

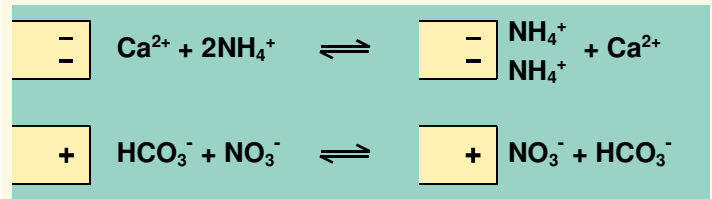
Kationenaustausch

Die Oberflächenladung der Bodenteilchen wird durch die Anlagerung von äquivalenten Mengen an Gegenionen ausgeglichen. Die geladene Oberfläche und die Gegenionenschicht werden zusammen als elektrische Doppelschicht bezeichnet (s. Sorptionseigenschaften von Böden, S. 2). Sie erzeugt im Bereich der Teilchenoberfläche ein elektrisches Potential.

Die an der Oberfläche der geladenen Teilchen adsorbierten Ionen sind gegen andere Ionen austauschbar. Dies bezeichnet man als Ionenaustausch, die geladenen Teilchen bei negativer Ladung als **Kationentauscher**, bei positiver Ladung als **Anionentauscher**.

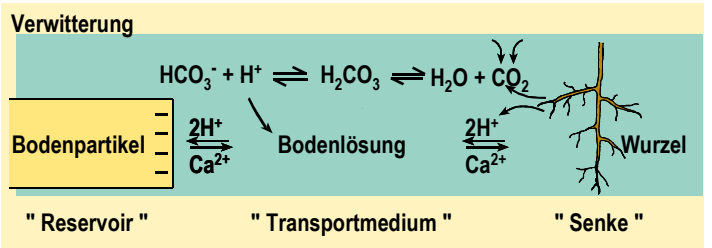
Ionenaustauschreaktionen verlaufen **schnell**, **stöchiometrisch** und sind **reversibel**.

Austausch von Ionen: Die an eine geladene Oberfläche adsorbierten Ionen (z.B. Ca^{2+} an negativ geladener Oberfläche) werden durch äquivalente Mengen von Ionen der Bodenlösung (z.B. NH_4^+) freigesetzt.
Bodenökologie, Gisi, 1997



Durch die Fähigkeit des Bodens als Ionentauscher zu fungieren, wird die Versorgung der Pflanzen mit Nährstoffen gewährleistet. Die Auswaschung der Nährstoffionen aus dem Boden/Wurzelraum wird verhindert. Gleichzeitig sind die Nährstoffe in für die Pflanze leicht verfügbarer Form im Boden gespeichert. Von der insgesamt in pflanzenverfügbarer Form vorhandenen Menge an Ionen ist immer nur ein geringer Teil in der Bodenlösung vorhanden.

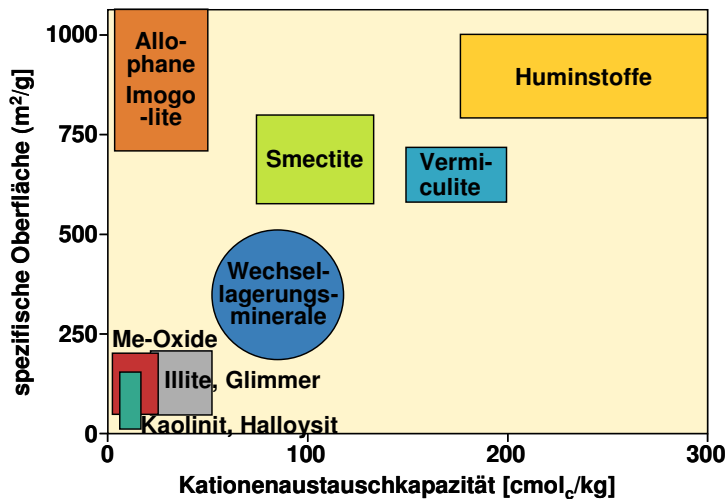
Ionenaustausch zwischen Bodenpartikel, Bodenlösung und Pflanzenwurzel. Partikel verwittern durch (saure) Hydrolyse und Säurewirkung, wobei Kationen durch Protonen freigesetzt und ausgetauscht werden; die Kationen gelangen via Bodenlösung zur Pflanze und werden dort gegen Protonen eingetauscht.
Bodenökologie, Gisi, 1997



