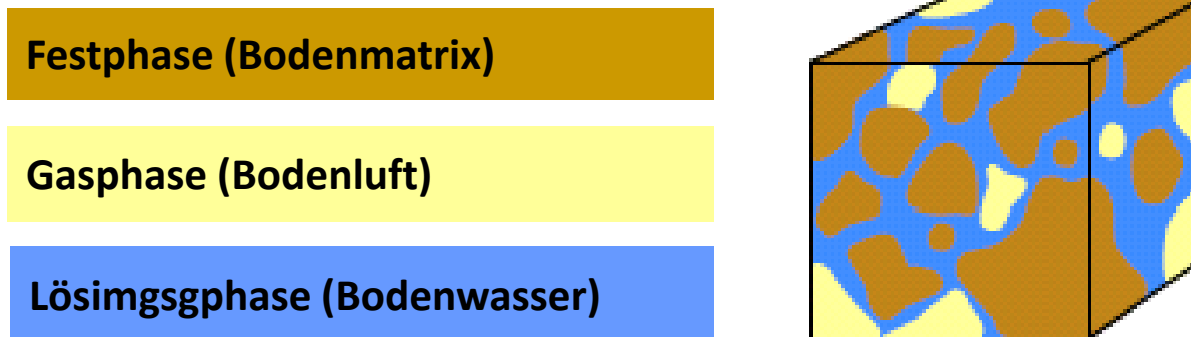


- ⇒ **Grenzflächen im Boden**
- ⇒ **Reaktionen zwischen Bodenlösung und Bodenmatrix**
- ⇒ **Ionenaustausch**
- ⇒ **Kationenaustauschkapazität**
- ⇒ **Austauschstärke von Kationen**



Böden sind poröse Körper:

- ⇒ Die Bodenmatrix besteht aus Mineralen, organischer Substanz, Wurzeln und Bodenorganismen
- ⇒ Der Porenraum ist gefüllt mit Luft und Wasser

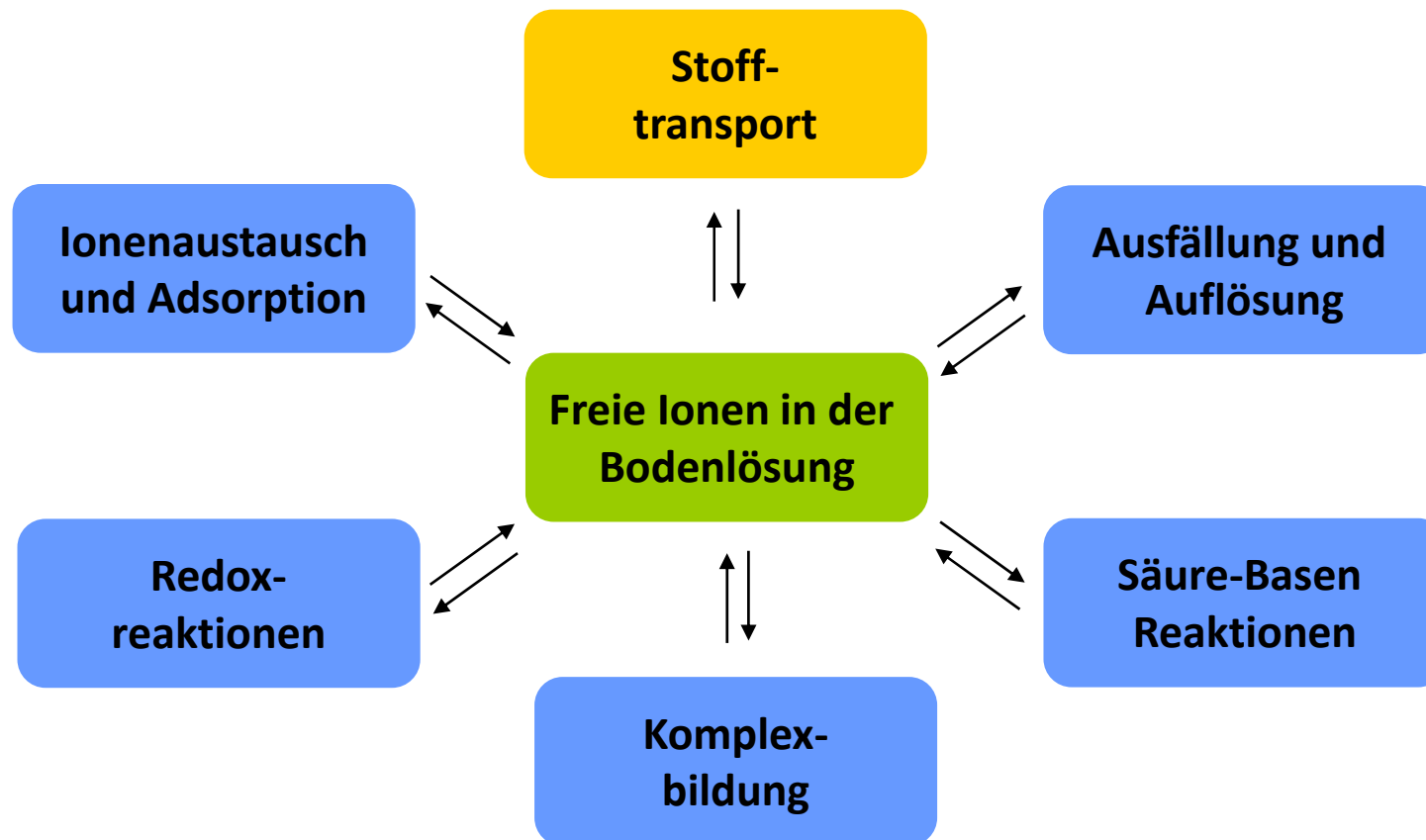


An den Grenzflächen der Fest-, Gas- und Lösungsphase finden chemische Reaktionen statt, die das Verhalten von Stoffen im Boden und ihre Bewegung in Ökosystemen kontrollieren. Diese Reaktionen sind entscheidend für:

- ⇒ Verfügbarkeit von Nährstoffen
- ⇒ Filterfunktionen

Bild: LS Bodenkunde, TUM

Die Zusammensetzung und Konzentration der im Bodenwasser gelösten Feststoffe wird von verschiedenen Reaktionen mit der Bodenfestphase gesteuert:



Nach Bodenökologie (Gisi, 1997)

Die Oberfläche fast aller festen Bodenbestandteile ist elektrisch geladen

Die wichtigsten Ladungsträger sind feine Bestandteile mit **hoher spezifischer Oberfläche**

⇒ **Tonminerale**

Smectite und Vermiculite: $600-800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, davon liegen 80-90 % zwischen den Silikatschichten „innere Oberfläche“

Illite: $50-200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (keine aufweitbaren Zwischenschichten)

