht, und der Kondensator lädt sich auf. Hierbei fließt ein Strom I_{cap} , und es gilt:

$$I_{cap} = A \cdot C_{DL} \cdot \dot{\phi}_{DL} \quad (\text{II.2.7})$$

Der Reaktionswiderstand ist ein nicht-Ohmscher Widerstand. Der Reaktionsstrom I_{reac} , der durch ihn fließt, lässt sich entsprechend Gleichung (II.2.3) und (II.2.4) unter Berücksichtigung der Frumkin-Korrektur der Konzentration c_{Fr} (Gleichung (II.2.6)) und des Frumkin-Potentials ϕ_{Fr} am Ort der Reaktion wie folgt formulieren:

$$I_{reac} = n \cdot F \cdot A \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (\phi_{DL} - \phi_{Fr})\right) \cdot c \cdot \exp\left(-\frac{z \cdot F}{R \cdot T} \cdot \phi_{Fr}\right) \quad (\text{II.2.8})$$

Der Elektrolyt stellt einen Ohmschen Widerstand dar (Gl.II.2.6).

Aus den Kirchhoffschen Gesetzen folgt:

$$I = I_{cap} + I_{reac} \quad (\text{II.2.9})$$

Die Gleichungen (II.2.6), (II.2.7) und (II.2.8) in (II.2.9) eingesetzt ergeben die Differentialgleichung zur Beschreibung der Dynamik des Potentialabfalls über die Doppelschicht ϕ_{DL} :

$$A \cdot C_{DL} \cdot \dot{\phi}_{DL} = -n \cdot F \cdot A \cdot k_0 \cdot \exp\left(-\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot (\phi_{DL} - \phi_{Fr})\right) \cdot c \cdot \exp\left(-\frac{n \cdot F}{R \cdot T} \cdot \phi_{Fr}\right) + \frac{U - \phi_{DL}}{R}$$

(II.2.10)

oder vereinfacht (II.2.11):

$$A \cdot C_{DL} \cdot \dot{\phi}_{DL} = -I_{reac}(\phi_{DL}) + \frac{U - \phi_{DL}}{R}$$

(II.2.11)

Bisher wurde angenommen, daß die Dynamik des Potentialabfalls über die Doppelschicht $\dot{\phi}_{DL}$ unabhängig von jeglichen räumlichen Koordinaten ist. Ein Zustandswechsel von dem aktiven Zustand in den passiven (und umgekehrt) fände nach diesem Modell an allen Punkten der Elektrode gleichzeitig statt. Wie sieht aber ein solcher Übergang unter raumzeitlichen Gesichtspunkten aus?

Betrachten wir ein bistabiles elektrochemisches System und nehmen an, daß ein Teil der Elektrode sich in einem der beiden stabilen Zustände, dem aktiven, befinde und der andere Teil in dem anderen, dem passiven (Fig.II.2.9). Da sich sowohl die Potentialabfälle über die Doppelschicht als auch die IR-Abfälle im Elektrolyten bei beiden Zuständen unterscheiden, wird das elektrische Feld im Elektrolyten auch Komponenten parallel zur Elektrode besitzen, die wiederum zu Migrationsströmen parallel zur Elektrode führen. Die Migrationsströme wirken einer Potentialinhomogenität entgegen, d.h. sie dehnen die Grenze zwischen 2 unterschiedlichen Zuständen zu einem einen Potentialgradienten enthaltenden Grenzbereich aus. Unabhängig davon, welcher Zustand der stabilere der beiden ist, sorgt die Dynamik dafür, daß alle Zustände negativ (positiv) des instabilen Zustandes zum passiven (aktiven) Zustand getrieben werden. Ist die Potentialdifferenz zwischen dem aktiven Zustand und dem instabilen Fixpunkt ϕ_{inst} geringer (höher) als die zwischen dem passiven Zustand und dem instabilen Fixpunkt, so nimmt die Zustandsvariable ϕ_{DL} innerhalb des Grenzabschnittes überwiegend den Wert des passiven (aktiven) Zustandes an. Dies bedeutet, daß sich

dieser auf Kosten des aktiven (passiven) ausbreitet, und es kommt zu einer Wellenfront. Dies ist qualitativ ganz analog zu der Abbildung der weiter oben beschriebenen Wellenfront (Fig.II.1.4).