Unter der **Austauschkapazität** eines Bodens versteht man die maximal sorbierbare Ionenmenge. Sie wird in Ladungsäquivalenten pro Masse angegeben (cmol_c/kg Boden). Aufgrund der Ladungsverhältnisse ist die **Kationenaustauschkapazität (KAK)** weit bedeutender als die **Anionenaustauschkapazität**. Die KAK der einzelnen Bodenkomponenten ist wie bereits erläutert z.T. pH-abhängig.

KAK der wichtigsten Bodenkomponenten und ihre Oberflächen

Oberflächeneigenschaften der reaktiven Bodenbestandteile und Kationenaustauschkapazität (KAK)				
	Oberfläche (m^2/kg)	KAK (cmol_c/kg)	Dichte der Oberflächenladung ($\mu\text{mol}_c/\text{m}^2$)	vorherrschende negative Ladung
Kaolinit	$(1-2) \cdot 10^4$	2 - 10	1 - 6	pH-abhängig
Illit	$1 \cdot 10^5$	20 - 50	3	permanent
Smectite	$8 \cdot 10^5$	50 - 100	1	permanent
Vermiculit	$8 \cdot 10^5$	100 - 200	2	permanent
Fe- u. Al-Oxide	$3 \cdot 10^4$	0,5	0,2	pH-abhängig
Allophane	$(5-7) \cdot 10^5$	0,8	1,5	pH-abhängig
Organische Substanz	$9 \cdot 10^5$	300 (150 - 500)	3	pH-abhängig



Beziehung zwischen spezifischer Oberfläche und KAK_{pot} von wichtigen Vertretern des Sorptionskomplexes.
Wörterbuch der Bodenkunde, Hintermaier-Erhard und Zech, 1997

□ Ladungsverhältnisse von Böden

Die KAK von Böden schwankt in einem weiten Bereich. Sie wird vor allem von der Textur, der Art der Tonminerale und vom Humusgehalt bestimmt. Häufige Werte liegen zwischen 5 und 100 $cmol_c/kg$.

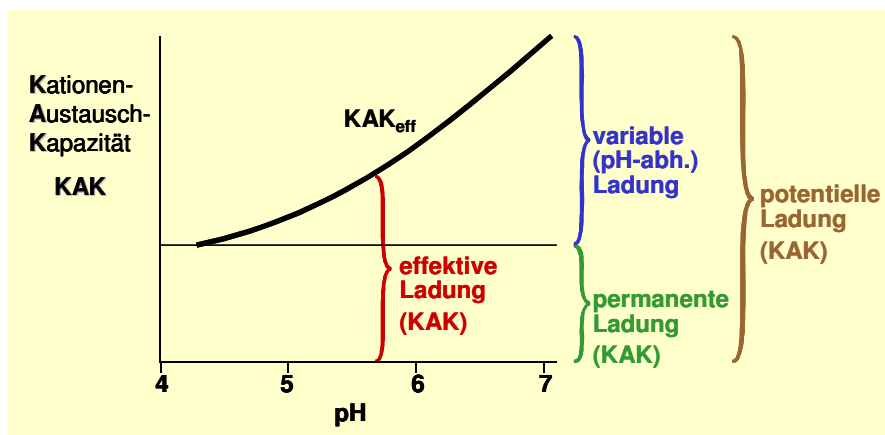
2:1-Minerale und Humus senken LNP durch hohe negative Ladung, 1:1-Minerale und Oxide heben den LNP durch fehlende permanente Ladung und sehr geringe variable Ladung.