Kaolinite: $10-150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Zweischichttonminerale)

⇒ **Oxide und Hydroxide**

Goethit und Hämatit: $50-150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

⇒ **Huminstoffe**: $800-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$

Spezifische Oberfläche von **Böden** schwankt zwischen wenigen $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ und $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$
sie steigt mit dem Gehalt an aufweitbaren Tonmineralen und organischer Substanz

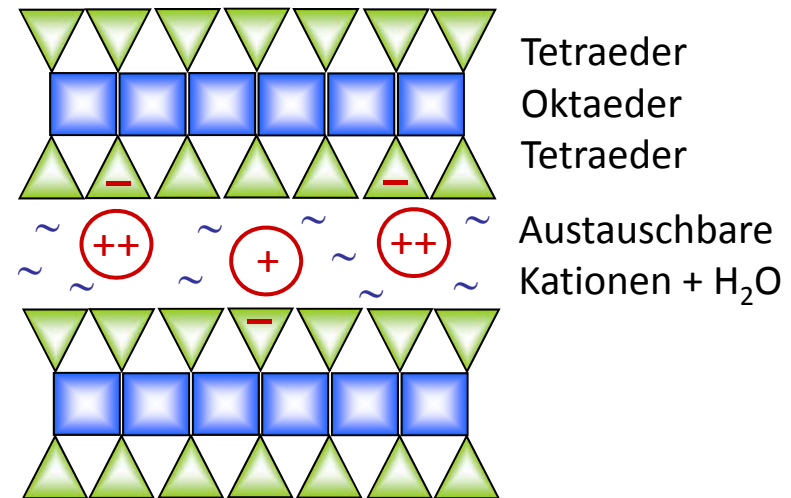
$$\text{Flächenladungsdichte [mmol}_c \text{ m}^{-2}\text{] oder [Coulomb m}^{-2}\text{]: } \frac{\text{Ladung}}{\text{spezifische Oberfläche}}$$

Oberflächenladung kann auf 2 Arten entstehen:

1. Isomorpher Ersatz in der Kristallstruktur:

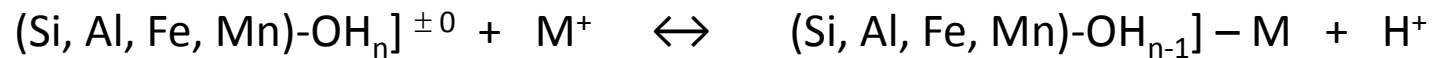
- ⇒ Ersatz von höherwertigen Kationen durch niederwertige bei Tonmineralen
 $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (Tetraeder)
 $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$ (Oktaeder)

- ⇒ „Permanente Ladung“
 - weil ihre Höhe in der Kristallstruktur verankert ist
 - gibt es nur bei Silikatschichten



2. Durch Abdissoziieren von H⁺-Ionen aus funktionellen Gruppen an der Oberfläche:

⇒ Protonen von funktionellen Gruppen dissoziieren und hinterlassen eine negative Ladung, die durch Kationen abgesättigt wird



⇒ „variable Ladung“

- weil die Reaktion pH-abhängig ist
- funktionelle Gruppen tragen umso mehr zum Kationenaustausch bei, je leichter das H⁺-Ion abdissoziiert, je höher also ihre Säurestärke ist.
- mit steigendem pH-Wert (sinkender H⁺-Konzentration) werden zunehmend schwächer saure Gruppen erfasst und die negative Ladung nimmt zu

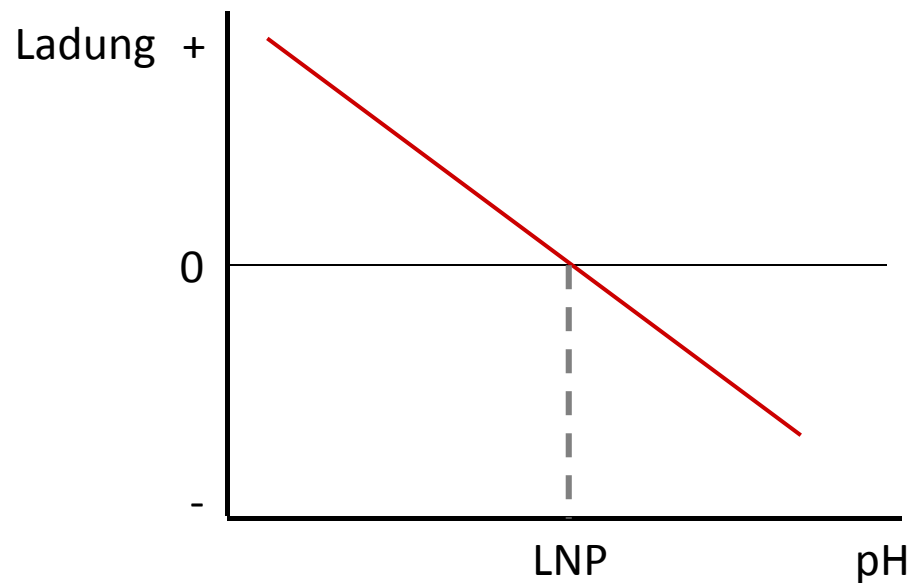
⇒ pH ↑ → Protonen werden abgespalten, negative Ladung ↑ → Kationensorption ↑

pH ↓ → Protonen werden angelagert, positive Ladung ↑ → Anionensorption ↑



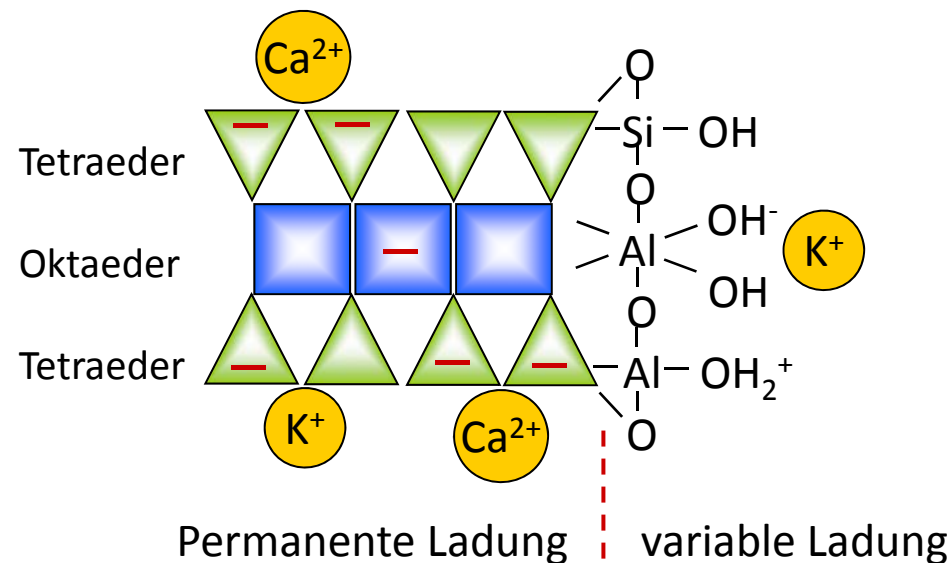
Ladungsnullpunkt (LNP):

