

Anionenaustausch

- Definition Anionen-Austausch-Kapazität (AAK):

AAK = Σ austauschbar gebundene Anionen

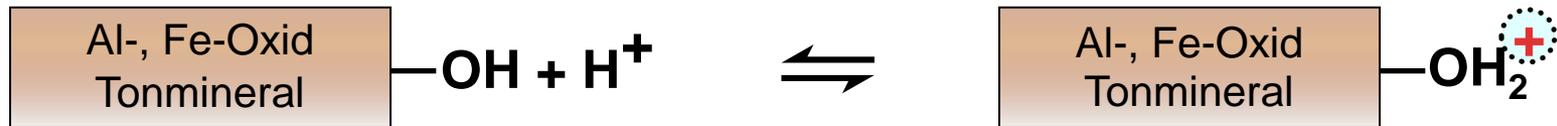
- Ursache der Anionensorption
 - positive Ladungen
(Protonierung von Al/Fe-OH-Gruppen; unspezifische Sorption)
 - Affinität von Austauschern zu einigen Anionen
(z.B. Al/Fe-OH zu Phosphat; spezifische Sorption)

⇒ AAK steigt mit sinkendem pH-Wert

- AAK stark abhängig von Gehalten an Fe-/Al-Oxiden
- AAK i.d.R. kleiner als KAK

Anionensorption

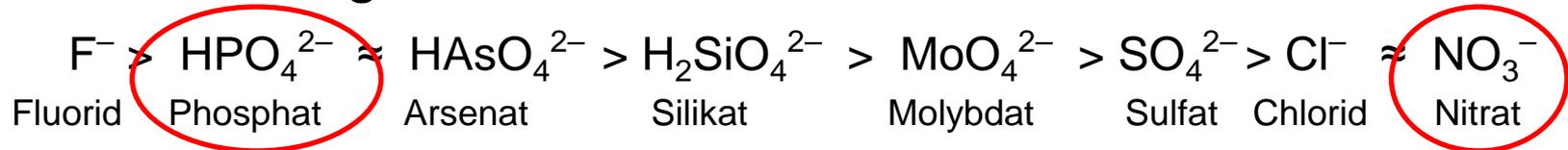
- Sorbenten: Oxide, Hydroxide, Allophane, Tonminerale unterhalb ihres Ladungsnullpunkts



- Selektivität der Bindung ähnlich wie bei Kationen: entscheidend sind Ladung und Möglichkeiten der spezifischen Bindung

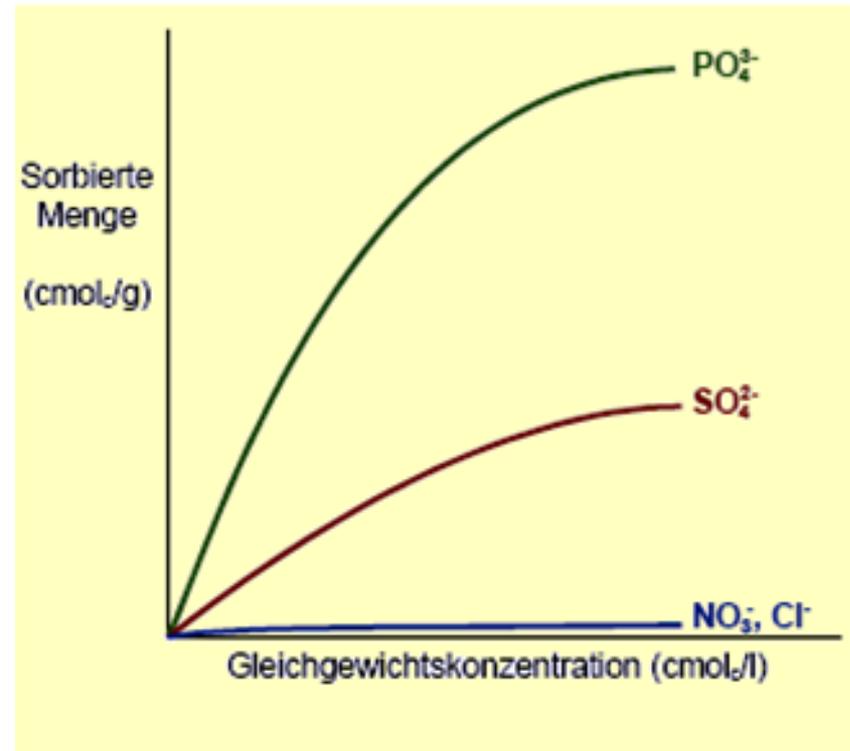
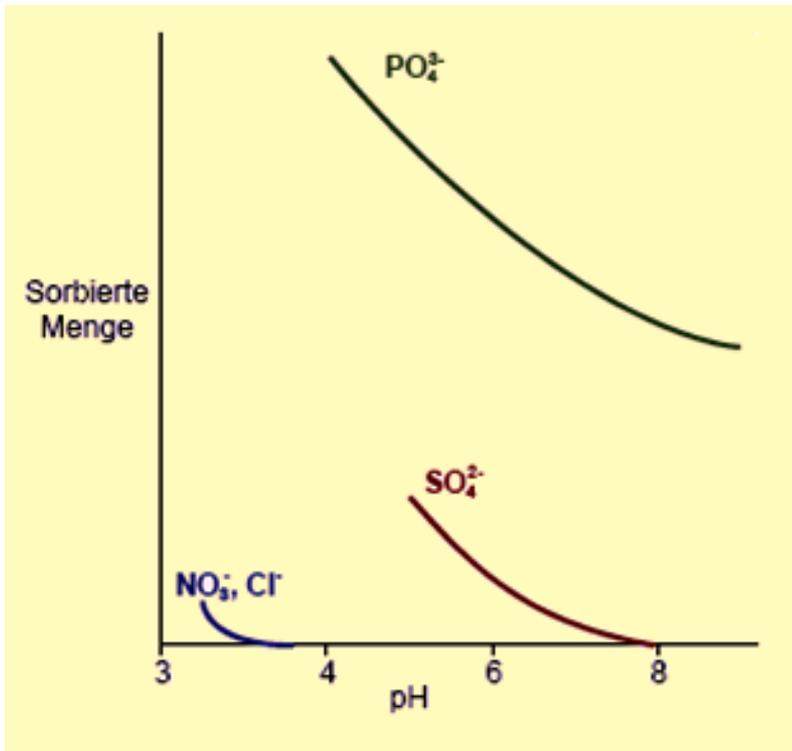
Anionensorption: Bindungsstärke

