

## IONENAUSTAUSCH UND -RETENTION

Die Wechselwirkung zwischen den im Bodenwasser gelösten Ionen und den reaktiven Oberflächen der festen Phase eines Bodens wird als Ionenaustausch (wenn praktisch reversibel) oder Ionenretention (wenn praktisch irreversibel) bezeichnet. Es können Kationen und Anionen ausgetauscht werden, sofern entsprechend geladene Oberflächen vorliegen, und für die Ionenretention existieren verschiedene Begriffe, die spezifische Phänomene beschreiben: spezifische Adsorption, Chemisorption, K-Fixierung, P-Fixierung. Der Ionenaustausch wird auch mit nicht-spezifischer Adsorption bezeichnet.

Der Gesichtspunkt der Komplexbildung erlaubt eine vereinfachende Übersicht:

Befindet sich zwischen der funktionellen Oberflächengruppe (eines Tonteilchens, eines kristallinen oder amorphen Sesquioxids, eines Humusteilchens) und der gelösten Verbindung (Metallkation, Oxyanion, z.B. Nitrat, organische Säure) kein Wassermolekül, so handelt es sich um einen ‚inner-sphere‘ Komplex (Durchdringungskomplex).

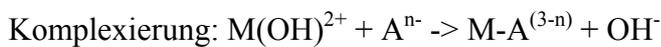
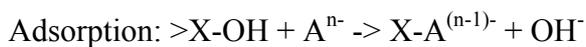
Befindet sich mindestens ein Wassermolekül zwischen der funktionellen Gruppe und dem gebundenen Molekül (oder Ion), so handelt es sich um einen ‚outer-sphere‘ Komplex (Anlagerungskomplex).

Im allgemeinen beinhalten ‚outer-sphere‘ Komplexe elektrostatische Bindungskräfte, und sind somit weniger stabil als ‚inner-sphere‘ Komplexe, die notwendigerweise Ionen- oder kovalente Bindungen, oder eine Kombination aus den beiden, aufweisen. Aus dieser Sichtweise ergibt sich der Ionenaustausch als eine reversible Bildung von ‚outer-sphere‘ Komplexen, die spezifische Adsorption oder Chemisorption dagegen als eine kaum reversible Bildung von ‚inner-sphere‘ Komplexen.

Eine andere Ebene der Abstraktion erlaubt eine noch umfassendere Verallgemeinerung: da die Komplexbildung, ob ‚inner-sphere‘ oder ‚outer-sphere‘, als Lewis-Säure-Base-Reaktion aufgefasst werden kann; folglich können auch Ionenaustausch und -retention unter diesem Gesichtspunkt interpretiert werden. Die verschiedenen Phänomene wie Kationenaustausch, P-fixierung, oder Schwermetallbindung erweisen sich dann lediglich als verschiedene Manifestationen des gleichen Grundprinzips. Der folgende Abschnitt befasst sich mit der Interpretation funktioneller Oberflächengruppen als Lewis Säuren und Basen.

Die ditrigonalen Einbuchtungen der Siloxanoberfläche von Schichtsilikaten kann als Lewis Base gedeutet werden. Deren Basencharakter hängt von Ort und Ausmass der isomorphen Substitution ab. Geschieht diese in der Oktaederschicht (Ersatz von  $\text{Al}^{3+}$  durch  $\text{Fe}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$ ), so verteilt sich der resultierende Überschuss an negativer Ladung über die 10 Oberflächen-Sauerstoffatome der vier Si-Tetraeder, die apikal mit einem Oktaeder verbunden sind. Der Lewis-Basencharakter der ditrigonalen Einbuchtung wird dadurch verstärkt und ermöglicht die Bildung von ‚outer-sphere‘ Komplexen. So gebundene Kationen sind austauschbar. Beispiel: an Montmorillonit gebundenes hydratisiertes Ca. Findet dagegen die isomorphe Substitution in der Tetraederschicht statt (Ersatz von  $\text{Si}^{4+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$ ), so verteilt sich die negative Überschussladung im wesentlichen über die drei Oberflächen-Sauerstoffatome des jeweiligen Tetraeders, was den Lewis-Basencharakter der ditrigonalen Einbuchtung soweit verstärkt, dass nun ‚inner-sphere‘ Komplexe möglich werden, z.B. zwischen K und Vermikulit oder Illit. Derart gebundenes Kalium ist nicht "austauschbar", und das Phänomen ist bekannt unter dem Begriff K-Fixierung.