Viele **Böden unseres** Klimas haben 2:1-Minerale, daher einen Grundbetrag permanenter Ladung und je nach Humusgehalt, Oxid- und Tongehalt einen Beitrag variabler Ladung, der mit steigendem pH zunimmt.

Da die KAK wegen des Beitrags der variablen Ladungen mit zunehmendem pH-Wert ansteigt, unterscheidet man

- **effektive KAK (KAK_{eff})** beim entsprechenden aktuellen pH-Wert des Bodens
- **potentielle KAK (KAK_{pot})** bei einem Bezugs-pH von 7

Mit abnehmendem pH-Wert werden zunehmend die schwach sauren Gruppen der organischen Substanz und die Mineraloberflächen protoniert. Dadurch werden Austauscherplätze zunehmend mit H^+ belegt.



Für **neutrale Böden** ist also $KAK_{eff} = KAK_{pot}$.

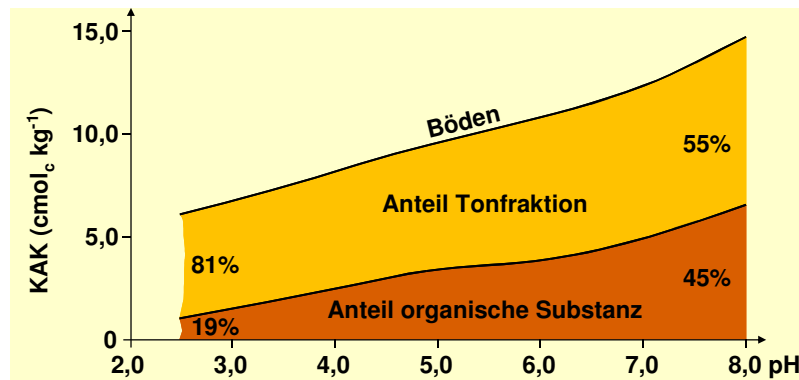
In **sauren Böden** ist $KAK_{pot} > KAK_{eff}$.

Potentielle und effektive Kationenaustauschkapazität (KAK) sowie Zusammensetzung des Kationenbelags (Ionen­­sättigung in %) im Oberboden von Böden unterschiedlicher Nutzung und Herkunft
Bodenökologie, Gisi, 1997

Bodentyp (Herkunft)	pH	C _{org}	KAK _{pot}	KAK _{eff}	Ionnensättigung in % von KAK _{eff}				
	(CaCl ₂)	%	mmol kg ⁻¹		Al ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Böden unter Acker									
Schwarzerde aus Löss	7,2	1,6	180	180	0	90	9	0,5	0,4
Pelosol aus Liaston	6,7	2,4	220	170	0	83	8	9	0
Parabraunerde aus Löss	6,3	1,4	170	140	0	80	15	9	<1
Böden unter Wald									
Parabraunerde aus Schotter	4,6	11,1	233	138	4	82	9	4	1
Braunerde aus Serpentin	4,4	10,2	319	173	6	19	73	1	<1
Braunerde-Podsol aus Gneis	3,6	26,3	344	146	40	42	11	6	<1
Pseudogley aus Löss	3,8	5,7	184	54	68	13	<2	6	11