- Reihenfolge:



- Anionen der Hauptnährstoffe der Pflanzen (N und P) unterscheiden sich sehr stark in ihrem Bindungsverhalten
- Verfügbarkeit kann sowohl wegen sehr starker (PO_4^{3-}) als auch wegen sehr schwacher Sorption und damit hoher Mobilität (NO_3^-) eingeschränkt sein

Anionensorption



Anionensorption in Abhängigkeit von pH und Konzentration

Sulfatsorption in Abhängigkeit vom pH

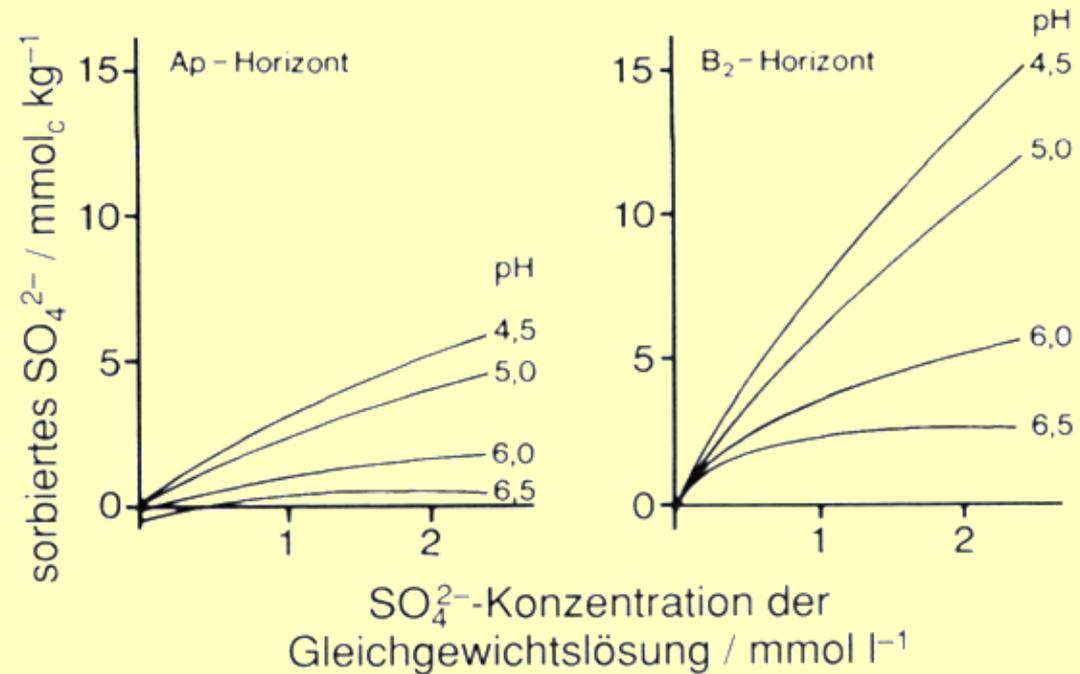
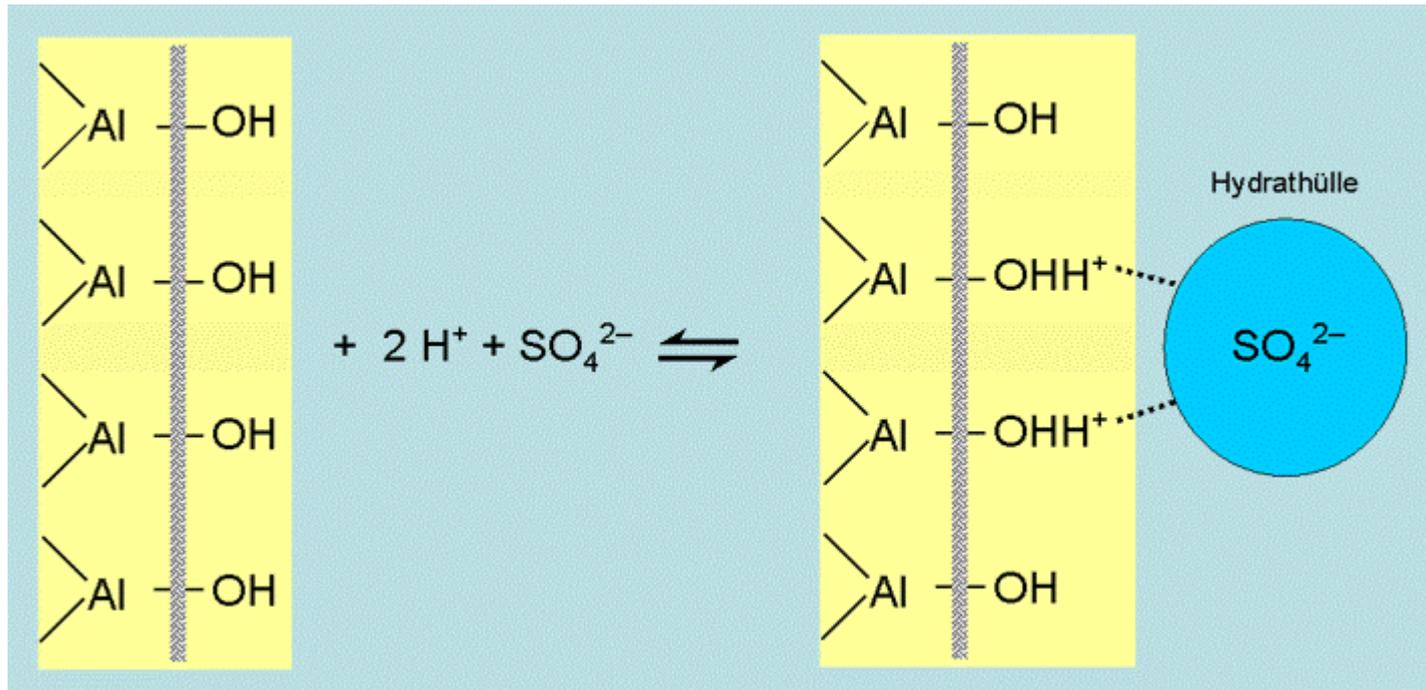


Abb. 4.1–19 Sulfat-Adsorption des Ap- und B-Horizonts eines Oxisols in Abhängigkeit von der SO₄-Gleichgewichtskonzentration bei unterschiedlichen pH-Werten (COUTO et al. 1979).¹¹

