

Jahrestagung der DBG. AG Geschichte der Bodenkunde.

Böden - eine endliche Ressource.

DBG, September 2009, Bonn.

Berichte der DBG (nicht begutachtete online Publikation).

Beitrag des (Rostocker) Physikers Otto Stern zur Bodenkunde – Untersuchungen der elektrischen Doppelschicht

Kretschmer, H., Leinweber, P.

Zusammenfassung

Der Beitrag berichtet über Otto Stern, der die Theorie der elektrischen Doppelschicht entwickelte, die ein Grundbestandteil des bodenchemischen Verständnisses ist. Es wird gezeigt, wie Stern diese Theorie aus dem Wissen seiner Zeit sowie eigenen Experimenten ableitete. Weiter wird kurz auf die Rezeption in der Bodenkunde sowie auf wichtige Stationen des Lebensweges Otto Sterns eingegangen. Eine ausführliche Version dieses Beitrages mit Abbildungen wird in den Kieler Bodenkundlichen Schriften veröffentlicht.

1. Theorie der Elektrischen Doppelschicht

Der heutige Erkenntnisstand zur elektrischen Doppelschicht (ED) mineralischer Kolloide im Grenzbereich Kolloidoberfläche – anschließende elektrolythaltige Lösung geht zum großen Teil auf Otto Stern (1924) zurück. Auch die o.a. Arbeit gehört in dieses Generalthema, denn die elektrokinetischen Prozesse bei der Bildung elektrischer Doppelschichten vollziehen sich im genannten Grenzbereich. Weil auch Bodenlösung zu den Elektrolyten gehört, war von vorn herein eine bodenkundliche Relevanz der Stern'schen Arbeit zu erwarten.

Themenbezogene Grundlagen, auf die sich Otto Stern stützen konnte, waren vor allem die Arbeiten von Ludwig Boltzmann (Molekulartheorie und statistische Mechanik), Rudolph Clausius (2. Hauptsatz der Wärmelehre = Entropiesatz) und Walter Nernst (3. Hauptsatz der Wärmelehre = Nernst'sches Wärmetheorem). Ein direkter Themenbezug folgte aus dem Konzept der diffusen Doppelschicht von Gouy und Chapman.

Seine eigenen Untersuchungen leitete Otto Stern mit einer 0,1 N AgNO_3 -Lösung, in die ein Ag-Blech eintauchte, ein. In einer solchen Versuchsanordnung schlagen sich nach AgNO_3 -Dissoziation Ag^+ auf dem Blech nieder und laden es positiv auf. Ursache dafür ist eine Polarisationsspannung an der Grenzfläche Blech – Lösung. Der gleichzeitig entstehende NO_3^- -Überschuss in der Lösung bewirkt deren negative Aufladung. Im Ergebnis dieser elektrokinetischen Prozesse bilden sich heraus: Elektrische Potenziale ψ^2 im Blech und in der Lösung mit der Potentialdifferenz ψ_0 an der Grenzfläche Blech – Lösung, die flächenbezogene Ladung $+\eta_0$ am Blech und die volumenbezogene Ladung $-\eta_0$ in der Lösung. Zur Messung dieser Größen verwendete Otto Stern Kalomel-Elektroden und einen Plattenkondensator.

Die dabei erhaltenen Ergebnisse kommentierte er wie folgt: „Die einfachste Theorie, die sich an die ursprüngliche Helmholtz'sche anschließt, ist die, dass die gesamte Ladung der Lösung in Gestalt eines Überschusses der negativen Ionen in der der Metalloberfläche direkt anliegenden molekularen Schicht liegt. Im oben betrachteten Falle $\text{Ag}/0,1 \text{ N AgNO}_3$ würde also der den niedergeschlagenen Ag^+ äquivalente in der Lösung zurückgebliebene Überschuss an NO_3^- direkt an der Metalloberfläche anliegen.