- ⇒ pH-Wert bei dem die Zahl negativ geladener Gruppen gleich der Zahl positiv geladener Gruppen ist
- ⇒ in diesem Fall ist das elektrische Oberflächenpotenzial = 0
- ⇒ der Austauscher hat dann minimale chemische Aktivität
- ⇒ jeder Austauscher hat einen charakteristischen LNP



Tonminerale:

- ⇒ permanente Ladung abhängig von Kristallstruktur der jeweiligen Tonminerale
- ⇒ variable Ladungen an den Seitenkanten, die durch Dissoziation der Protonen von SiOH- , AlOH- und AlOH_2^+ entstehen
Diese Gruppen kommen dadurch zustande, dass Si und Al ihre Koordinationszahl mit OH und OH_2^+ Gruppen vervollständigen.
Die Säurestärke dieser Gruppen ist gering: sie dissoziieren erst bei $\text{pH} > 5-7$

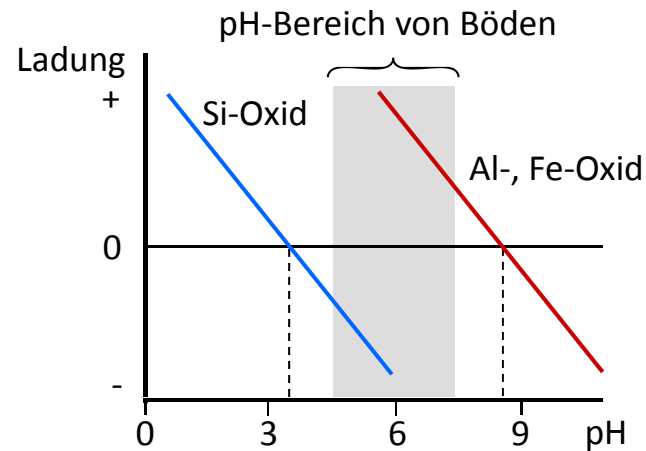
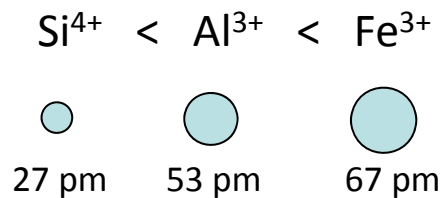


Oxide und Hydroxide:

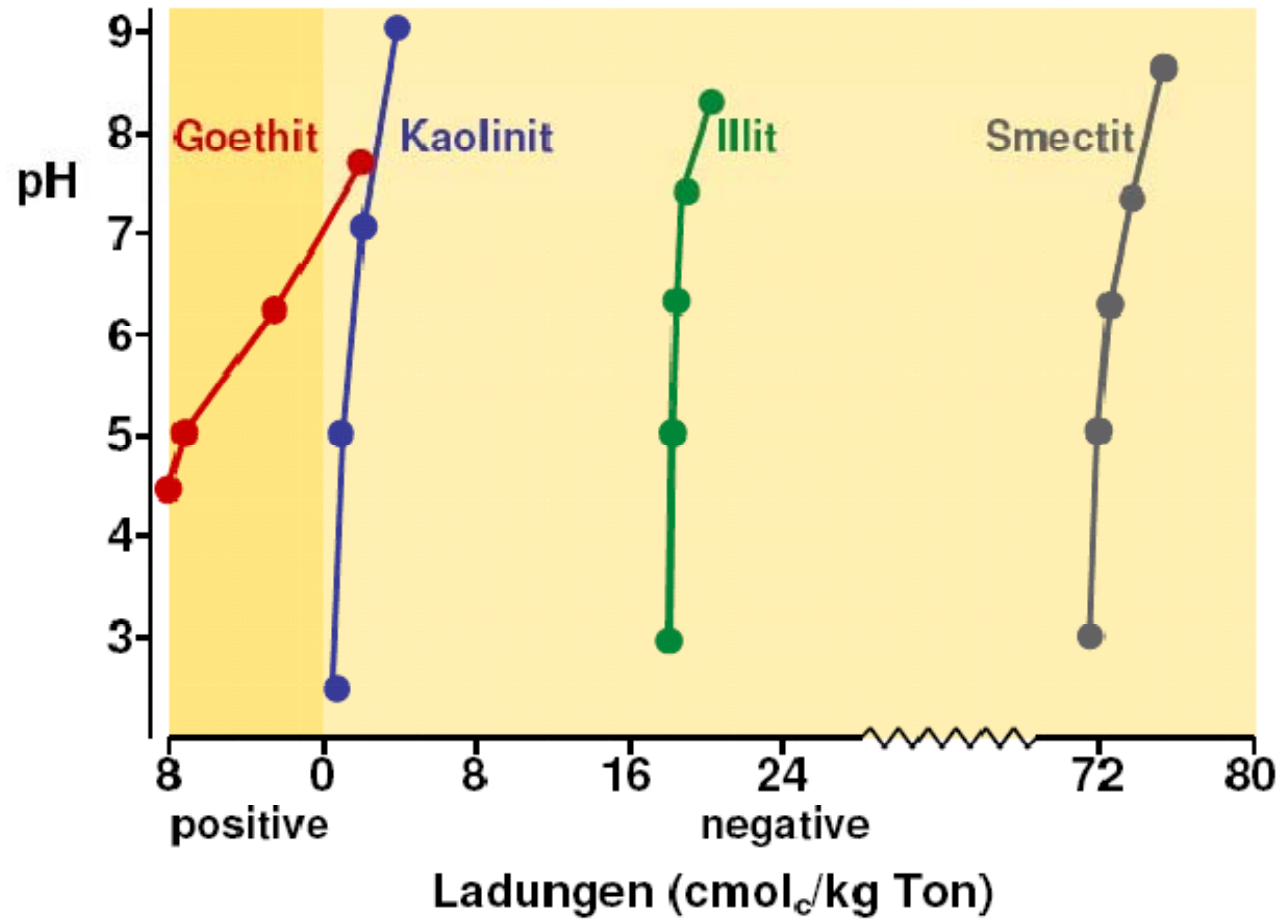
- ⇒ ausschließlich variable Ladung!
- ⇒ Wie bei Tonmineralen werden auch hier zur Vervollständigung der Koordination OH- und OH₂-Gruppen angelagert, bei denen Protonen abdissoziieren
- ⇒ LNP hängt von der Säurestärke der M-OH Gruppen an der Oberfläche ab: Säurestärke wird von dem Abstand zwischen M-Kation und O bestimmt und dieser von der Ladung und dem Radius des Metallkations