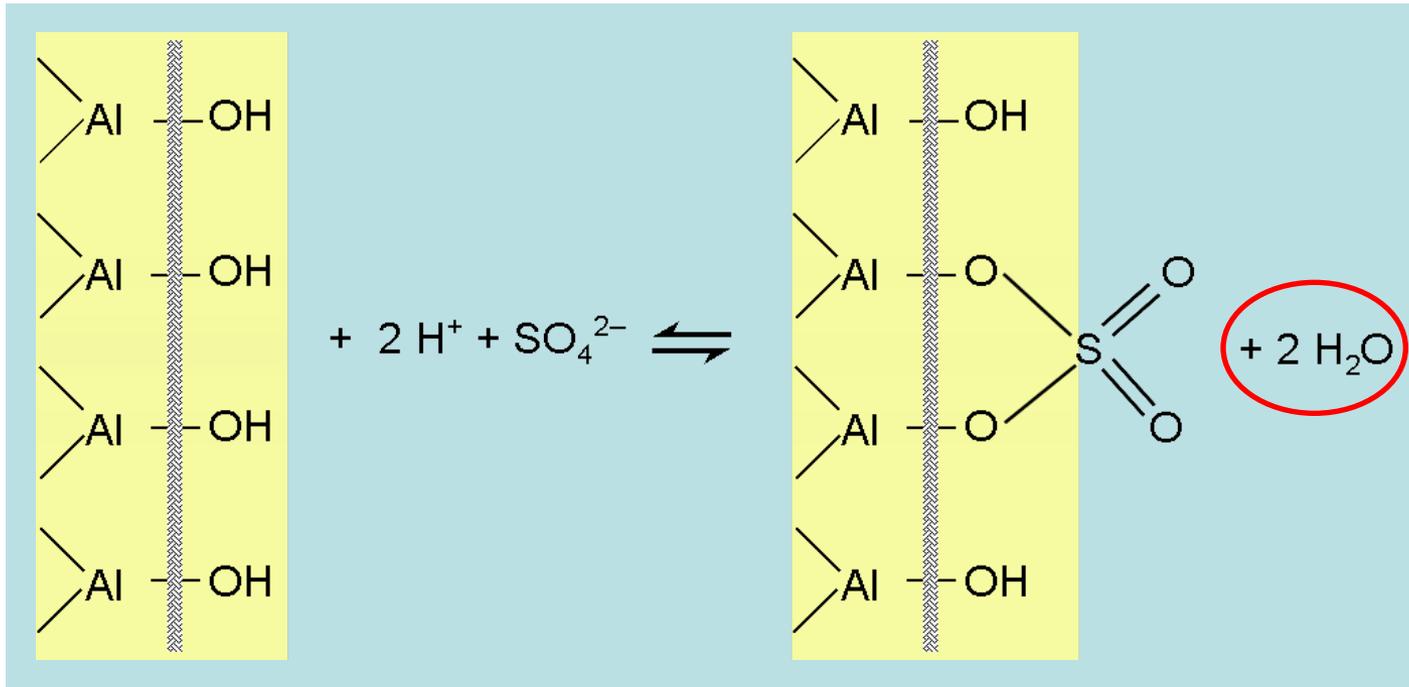
Anionensorption



1) außersphärische (unspezifische) Sorption:

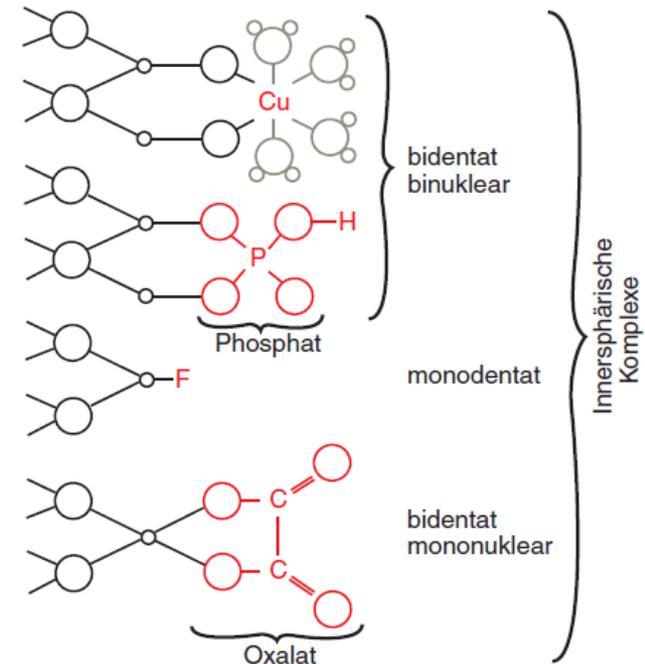
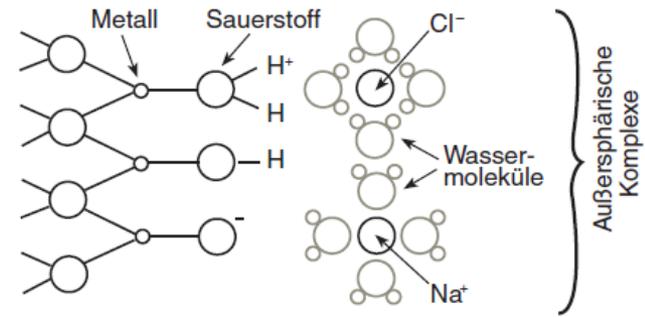
- Hydrathülle um Anion bleibt erhalten, Wassermolekül zwischen Oberfläche und Sorbat
- Ausbildung einer Sternschicht und einer diffusen Schicht
- Anion ist leicht **austauschbar**