Die reaktivste und am weitesten verbreitete funktionelle Oberflächengruppe ist die anorganische Hydroxylgruppe der Schichtsilikate, amorphen Verbindungen (z.B. Allophane) und Metalloxide und -hydroxide. Solche Hydroxylgruppen (Aluminolgruppen, wenn mit Al koordiniert, Silanolgruppen, wenn mit Si koordiniert) sind charakteristisch für die Oberfläche von Gibbsit, Goethit und Hämatit, und für die Bruchkanten der Schichtsilikate, insbesondere von Kaolinit. Diese Hydroxylgruppen können als Liganden (Lewis-Basen) von Komplexen mit den Zentralatomen (Lewis-Säuren) Al, Si oder Fe (im Fall von Goethit und Hämatit) aufgefasst werden. In Anwesenheit stärkerer Lewis-Basen, z.B. Phosphat oder Sulfat, kann es zu einem "Ligandenaustausch" unter Bildung eines 'inner-sphere' Komplexes kommen. Dieses Phänomen ist bekannt als spezifische Adsorption und verantwortlich für die P-Fixierung. Der Prozess kann in Analogie zur Komplexbildung in Lösung folgendermassen schematisch dargestellt werden (" $X$ " steht für das Zentralatom der funktionellen Oberflächengruppe, " $M$ " sei ein 3-wertiges Metall,  $A^{n-}$  ein Oxyanion):



Es gilt folgende empirische Regel:

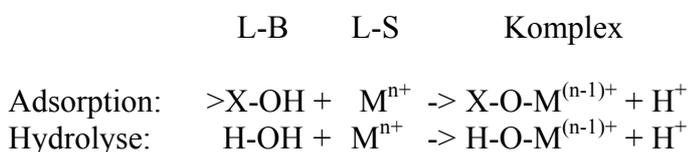
Tendiert ein Anion zu einer starken Bindung mit einem Metall in Lösung, so ist eine ebenso starke Affinität zu diesem Metall als Teil einer funktionellen Oberflächengruppe zu erwarten.

Beispiel: Vergleich  $PO_4^{3-}$  und  $NO_3^{-}$  in bezug auf  $Fe^{3+}$ .

In Lösung: Bildung und Ausfällung des nahezu unlöslichen Komplexes  $FePO_4$ , während Nitrat mit Fe allenfalls Ionenpaare bildet;  $Fe(NO_3)_3$  ist sehr löslich.

Oberfläche:  $PO_4^{3-}$  wird "spezifisch adsorbiert" (etwas durch Goethit,  $FeOOH$ ), während  $NO_3^{-}$  allenfalls (bei entsprechend niederem pH) "austauschbar" ist.

Dieselben Hydroxylgruppen sind auch für die Adsorption von Metallen verantwortlich, die, in Analogie zur Hydratation und anschliessenden Hydrolyse, als Lewis-Säure-Base-Reaktion interpretiert werden kann (" $X$ " steht für das Zentralatom der funktionellen Oberflächengruppe):



In beiden Fällen entsteht ein stabiler 'inner-sphere' Komplex, das adsorbierte Metall-Kation ist also nicht austauschbar. Bestimmte Typen anorganischer Hydroxylgruppen, besonders diejenigen der Bruchkanten von Kaolinit, können jedoch auch 'outer-sphere' Komplexe bilden und erklären so die (geringe) Kationenaustauschkapazität dieser 1: 1 Tonminerale.