Radius ↓ → O-Bindung ↑ → H⁺-Bindung ↓ → Säurestärke ↑ → LNP ↓

der LNP steigt also in der folgenden Reihenfolge an:



Positive und negative Ladungen auf Goethit und 3 verschiedenen Tonmineralen

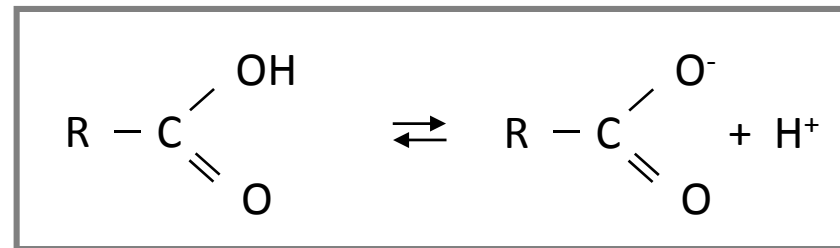


Umweltorientierte Bodenkunde, Wild, 1995

Huminstoffe:

Negative Ladung durch Dissoziation von Protonen der

⇒ Carboxylgruppe



⇒ phenolische und alkoholische OH-Gruppen

⇒ Carboxylgruppen weisen eine höhere Säurestärke als phenolische Gruppen auf und dissoziieren bei pH 3-5 (phenolische Gruppen erst bei pH > 7-8)

Im normalen pH-Bereich von Böden sind deshalb Carboxylgruppen am stärksten an der Ladungsentwicklung der organischen Substanz beteiligt.

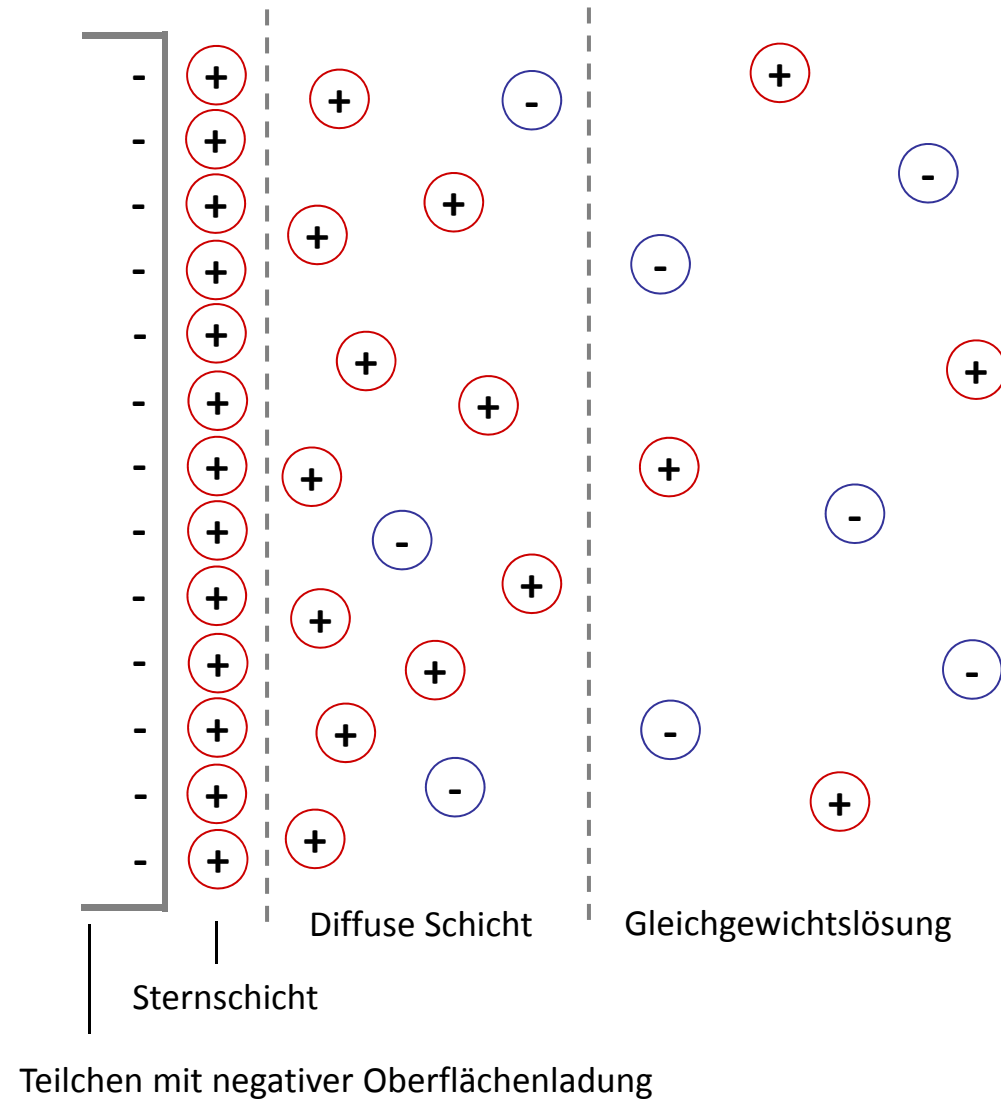
⇒ Die organische Substanz trägt hauptsächlich im Oberboden zur negativen Ladung bei

Böden:

- ⇒ Die Ladungsverhältnisse im Boden hängen von der Art und Menge ihrer Sorbenten ab
- ⇒ Böden mit hohem Gehalt an Tonmineralen und organischer Substanz haben einen Ladungsneutralpunkt im stark sauren Bereich. Im üblichen pH-Bereich überwiegt in diesen Böden daher die Anzahl der negativen Ladungen.
- ⇒ Bei oxidreichen Böden mit variabler Ladung können dagegen unterhalb pH 6-7 auch relevante Anteile Anionen gebunden werden.