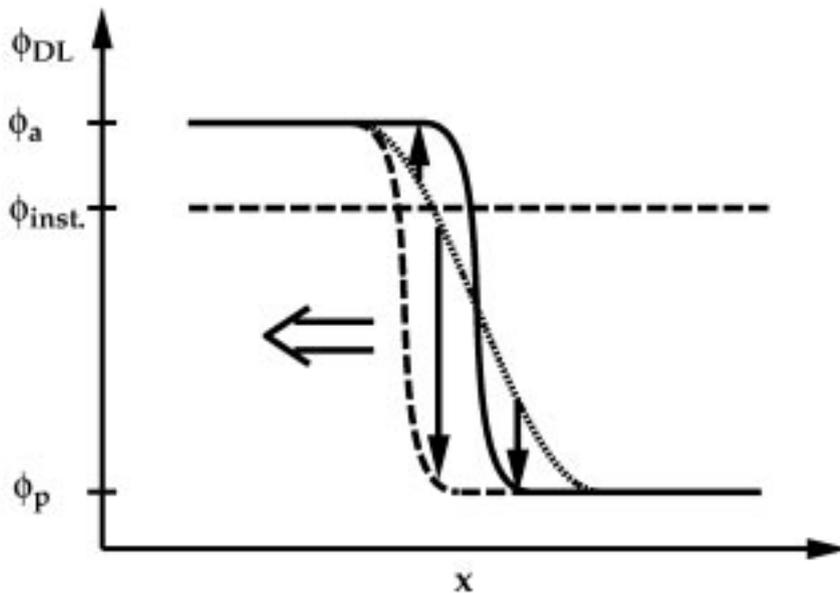


Fig.II.2.9: Schematische Darstellung des Zustandekommens einer Wellenfront im bistabilen Bereich eines elektrochemischen Systems für den Fall einer 1-dimensionalen Elektrode. Gezeigt ist der Verlauf des Doppelschichtpotentials als Funktion des Ortes. Es treten 2 Zustände auf, der aktive mit ϕ_a und der passive mit ϕ_p (geschlossene Kurve). Migrationsströme sorgen für eine Abflachung der Potentialverteilung (punktierte Kurve). Die Dynamik treibt alle Potentiale unterhalb eines Grenzpotentials $\phi_{inst.}$ (gestrichelte horizontale Linie) in den passiven Zustand und alle Potentiale oberhalb dieses in den aktiven Zustand. Es kommt zu einer Ausbreitung des passiven Zustandes (gestrichelte Kurve).

Wie läßt sich diese räumliche Kopplung in das Modell der Dynamik des Potentialabfalls über die Doppelschicht $\dot{\phi}_{DL}$ integrieren? Angenommen das Ersatzschaltbild beinhalte eine räumliche Dimension und sehe wie in Fig.II.2.10 dargestellt aus [20,23].