¹ Institut für Landnutzung/Bodenkunde, Universität Rostock, Justus-von-Liebig-Weg 6, D18051 Rostock.
peter.leinweber@uni-rostock.de

² Die hier verwendeten Kenngrößen-Symbole entsprechen der Nomenklatur von Otto Stern

Diese Doppelschicht wird dann idealisierend, indem man die auf den einzelnen Ionen sitzenden diskreten Ladungen zu einer homogenen flächenhaften Ladung verstreicht, durch einen Plattenkondensator ersetzt, dessen positive Belegung die Oberfläche des Silbers bildet, während die negative Belegung auf einer dazu parallelen Ebene in der Lösung im Abstand δ sitzt. Dabei ist δ der mittlere Abstand der Ionenmittelpunkte, oder besser gesagt, der elektrischen Schwerpunkte der Ionen von der Metalloberfläche. ... δ ist etwa gleich dem Ionenradius. Wir werden im folgenden annehmen, dass δ für die positiven und die negativen Ionen gleich ist, resp. mit einem mittleren Ionenradius rechnen. Ist ferner d die Dielektrizitätskonstante des zwischen den Belegungen des Kondensators befindlichen Mediums (d ist also etwa gleich der Dielektrizitätskonstante der Ionen), ψ_0 die gesamte Potenzialdifferenz zwischen dem Innern der Lösung und dem Innern des Metalls und $+\eta_0$ die Ladung pro Flächeneinheit, so ist nach der bekannten Formel für die Kapazität des Plattenkondensators

$$\eta_0 = d \psi_0 / 4 \pi.$$

Die direkten Messungen von η_0 an Quecksilberelektroden mit Hilfe der Elektrokapillarkurve ergeben die Kapazität pro cm^2

$$K = d / 4 \pi \delta$$

des Doppelschichtkondensators zu etwa 24 Mikروفarad. Das ergibt $\delta / d \approx 0,33 \cdot 10^{-8}$ cm, ein durchaus plausibler Wert.“

Die Anhäufung aller Anionen der Lösung in einer Schicht nahe der Kationenschicht an der Blechoberfläche, wie Stern sie zunächst als Möglichkeit angibt, ist nach Gouy und Chapman aber unwahrscheinlich, denn die Anionen unterliegen dort zwei gegensätzlich wirkenden Kräften, und zwar

- der elektrostatischen Anziehung durch die positiv geladene Blechoberfläche und
- der Brown'schen Wärmebewegung (im Vitalbereich der Temperatur), die auf

gleichmäßige Ionenverteilung in der Lösung gerichtet ist.

Übereinstimmend damit fanden Gouy und Chapman eine Anionenverteilung in der Lösung nahe des Adsorbenten, wie sie von Stern durch die Potenzialkurve dargestellt worden ist. Hier kommt das Überwiegen der elektrostatischen Anziehung direkt an der Kationenschicht deutlich zum Ausdruck. Insofern herrscht Übereinstimmung mit dem Ergebnis von Stern. Mit zunehmender Entfernung von der Kationenschicht, wahrscheinlich ab $\geq \delta$, erfolgt dann aber eine Abflachung der Kurve bis zum Potenzialniveau Null. Der negative Ladungsüberschuss $-\eta_0$ etwa gemäß der barometrischen Höhenformel abnehmend und den zunehmenden Einfluss der Brown'schen Wärmebewegung signalisierend, reicht demnach tiefer in die Lösung hinein. Von Null an weist die Lösung ein Ladungsgleichgewicht auf (heute Gleichgewichtslösung).

Bevor Otto Stern sein ED-Modell vorstellt, setzt er sich mit einigen Ergebnis-Interpretationen von Gouy und Chapman kritisch auseinander. Allein aus der Verwendung der Dielektrizitätskonstante D des Wassers in der Formel (1) resultiert eine Kapazität von 240 Mikروفarad. Daher müssten die Anionen viel näher an die positiv geladene Kolloidoberfläche heranrücken, als es der Ionenradius von 10^{-8} cm objektiv ermöglicht. Außerdem wäre bei der stark erhöhten Ionenkonzentration und dem damit verbundenen ebenfalls erhöhten osmotischen Druck der Lösung die Gültigkeit der Gasgesetze nicht mehr gegeben.