Modell der elektrischen Doppelschicht

- ⇒ Ladung wird neutralisiert
- ⇒ Ionenzusammensetzung in der Nähe der Sorbenten unterscheidet sich von der umgebenden Bodenlösung
- ⇒ Doppelschicht erzeugt ein elektrisches Potenzial
- ⇒ Ionenkonzentration und elektrisches Potenzial nehmen mit der Entfernung zur Oberfläche ab
- ⇒ Höhe und Verlauf des Potenzials hängen ab von:
 - Ladungshöhe des Austauschers
 - Wertigkeit der sorbierten Ionen
 - Elektrolytkonzentration

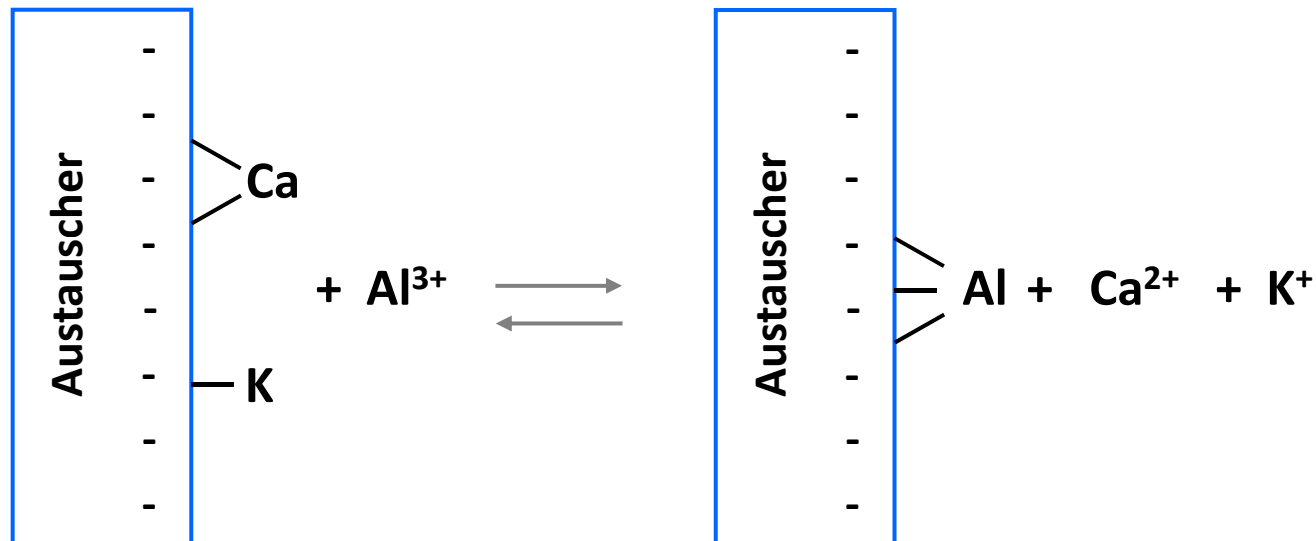


Die an der Oberfläche der geladenen Teilchen adsorbierten Ionen sind gegen andere Ionen austauschbar. Dieser Vorgang wird als Ionentausch bezeichnet.

Teilchen mit negativer Oberflächenladung sind **Kationentauscher**

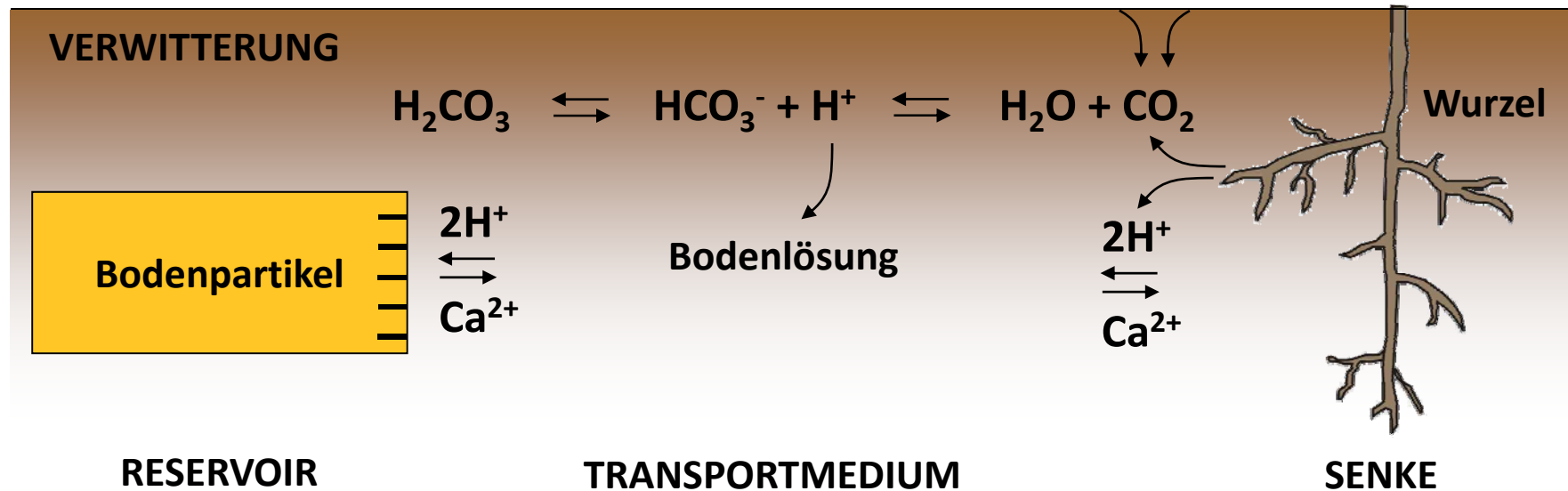
Teilchen mit positiver Oberflächenladung sind **Anionentauscher**

Beispiel eines Kationenaustauschs:



Ionen, insbesondere Nährstoffe werden auf diese Weise in Böden gespeichert. Nur durch den Austausch werden sie in die Bodenlösung abgegeben und können abtransportiert oder von Wurzeln aufgenommen werden.

- ⇒ Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen
- ⇒ Schutz vor Auswaschung



Nach Bodenökologie (Gisi, 1997)