Anionensorption



- **2) innersphärische (spezifische) Sorption:**
- Bindung durch Oberflächenkomplexierung: Ligandenaustausch
- Anion ohne eigene Hydrathülle wird Teil der Oberfläche
- starke kovalente Bindung, die nur **bedingt durch Austausch** mit anderen Anionen gelöst werden kann

Bindungstypen bei der Sorption von Kationen und Anionen an einer Oberfläche mit variabler Ladung



monodentat: Bindung des Sorbats über einen Liganden

bidentat: Bindung des Sorbats über zwei Liganden

mononuklear: Bindung an ein Metallatom der Oberfläche

binuklear: Bindung an 2 Metallatome der Oberfläche

Abb. 5.5-4 Verschiedene Typen von Oberflächenkomplexen an einer Oxidoberfläche (schematisch). Cl⁻ und Na⁺ bilden außersphärische Komplexe durch elektrostatische Anziehung an positiv bzw. negativ geladene Oberflächengruppen. Cu²⁺ und HPO₄²⁻ bilden bidentate, binukleare innersphärische Komplexe. F⁻ bildet einen monodentaten innersphärischen Komplex, und Oxalat einen bidentaten, mononuklearen innersphärischen Komplex (nach STUMM, 1992).

Anionensorption

Unterschied zwischen Ionenaustausch und spezifischer Adsorption

- Ionenaustausch: fast ausschließlich elektrostatische Anziehung
- spezifische Adsorption selektiver und weniger reversibel als Ionenaustausch
- Selektivität beim Ionenaustausch nur abhängig vom Sorbat, bei der spezifischen Adsorption auch vom Sorbens
- spezifische Adsorption verändert Oberflächenladung (→negativer)

Anionensorption

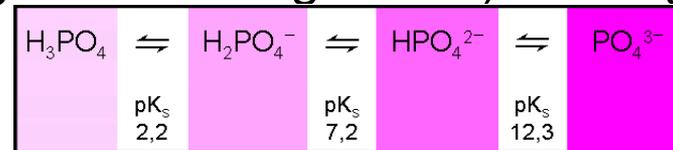
- Affinität für bestimmte Anionen noch nicht genau verstanden, u.a. beeinflusst durch Elektronegativität der Anionen

- Im Allgemeinen:

Wenn ein Anion die Neigung hat, mit einem bestimmten Metallkation **M** in Lösung eine starke Bindung einzugehen, hat dieses Anion auch eine starke Affinität zu der Oberflächenposition **M-OH** dieses Kations.

Anionensorption

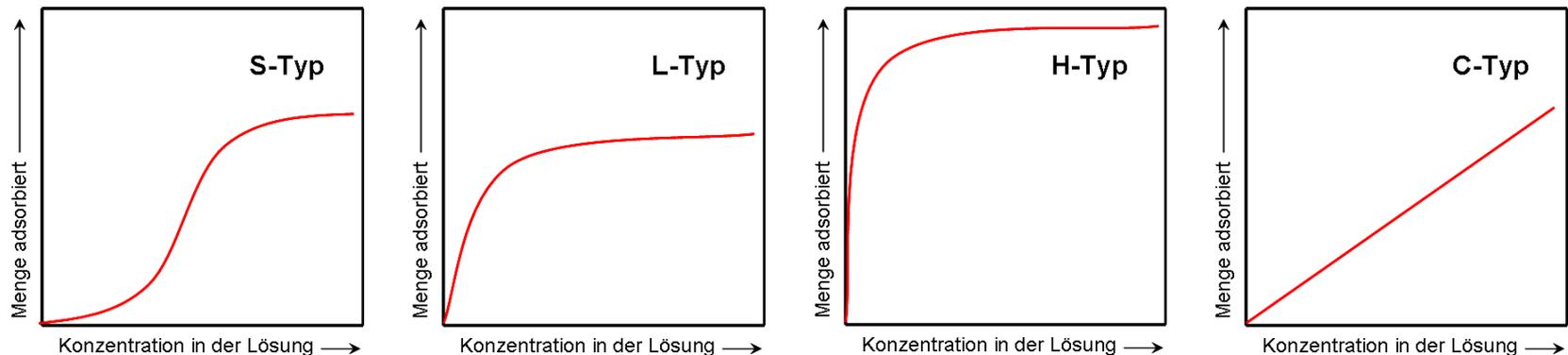
- Affinität auch bestimmt durch pH-Wert, da Spezies der (Oxy)Anionen (negativ geladen – ungeladen) abhängig von pH-Wert der Lösung:



- Im Allgemeinen:
 - Oxyanionen von schwachen Säuren sorbieren optimal bei mittlerem bis hohem pH.
 - Oxyanionen von starken Säuren sorbieren optimal bei niedrigem pH.
 - Anionadsorption ist ungünstig bei hohem pH aufgrund der Konkurrenz mit OH^- - und Carbonat-Ionen und der Oberflächenladung des Adsorbens.