In beiden Fällen ist zu beachten, dass die adsorbierten Ionen die Oberflächenladung verändern, was seinerseits zu neuen Reaktionen mit Ionen führen kann.

Die funktionellen Oberflächengruppen der organischen Substanz (OS) sind die schon erwähnten Karboxyl- und Aminogruppen; dazu kommen phenolische OH-Gruppen und Sulfhydryl (-SH)

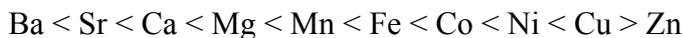
gruppen. Deren Lewis-SB-Eigenschaften sowie die der Metalle sorgen für ein weites Spektrum an möglichen Wechselwirkungen. Die organische Substanz wirkt als Lewis-Base, wobei einzelne funktionelle Gruppen härter sind als andere. Die Karboxylgruppe, etwa  $R-COO^-$ , reagiert als harte L-B eher mit harten L-S, z.B.  $Ca^{2+}$ , während die Sulfhydrylgruppe,  $R-SH$ , als weiche L-B eher mit einer weichen L-S, z.B.  $Cd^{2+}$ , reagiert. Im ersteren Fall kommt es zur Bildung eines ‚outer-sphere‘ Komplexes,  $Ca^{2+}$  ist also "austauschbar", im letzteren Fall zur Bildung eines ‚inner-sphere‘ Komplexes,  $Cd^{2+}$  wird also "spezifisch adsorbiert". Da die funktionellen Gruppen der OS für ihre variable, d.h. pH-abhängige, Ladung sorgen, ist auch ihre Wechselwirkung mit Kationen vom pH abhängig. Allgemeingültige Regeln bezüglich der Affinität von Metallen für die OS, oder für die Selektivität der OS für Metalle, gibt es daher nicht.

Immerhin gilt die folgende, beobachtete Affinitätssequenz für 2-wertige Metallionen, bei der als Teilerklärung die EN ebenfalls angegeben ist:

Affinität	Cu >	Ni >	Pb >	Co >	Ca >	Zn >	Mn >	Mg
EN	2.0	1.91	1.87	1.88	1.00	1.65	1.55	1.31

Die offensichtliche Ausnahme ist Ca; vielleicht ist auch der Ionenradius mitbestimmend.

Für eine gegebene Lewis-Base, etwa die Aminogruppe, bilden kleinere Metalle den stärkeren Komplex. Wiederum für 2-wertige Metallionen ergibt sich die Irving-Williams Reihe:

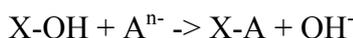


Ein Vergleich der beiden Reihen zeigt, am Beispiel des Pb, dass die "Weichheit", die mit der EN korreliert ist, nicht vernachlässigt werden kann.

Im Hinblick auf die Ökotoxikologie ergibt sich, dass Spurenelemente und Giftstoffe weniger mobil und verfügbar sind als kationische Makronährstoffe.

Das folgende Modell behandelt die Adsorption von Anionen an Austauscher mit variabler Ladung, also im wesentlichen solchen mit funktionellen Gruppen der Form  $X-OH$ . Solche Austauscher sind Metalloxide und -hydroxide wie  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $FeOOH$  oder  $Fe_2O_3$ , die in verschiedenen Böden eine wichtige Rolle spielen, oder Allophane.

Das Anion,  $A^{n-}$ , z.B. Phosphat oder Sulfat, reagiert mit dem Austauscher gemäss



Der Ausdruck für die GGW-Konstante lautet demnach

$$K_A = \frac{[X-A] \cdot \{OH^-\}}{[X-OH] \cdot \{A^{n-}\}} \quad (1)$$

Die funktionellen Gruppen, die an der Anionenadsorption teilnehmen, können

- 1) protoniert sein:  $X-OH_2^+$
- 2) neutral sein:  $X-OH$
- 3) deprotoniert sein:  $X-O^-$
- 4) komplexiert sein:  $X-A$