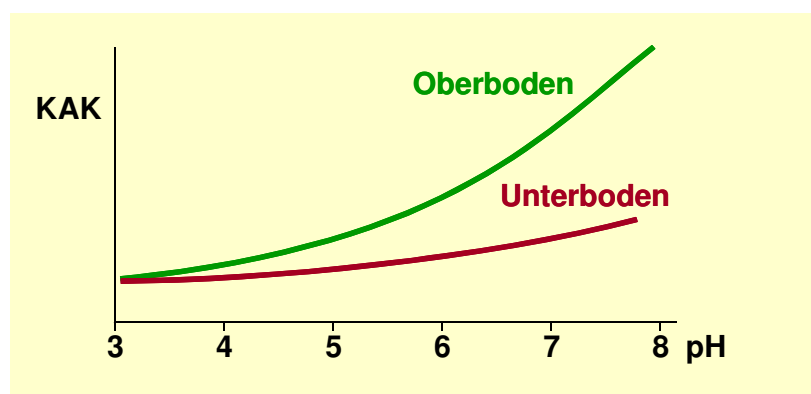
Der Beitrag der organischen Substanz zur variablen Ladung ist wesentlich bedeutender als der Beitrag der mineralischen Phase. Folgende Abb. zeigt die KAK in Abhängigkeit vom pH-Wert für mineralische Oberböden.

Anteil von Tonfraktion und organischer Substanz an der Gesamtaustauschkapazität von Böden in Abhängigkeit vom pH-Wert; Mittelwert der Ap-Horizonte von 60 Böden
nach Helling 1964, aus Sparks 1995



In sandigen Böden (A-Horizonte) werden durchschnittlich etwa 75% der KAK von der organischen Substanz bereitgestellt.

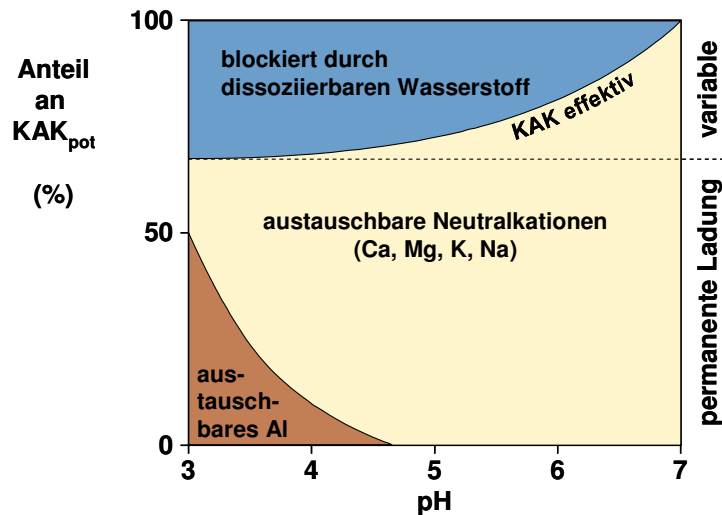
Die effektive KAK in Oberböden steigt also durch pH-Erhö­­hung stärker als in Unterböden.



□ Kationenbelag und Bodenlösung

Folgende Abb. gibt den Zusammenhang zwischen Kationenbelag und pH-Wert von Böden wieder. In basischen bis schwach sauren Böden besteht der Kationenbelag aus den Ionen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+ . Dagegen sind die Austauscher in sauren Mineralböden überwiegend von H^+ und Al^{3+} belegt.

Kationenbelag eines Bodens
Scheffer/Schachtschabel, 2002



Der prozentuale Anteil der sog. basisch wirkenden Kationen Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ und Na^+ an der Gesamtaustauschkapazität wird als **Basensättigung (BS)** bezeichnet.

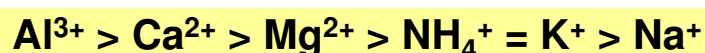
$$\text{Basensättigung (\%)} = \frac{\text{Summe austauschbare basische Kationen}}{\text{Kationenaustauschkapazität}} \times 100$$