Sorptionsisothermen

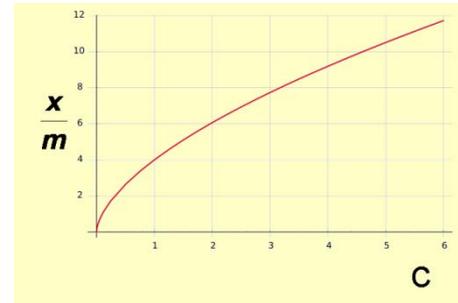
- beschreiben das Verhältnis zwischen der Gleichgewichtskonzentration des Adsorptivs in der Lösung und der am Sorbens adsorbierten Menge bei einer konstanten Temperatur (→ Name)
- anwendbar auf viele verschiedene Stoffe (Ionen / neutrale Moleküle, anorganische / organische Stoffe)
- je nach Kurvenverlauf unterschiedliche Typen:



Sorptionsisothermen

- Freundlich:

$$\frac{x}{m} = k \cdot c^n$$



$\frac{x}{m}$ = Menge Sorbat / Menge Sorbens (z.B. in $mmol\ kg^{-1}$)

n, k = empirische Konstanten

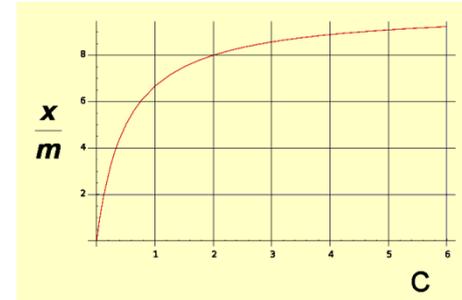
c = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung (z.B. in $mmol\ l^{-1}$)

Randbedingungen:

- Bindungsenergie nimmt mit steigender Sättigung ab
- vollständige Beladung der Oberflächen (Adsorptionsmaximum) kann nicht abgebildet werden

Sorptionsisothermen

- Langmuir:
$$\frac{x}{m} = \frac{k \cdot b \cdot c}{1 + k \cdot c}$$



$\frac{x}{m}$ = Menge Sorbat / Menge Sorbens (z.B. in $mmol\ kg^{-1}$)

k = empirische Konstante („Bindungsstärke“)

b = maximal sorbierbare Menge Sorbat / Menge Sorbens

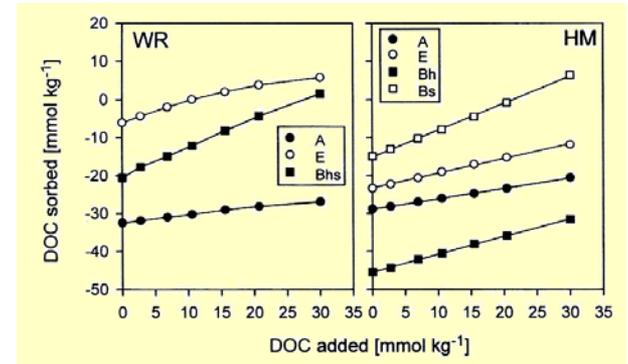
c = Gleichgewichtskonzentration in der Lösung (z.B. in $mmol\ l^{-1}$)

Randbedingungen:

- monomolekulare Schicht des Sorbats auf dem Sorbens
- Adsorption erreicht Maximalwert

Sorptionsisothermen

- *initial mass:* $RE = m \cdot X_i - b$
(Nodvin et al. 1986)



Kaiser et al. 2000

RE = sorbierte bzw. desorbierte Menge Sorbens ($mmol\ kg^{-1}$)

m = Maß für Affinität des Sorptivs zum Sorbens (Verteilungskoeffizient)

X_i = Anfangsmenge in der Lösung / Menge Sorbens ($mmol\ kg^{-1}$)

b = desorbierte Menge bei Konz. = 0 (Y-Achsenabschnitt) (in $mmol\ kg^{-1}$)

Randbedingungen:

- Desorption bei niedriger Sorptiv-Konzentration
- kein Adsorptionsmaximum
- Linearer Zusammenhang