Durch Einsetzung der wahrscheinlicheren Dielektrizitätskonstante d kommt Otto Stern unter Beachtung des Konzepts der diffusen Schicht von Gouy und Chapman zu folgendem ED-Modell: An die Blech-Grenzfläche mit der Ladung $+\eta_0$ als der inneren Schicht der ED schließt sich im Abstand δ die der Lösung zugehörige äussere ED-Schicht mit der Ladung

$$+\eta_0 = +\eta_0 + (-\eta_2)$$

an, die wir heute nach ihrem Entdecker als Stern-Schicht bezeichnen. η_2 entspricht dem Ladungsüberschuss der diffusen Schicht (vgl. Stahr et al. 2008).

Dieses Modell, das nach Stern auch für die umgekehrten Ladungen der Schichten gilt, ist heute allgemein anerkannt. Es fand allerdings erst nach und nach Eingang in die Bodenkunde. Um 1930/31 wurden dort als Möglichkeiten der Ionenadsorption diskutiert: (1) die Ionenadsorption an konstitutionell vorgegebene Plätze von Alumosilikat-Zeolithen durch Austausch von Zeolith- H^+ gegen Kationen der Bodenlösung auf Wertigkeitsbasis und (2) durch Ionenanziehung auf Grund von Überschuss-Ladungen in sogenannten kolloiden Tonkernen. Diffuse Ionenverteilungen waren anscheinend noch nicht vorstellbar. Auf Otto Stern wurde seinerzeit noch nicht Bezug genommen.

2. Wichtige Stationen des Lebensweges

Otto Stern wurde 1888 in Sorau (ehemals Südostbrandenburg) geboren. Nach dem Abitur in Breslau studierte er Physikalische Chemie in Freiburg, München und Breslau. Auf die Promotion in Breslau folgte eine Phase der Zusammenarbeit mit großen Physikern seiner Zeit wie Albert Einstein, Max von Laue, Walter Nernst, Nils Bohr, Arnold Sommerfeld u.a., in deren Verlauf er umfangreiche experimentelle und theoretische Kenntnisse erwarb. Zeugnis seines Hauptziels, die Thermodynamik mit der Molekulartheorie zu verbinden (Estermann 2008), ist u.a. auch die vorliegende Arbeit. Im Jahre 1921 richtete ihm die Universität Rostock ein Extraordinariat für Experimentalphysik ein. Nach Arbeitsphasen in Hamburg und Frankfurt/Main emigrierte wegen seiner jüdischen Herkunft 1933 in die USA. 1943 wurde ihm der Nobelpreis für Physik für seinen Beitrags zur Entwicklung der Molekularstrahl-Methode und seine Entdeckung des magnetischen Moments des Protons zuerkannt. Er starb 1969 in Berkeley/Kalifornien.

3. Literatur

Ganssen, R. in Blanck, E.: Handbuch der Bodenlehre, Bd. XIII (1931), S. 207 ff.

Schmidt, G.: Kompendium der Physik. Gustav Fischer Verl. Jena (1975) u. a. Lehrbücher der Physik.

Stahr, K., Kandeler, R., Herrmann, L. und Streck, T. (2008): Bodenkunde und Standortlehre.

Grundwissen Bachelor. Verl. Eugen Ulmer, Stuttgart. S. 62.

Stebutt, A. (1930): Lehrbuch der Allgemeinen Bodenkunde. Verl. Gebrüder Bornträger, Berlin, S. 79.

Stern, O. (1924): Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. Z. f. Elektrochemie 30, S. 508 – 516.