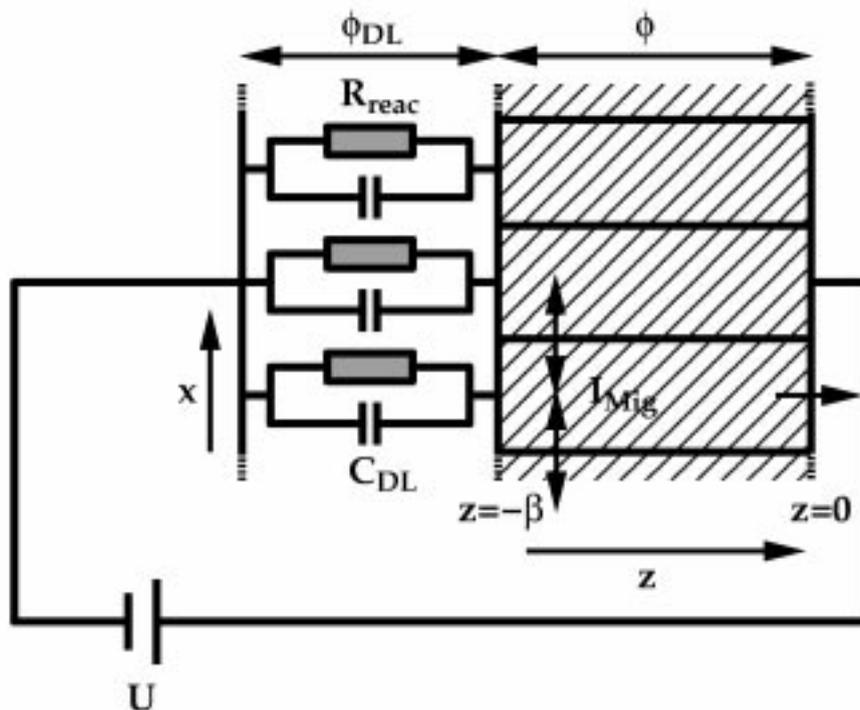


Fig.II.2.10: Ersatzschaltbild für ein räumlich ausgedehntes, elektrochemisches System. Der Elektrolyt ist als 2-dimensionale zylindrische Oberfläche anzusehen. Die x -Richtung ist parallel und die z -Richtung vertikal zur Elektrode. Jeder Punkt der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche kann als Parallelschaltung aus einem Kondensator mit der spezifischen Kapazität C_{DL} und einem Reaktionswiderstand R_{reac} angesehen werden. Zwischen dem Ende der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche und der Referenzelektrode befindet sich der Elektrolyt. Innerhalb des Elektrolyten fließen Migrationsströme.

Die elektrochemische Zelle bestehe aus einer 1-dimensionalen Elektrode mit periodischen Randbedingungen, während der Elektrolyt ein elektroneutrales Medium mit der spezifischen Leitfähigkeit σ sei. Dies ist die idealisierte Beschreibung einer Ringelektrode, deren Umfang wesentlich größer ist als ihre Breite. Die Referenzelektrode befinde sich am Ort der Gegenelektrode. Bei letzteren handele es sich ebenfalls jeweils um eine Ringelektrode mit einem Umfang, der der WE entspreche. Der Bereich zwischen der Elektrode und dem Ende der Doppelschicht ist als Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche anzusehen. Jedes infinitesimale Segment der Elektrode, oder präziser ausgedrückt der Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche, besteht aus einer Parallelschaltung aus einem Kondensator mit der Kapazität C_{DL} und einem nicht-Ohmschen

Reaktionswiderstand R_{reac} . Am Ort x fällt über die Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche senkrecht zur Elektrode (in z -Richtung) das Potential $\phi_{DL}(x)$ ab. Die Position $z=-\beta$ entspricht dem Ende der Doppelschicht. Für jeden Zeitpunkt t gilt:

$$U = \phi_{DL}(x, t) + \phi(x, t)|_{z=-\beta} \quad (\text{II.2.12})$$

wobei $\phi(x, t)|_{z=-\beta}$ das Potential im Elektrolyten am Ende der Doppelschicht darstellt.

Das Potential am Ort der Referenzelektrode $\phi(x, t)|_{z=0}$ wird willkürlich auf Null gesetzt.

Aufgrund der Elektroneutralität (II.2.13) läßt sich das Potential $\phi(x, z, t)$ an einem Punkt (x, z) im Elektrolyten in guter Näherung durch die Laplace-Gleichung (II.2.14) wiedergeben:

$$\sum_i n_i \cdot c_i = 0 \quad (\text{II.2.13})$$

$$\Delta\phi(x, z, t) = 0 \quad (\text{II.2.14})$$

Die elektrische Feldkomponente in x -Richtung verursacht Migrationsströme I_{mig} parallel zur Elektrode. Aufgrund der Strombilanz gilt für jedes infinitesimale Teilstück der Elektrode an der Stelle x :