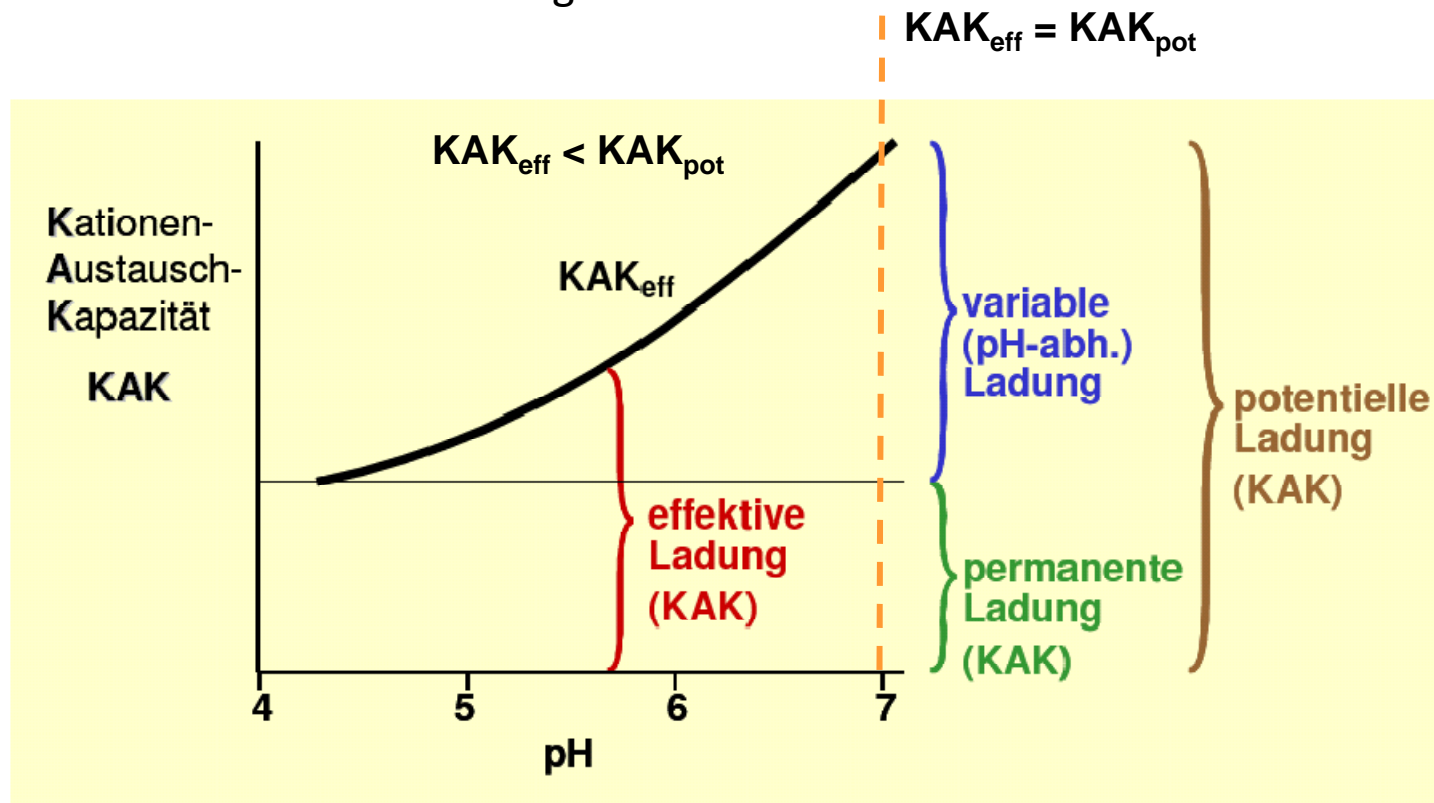
- ⇒ Unter Austauschkapazität versteht man die maximal sorbierbare Ionenmenge
- ⇒ Sie wird in Ladungsäquivalenten pro Masse angegeben: mmolc/kg Boden
- ⇒ Die Austauschkapazität ist äquivalent zur Summe der permanenten und variablen Ladungen, da die Ionen zum Ladungsausgleich sorbiert werden
- ⇒ Aufgrund der Ladungsverhältnisse in den Böden ist die **Kationenaustauschkapazität** viel bedeutender als die Anionenaustauschkapazität

Kationenaustauschkapazität (KAK):

- ⇒ Genau wie die Ladung ist die Austauschkapazität pH-abhängig: sie wird deshalb immer auf den pH bezogen
- ⇒ **Potenzielle KAK**
KAK bei pH 7-7,5 (höchster pH bei humidem Klima und Anwesenheit von CaCO_3)
- ⇒ **Effektive KAK**
KAK bei gegebenem pH

Kationenaustauschkapazität

- ⇒ KAK steigt wegen des Beitrages variabler Ladungen mit zunehmendem pH an
- ⇒ Mit abnehmendem pH-Wert werden schwach saure Gruppen der organischen Substanz und die Mineraloberflächen protoniert. Dadurch werden Austauscherplätze zunehmend mit H^+ belegt.



LS Bodenkunde, TUM

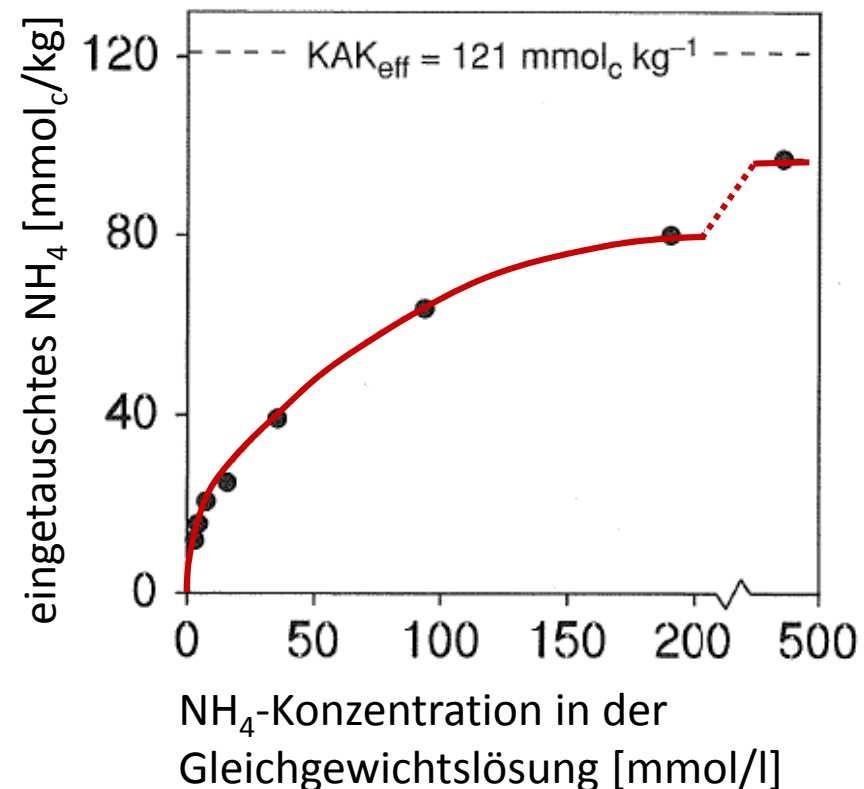
Oberflächeneigenschaften der reaktiven Bodenbestandteile und Kationenaustauschkapazität (KAK)				
	Oberfläche (m ² /kg)	KAK (cmol _e /kg)	Dichte der Oberflächenladung (μmol _e /m ²)	vorherrschende negative Ladung
Kaolinit	(1-2) · 10 ⁴	2 - 10	1 - 6	pH-abhängig
Illit	1 · 10 ⁵	20 - 50	3	permanent
Smectite	8 · 10 ⁵	50 - 100	1	permanent
Vermiculit	8 · 10 ⁵	100 - 200	2	permanent
Fe- u. Al-Oxide	3 · 10 ⁴	0,5	0,2	pH-abhängig
Allophane	(5-7) · 10 ⁵	0,8	1,5	pH-abhängig
Organische Substanz	9 · 10 ⁵	300 (150 – 500)	3	pH-abhängig