Sorption of DOM in mineral soils: *Initial mass Isotherme*

Kaiser 2000

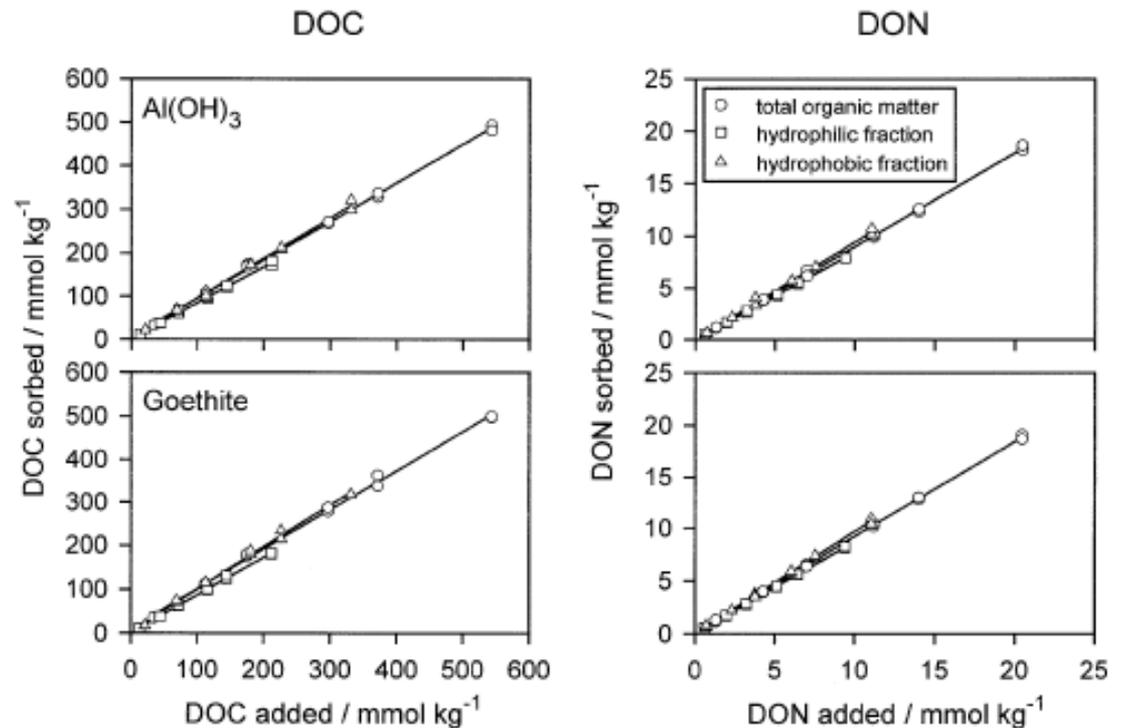
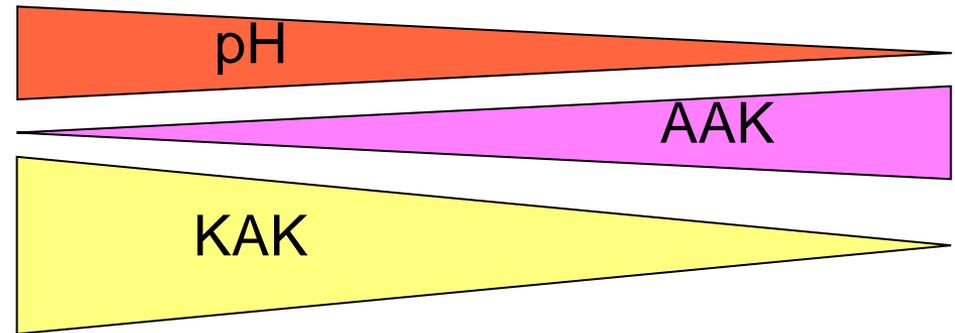


Figure 1 Sorption of total, hydrophilic and hydrophobic dissolved organic C (DOC) and dissolved organic N (DON) to amorphous Al(OH)_3 and goethite. Sorption is given as the relation between added and sorbed DOC and DON (initial pH, 4.0; ionic strength, 0.002M). The lines represent the linear regression between added and sorbed amounts (Initial Mass relationship). The respective parameters of the Initial Mass relationship are listed in Table 1.

Bedeutung der Anionensorption in Böden

Zunahme der AAK mit abnehmendem pH (im Gegensatz zu KAK)



⇒ hohe AAK in stark verwitterten, sauren, oxid- oder allophanreichen Böden (Oxisole, Andisole)

→ Probleme mit P-Verfügbarkeit, Borat-, Molybdat-Mangel wegen spezifischer Sorption

Relative Phosphatsorption verschiedener Sorbenten

amorphe Al-, Fe-Hydroxide, Allophane	>	Goethit, Hämatit	>	Imogolit	>	Gibbsit, Tonminerale (Kaolinit > Illit, Smectit)
--------------------------------------	---	------------------	---	----------	---	--

Bedeutung der Anionensorption in Böden

- Größenordnung der AAK:

Mitteleuropa 0,5 – 2 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (für Phosphat)