Sämtliche Adsorptionsstellen liegen in einer oder mehreren dieser Formen vor, woraus sich folgende Massenbilanz ergibt:

$$[X_T] = [X-OH_2^+] + [X-OH] + [X-O^-] + [X-A] \quad (2)$$

Für die Fälle 1) - 3) können zwei Dissoziationsgleichungen aufgestellt werden, bei denen sukzessive 2 Protonen abgegeben werden; zu diesen gehören die GGW- Konstanten  $K_1$  und  $K_2$ . Die entsprechenden Gleichungen können mit Hilfe von (1) nach  $[X-A]$  aufgelöst und die resultierenden Ausdrücke in (2) eingesetzt werden:

$$[X_T] = \frac{[X-A] \cdot \{OH^-\} \cdot \{H^+\}}{K_A \cdot K_1 \cdot \{A^{n-}\}} + \frac{[X-A] \cdot \{OH^-\}}{K_A \cdot \{A^{n-}\}} + \frac{[X-A] \cdot \{OH^-\} \cdot K_2}{K_A \cdot \{A^{n-}\} \cdot \{H^+\}} + [X-A]$$

Durch Umstellen ergibt sich

$$\frac{[X-A]}{[X_T]} = \frac{K_A \cdot K_1 \cdot \{A^{n-}\}}{K_w + (K_1 \cdot K_w / \{H^+\}) + (K_1 \cdot K_2 \cdot K_w / \{H^+\}^2 + K_A \cdot K_1 \cdot \{A^{n-}\})} \quad (3)$$

Dabei ist  $K_w = \{OH^-\} \cdot \{H^+\}$  das Ionenprodukt des Wassers.

Im Fall der Adsorption bei konstantem pH vereinfacht sich Gleichung (3) zu

$$\frac{[X-A]}{[X_T]} = \frac{\{A^{n-}\}}{C + \{A^{n-}\}} \quad (4)$$

wobei die Konstante  $C$  definiert ist durch

$$C = (K_w/K_A) \cdot (K_1^{-1} + \{H^+\}^{-1} + K_2 \cdot \{H^+\}^{-2})$$

Gleichung (4) ist die mathematische Beschreibung des sogenannten Adsorptionsisotherms eines Anions bei konstantem pH. Es hat die Form der bekannten Langmuir-Gleichung. Die linke Seite der Gleichung (4) ist der Anteil der "Plätze" auf dem Austauscher, der mit dem Anion  $A^{n-}$  belegt ist.

Die beiden angeführten Beispiele taugen wegen ihrer Einfachheit nur zu semi-quantitativen Überlegungen. Die zahlreichen Modelle zur Beschreibung des Ionenaustauschs unterscheiden sich in ihrer mathematischen Komplexität, ihrer theoretischen Ableitung und ihrem Datenbedarf. Größere Komplexität (und somit eine bessere Annäherung an die Realität und/oder eine weitere Anwendbarkeit) ist meist an mehr oder genauere Daten gebunden, wodurch die Praxistauglichkeit eingeschränkt wird, falls die benötigten Daten noch nicht existieren und teuer und zeitraubend

erhoben werden müssen. Einfache Modelle wie die beschriebenen haben trotzdem ihre Berechtigung zur Erklärung von Grundtendenzen, die sich auch dann nicht wesentlich ändern, wenn die ihnen zugrundeliegenden vereinfachenden Annahmen angesichts der Realität aufgegeben werden müssen. Egal, wie einfach oder komplex der Ionenaustausch mathematisch beschrieben wird: es besteht kein Zusammenhang mit den zugrundeliegenden molekularen Mechanismen.

Ob das Adsorptionsverhalten, etwa eines Anions, mit der Langmuir -Gleichung adäquat beschrieben werden kann oder nicht, sagt nichts darüber aus, ob dieses Anion als ‚inner-sphere‘ oder ‚outer-sphere‘ Komplex im Rahmen einer Lewis-Säure-Base-Reaktion adsorbiert wird. Das Geschehen auf molekularer Ebene hat nichts mit der mathematischen Beschreibung des makroskopischen Phänomens zu tun.