LS Bodenkunde, TUM

- ⇒ Die KAK der organischen Substanz leistet einen signifikanten Beitrag zur Gesamtkak der Böden. In sandigen Böden wird 75 % der KAK durch organische Substanz bereitgestellt
- ⇒ Durch pH-Erhöhung wird die KAK im Oberboden stärker erhöht als im Unterboden

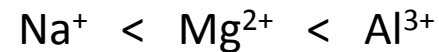
Im Gleichgewichtszustand ist die Zusammensetzung des Kationenbelags nach bestimmten Regeln mit der Gleichgewichtslösung verknüpft:

- ⇒ Für ein einzelnes Kation gilt, dass sein Anteil am Kationenbelag mit dessen Konzentration in der Gleichgewichtslösung ansteigt
- ⇒ Beispiel: ein Boden wird mit NH_4^+ ins Gleichgewicht gesetzt: NH_4^+ wird eingetauscht, bis asymptotisch ein Endwert erreicht wird
- ⇒ Der Verlauf der Reaktion kann durch eine Adsorptionsisotherme (hier: Langmuir) beschrieben werden



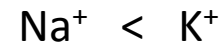
Wertigkeitseffekt:

⇒ die Eintauschstärke der Kationen steigt mit zunehmender Wertigkeit der Kationen



Einfluss der Ionengröße:

⇒ bei gleicher Wertigkeit werden bevorzugt große Ionen eingetauscht



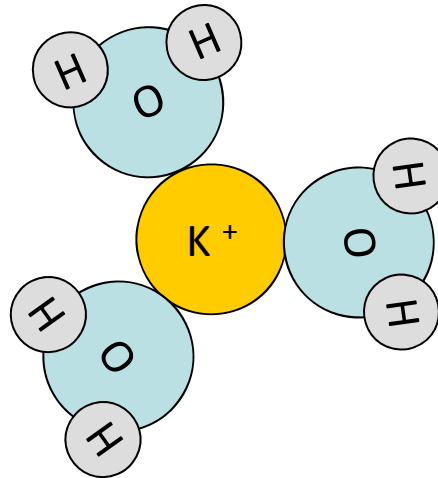
Ein Kation wird umso fester gebunden, je näher es der Oberfläche des Austauschers kommt, da das elektrische Feld in der Nähe der Oberfläche stark ansteigt:

$$\text{Elektrisches Feld} \uparrow \approx 1/d^2$$

d = Abstand zur Oberfläche

Ein Kation kann sich der Oberfläche also umso mehr nähern, je kleiner es in wässriger Lösung ist!

Hydratation:



⇒ die Dicke der Wasserhülle und damit die effektive Größe des Ions hängt von der Ladungsdichte an der Oberfläche des nackten Ions ab!

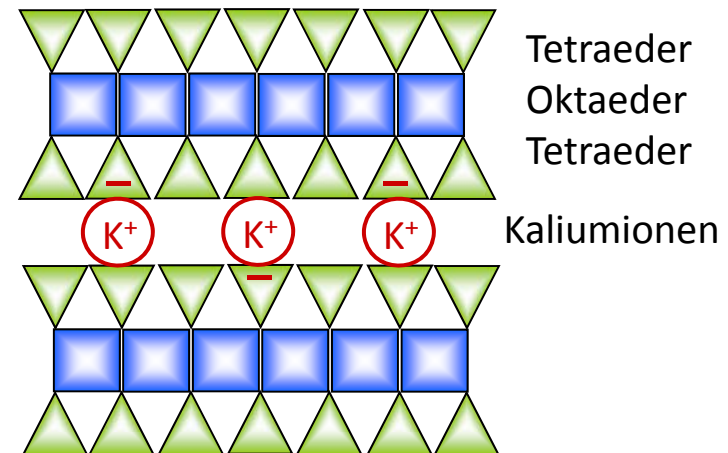
Die Ladungsdichte an der Oberfläche steigt mit → zunehmender Ladung
→ abnehmendem Durchmesser

⇒ Der Hydratationseffekt ist bei einwertigen Kationen besonders stark, während bei mehrwertigen Kationen der Wertigkeitseffekt überwiegt

Selektiver Austausch von Ionen aufgrund von besonderen Bindungsverhältnissen

Kaliumfixierung bei Illiten:

- ⇒ K^+ wird in den Zwischenschichten von Illiten besonders gut gebunden ist dann nicht mehr austauschbar (Kaliumfixierung)
- ⇒ Vermiculite kontrahieren zu Illiten bei K^+ -Zugabe