Tropen – 20 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$

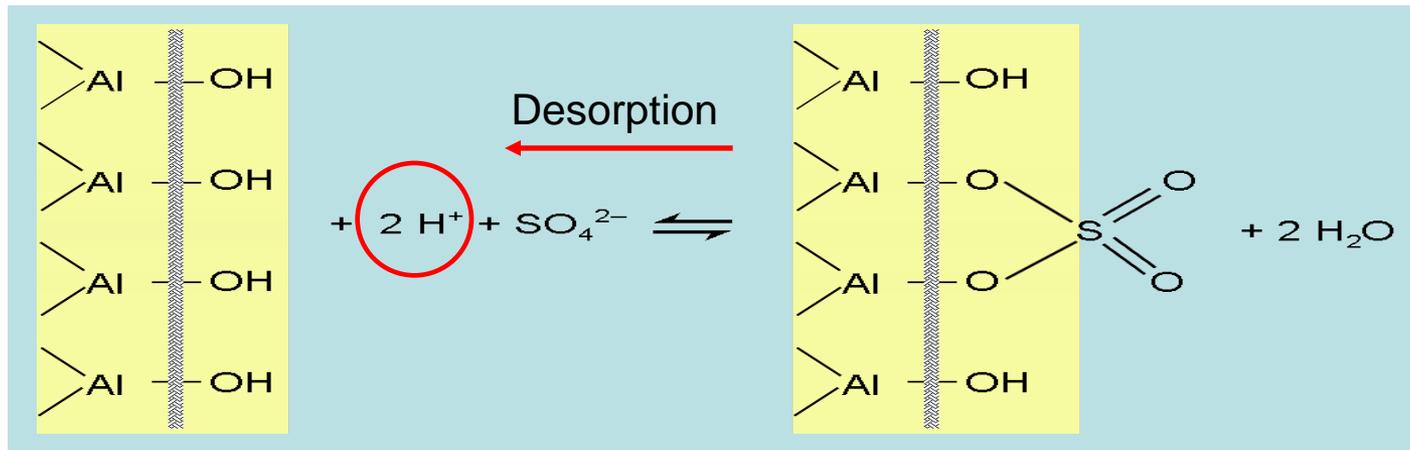
- zum Vergleich:

KAK_{eff} 3 – 30 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$

KAK_{pot} 5 – 50 $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$

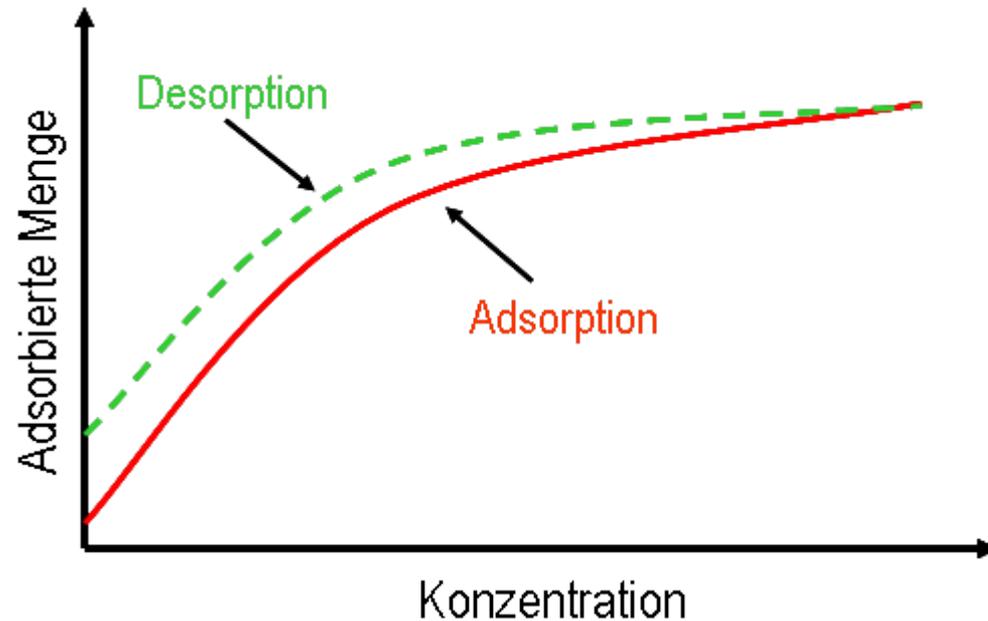
Anionensorption

Sulfatdesorption setzt Protonen frei:



- in sauren Waldböden akkumuliertes Sulfat
(hohe Schwefelsäureeinträge durch sauren Regen in den 1970er/80er Jahren)
wird allmählich wieder freigesetzt
- Erholung versauerter Böden und Gewässer verzögert sich erheblich

Hysterese der Adsorption / Desorption



- wichtig für Reversibilität der Sorption