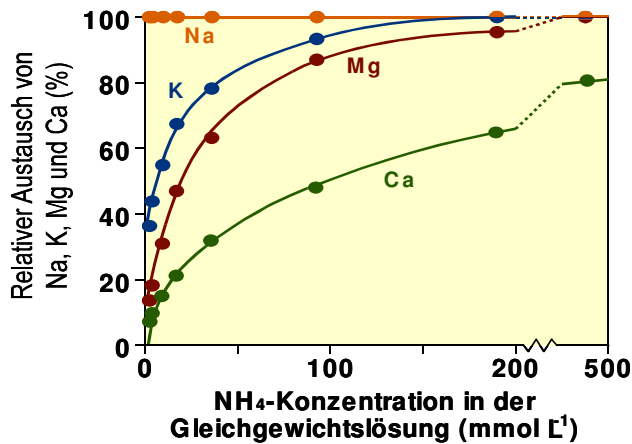
Selektivitätsreihe

Die Bindungsstärke der sorbierten Kationen wird vor allem bestimmt von

- Ladung der Kationen
Die Gegenionen werden umso stärker an die Oberfläche gezogen, je größer die Ladung (Bindungsstärke: $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$).
- Hydratationshülle der Kationen
Die Gegenionen werden umso stärker an die Oberfläche gezogen, je kleiner die Hydrathülle (Bindungsstärke: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$, NH_4^+ verhält sich ähnlich wie K^+). Bei der Sorption an die geladenen Teilchen muss zumindest ein Teil der Hydrathülle abgegeben werden. Bei Kationen mit fest gebundener Hydrathülle ist dazu mehr Energie nötig. Die Bindung der Hydrathülle ist bei kleinen Ionen am stärksten.
- Konzentration der Außenlösung
Die Gegenionen werden umso stärker an die Oberfläche gezogen, je höher die Konzentration der Außenlösung ist.

Unter Einbeziehung dieser Faktoren ergibt sich für die wichtigsten Kationen im Boden folgende **Selektivitätsreihe**:





Relativer Austausch von Na⁺, K⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ gegen NH₄⁺ in % der gesamten austauschbaren Menge des jeweiligen Kations in Abhängigkeit von NH₄⁺-Konzentration der Gleichgewichtslösung bei einem Ap-Horizont einer Parabraunerde aus Löss, Scheffer/Schachtschabel, 2002

Allerdings werden bei bestimmten Austauschern einzelne Ionen wegen besonderer Bindungsverhältnisse stärker bevorzugt. So wird z.B. K⁺ in den Zwischenschichten von Illiten besonders gut gebunden und ist dann nicht mehr austauschbar (Kaliumfixierung).

Selektivitätskoeffizient

Die Selektivität eines Austauschers für ein bestimmtes Kation kann z.B. mit einer Gleichung beschrieben werden, wie sie hier für den Austausch zwischen Na und K dargestellt ist:

$$\left. \frac{K^+}{Na^+} \right|_S = k \times \left. \frac{a_K}{a_{Na}} \right|_L$$

Bei fester Bindung (höherer Selektivität) des K⁺ gegenüber Na⁺ ist k = Selektivitäts-Koeff. groß: bei einem gegebenen Verhältnis K/Na in der Lösung befindet sich dann relativ mehr K am Austauscher.

In dieser einfachen Form der Gleichung wird der Einfluss der Ionenladung nicht berücksichtigt; sie gilt daher nur für gleichwertige Ionen. Beim Austausch zwischen Ionen unterschiedlicher Wertigkeit muss diese berücksichtigt werden. Der Ansatz nach Gapon beschreibt empirisch das Selektivitätsverhalten beim Austausch zwischen ein- und zweiwertigen Ionen. Für den Fall des K/Ca-Austausches ist der Gapon-Koeffizient k_G definiert durch:

$$\left. \frac{K}{Ca} \right|_S = k_G \times \left. \frac{a_K}{\sqrt{a_{Ca}}} \right|_L$$

Aufgrund der unterschiedlichen Eintauschstärke der einzelnen Kationen ergeben sich in der Zusammensetzung der Austauscherbelegung und der Bodenlösung deutliche Unterschiede.

Verteilung von Kationen zwischen Bodenlösung und Ionenbelag eines sauren Waldbodens