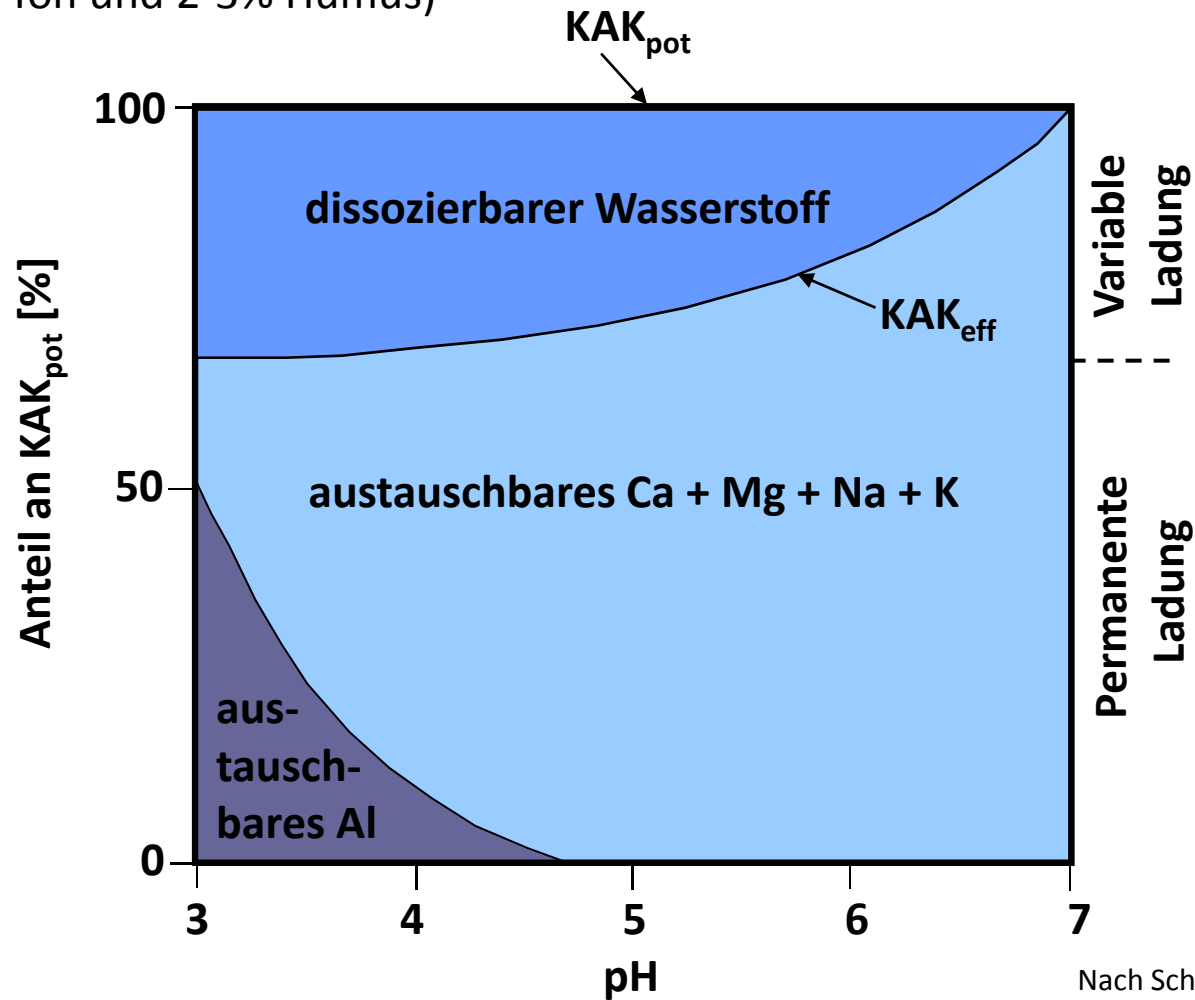


Huminstoffe:

- ⇒ binden bevorzugt höherwertige Kationen
- ⇒ die Bevorzugung von höherwertigen Kationen ist nicht alleine durch den „Wertigkeitseffekt“ erklärbar: es wird vermutet, dass höherwertige Kationen neben der elektrostatischen Bindung kovalente Bindungen mit OH-Gruppen eingehen
- ⇒ gilt insbesondere für Al^{3+} und Schwermetalle

Austauschstärke von Kationen

Abhängigkeit der effektiven KAK und des Kationenbelags vom pH-Wert in einem Boden (20-30 % Ton und 2-3% Humus)



Nach Scheffer/Schachtschabel (2008)

Bei $\text{pH} < 5 - 4,5$ findet eine zunehmende Auflösung von Al-Oxiden und eine Zerstörung von Tonmineralen statt, wobei Al^{3+} freigesetzt wird

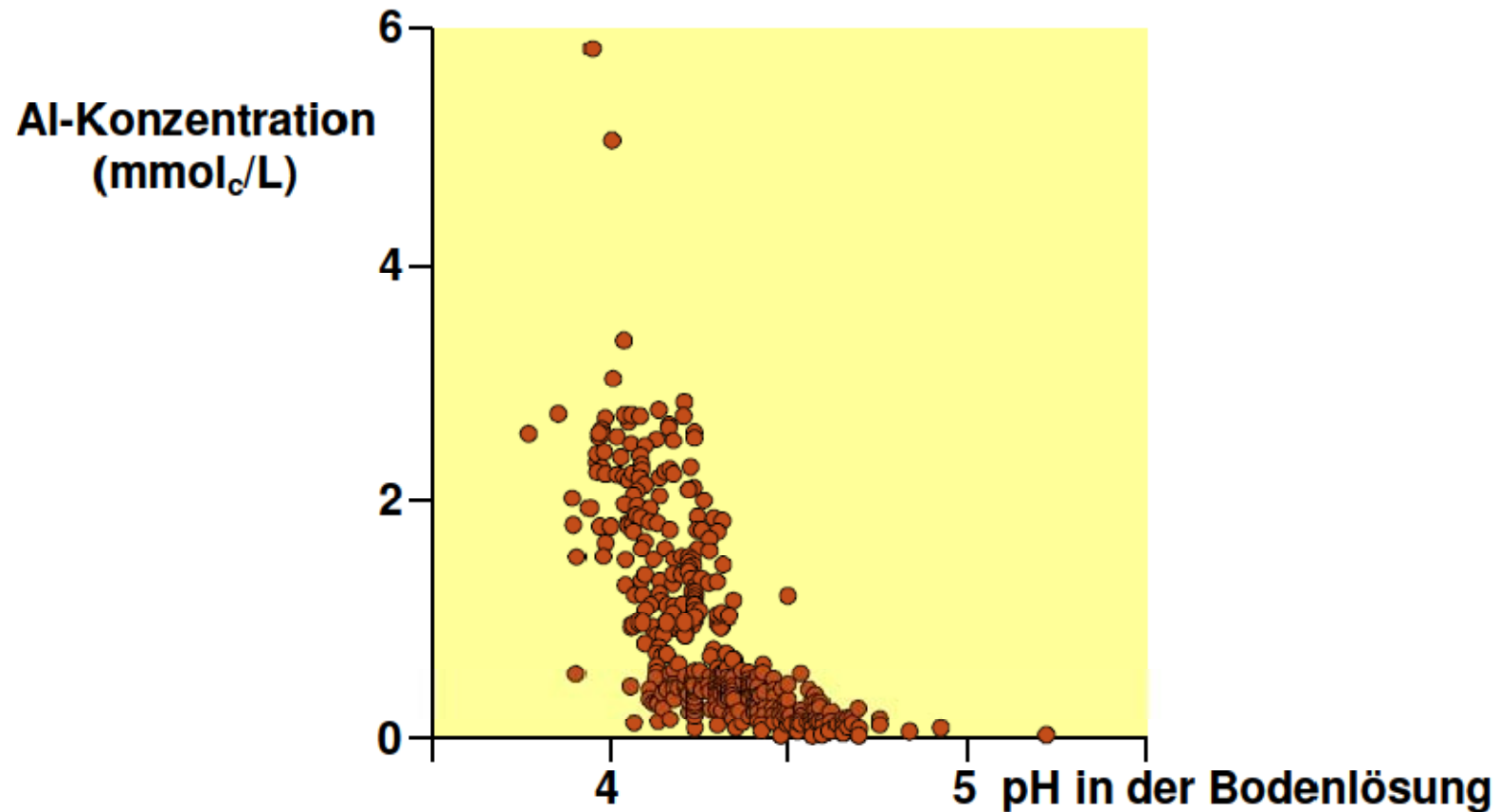


Bild: LS Bodenkunde TUM (nach Scheffer/Schachtschabel, 2008)