$$I_{cap} + I_{reac} = I_{mig, z=-\beta} \quad (\text{II.2.15})$$

Der Migrationsstrom $I_{mig, z=-\beta}$ fließt in z -Richtung durch die Elektrode/Elektrolyt Grenzfläche am Ort x der Arbeitselektrode. Dieser ergibt sich aber wegen der Kontinuitätsgleichung aus dem Integral über die in das infinitesimale Teilstück im Elektrolyten herein- und herausfließenden Migrationsströme in x -Richtung und dem Migrationsstrom in z -Richtung durch die Äquipotentialfläche am Ort der RE $z=0$:

$$I_{mig,z=-1} = -\frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\int_{z=-\beta}^0 \frac{\partial^2 \phi(x,t)}{\partial x^2} \cdot dz + \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial z} \Big|_{z=0} \right) \quad (\text{II.2.16})$$

β ist der Abstand zwischen WE und RE und σ die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten. β/σ entspricht also dem Widerstand zwischen WE und RE pro Einheitsfläche. Aus den Gleichungen (II.2.7), (II.2.14) und (II.2.16) eingesetzt in (II.2.15) folgt:

$$A \cdot C_{DL} \cdot \frac{\partial \phi_{DL}(x,t)}{\partial t} = -I_{reac}(\phi_{DL}) - A \cdot \frac{\sigma}{\beta} \cdot \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial z} \Big|_{z=-\beta} \quad (\text{II.2.17})$$

Erweitert man die Gleichung um den Term $\left(A \cdot \frac{\sigma}{\beta} \cdot \phi(x,t) \Big|_{z=-\beta} - A \cdot \frac{\sigma}{\beta} \cdot \phi(x,t) \Big|_{z=-\beta} \right)$, so gilt:

$$A \cdot C_{DL} \cdot \frac{\partial \phi_{DL}(x,t)}{\partial t} = -I_{reac}(\phi_{DL}) + A \cdot \frac{\sigma}{\beta} \cdot \phi(x,t) \Big|_{z=-\beta} - A \cdot \frac{\sigma}{\beta} \cdot \left(\phi(x,t) \Big|_{z=-\beta} + \frac{\partial \phi(x,t)}{\partial z} \Big|_{z=-\beta} \right) \quad (\text{II.2.18})$$

Vergleicht man diese Differentialgleichung des Potentialabfalls über die Doppelschicht für das Modell 1-dimensionaler Elektroden (II.2.18) mit der Differentialgleichung ohne Berücksichtigung der räumlichen Dimension (II.2.11), so erkennt man, daß sich die Terme auf der jeweilig linken Gleichungsseite entsprechen. Auch die ersten beiden Terme auf der rechten Gleichungsseite entsprechen sich. Somit stellt der dritte Term der Differentialgleichung des Modells einer 1-dimensionalen Elektrode den *räumlichen Kopplungsterm* dar. Er übernimmt also die Rolle des Diffusionsterms in der Modellgleichung (II.1.4) aus Abschnitt II.1.

Es gilt festzuhalten, daß die Reduktion von $S_2O_8^{2-}$ von der äußeren Helmholtz-Schicht aus stattfindet. In der Strom-Spannungs-Kurve zeigt sich ein negativ differentieller Widerstand, der auf den Frumkin-Effekt zurückzuführen ist. Die rein zeitliche Dynamik dieses Systems läßt sich mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes bestehend aus einer Parallelschaltung aus Kondensator und Reaktionswiderstand, an die sich seriell der Elektrolytwiderstand anschließt, beschreiben. Ein etwas komplizierteres Ersatzschaltbild ist für das Verständnis der raumzeitlichen Dynamik notwendig. Es geht von einer Parallelschaltung aus einem Kondensator und dem Reaktionswiderstand für jeden einzelnen Punkt auf der Elektrode aus. An diesen Abschnitt schließt sich in zur Elektrode vertikaler Richtung der Elektrolyt als elektroneutrales Medium an. Es zeigt sich, daß hierbei eine Kopplung der einzelnen Elektrodenpunkte durch Migration stattfindet.