

547.992.2:543.25

H. VAN DIJK

Instituut voor Bodemvruchtbaarheid, Groningen

Analyse van zuurfuncties bij huminezuren door middel van elektrometrische titratie* **

Met de verzamelnaam „huminezuren“ duidt men in de bodemkunde een groep hogermoleculaire, donkerbruin gekleurde organische zuren aan, die ontstaan bij de vertering van organisch materiaal. Deze huminezuren bevatten tenminste twee soorten zuurgroepen, vermoedelijk carboxylgroepen en fenolische hydroxylgroepen. Ze zijn dus te beschouwen als „polydibasische“ zuren.

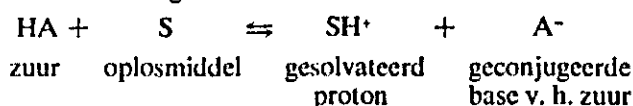
In de literatuur worden vele methoden toegepast om het equivalentgewicht van deze zuurfuncties afzonderlijk te bepalen. De organische methoden zijn echter weinig exact (soms ook slecht reproduceerbaar) en tamelijk bewerkelijk. Tegen de gebruikelijke anorganische methoden zijn overwegende principiële bezwaren aan te voeren. Daarom werd onderzocht in hoeverre enkele elektrometrische titratietechnieken hier uitkomst konden bieden.

Achtereenvolgens worden besproken de potentiometrische titratie in waterig en watervrij milieu, de conductometrische titratie idem en de hoogfrequent-titratie in watervrije oplossing. In figuur 1 zijn de hiermee bij één der huminezuren verkregen titratiecurven weergegeven. Bij andere huminezuren werden analoge curven verkregen.

De curve verkregen door potentiometrische titratie met alkali als base vertoont inderdaad een verloop dat wijst op een „polydibasisch“ zuur. In de tamelijk schuin verlopende curve komen namelijk twee steilere gedeeltes voor waarop zich een buigpunt bevindt. De plaats van deze buigpunten is niet erg nauwkeurig vast te stellen. Het eerste buigpunt is wel geïnterpreteerd als het equivalentiepunt voor de „carboxylgroepen“. Dit zou het echter alleen dán zijn, als per deeltje slechts één „carboxylgroep“ aanwezig was hetgeen onwaarschijnlijk is op grond van andere gegevens. Bij aanwezigheid van meer dan één „carboxylgroep“ ligt het punt waarbij alle „carboxylgroepen“ geneutraliseerd zijn iets verder op de curve dan het

eerste buigpunt. Evenzo valt het equivalentiepunt voor de totale som van alle zuurfuncties niet samen met het tweede buigpunt.

Potentiometrische titratie van de huminezuren opgelost in zwak basische organische oplosmiddelen gaf weinig verbetering (zie figuur). De bedoeling van het gebruik van een basisch oplosmiddel was om van de toestand dat we te doen hebben met zwak zure en zeer zwak zure groepen te komen tot een, voor elektroanalyse, eenvoudiger situatie waarin we te doen hebben met sterk zure en zwak zure groepen. In basische oplosmiddelen ligt immers het dissociatie-evenwicht



verder naar rechts.

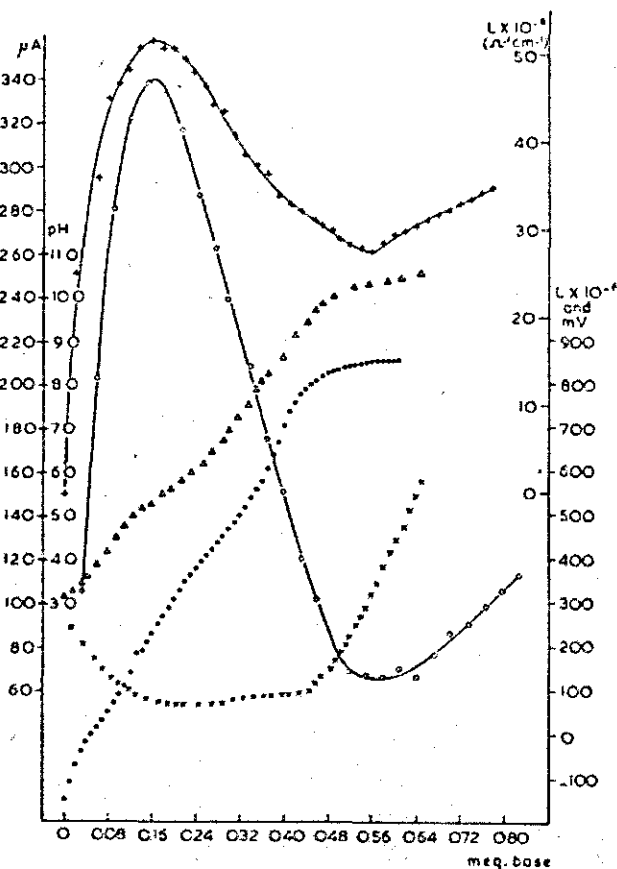


Fig. 1. Vijf typen curven verkregen bij titratie van 100 mg huminezuren uit veenkoloniale grond in 60 ml oplosmiddel:
 Δ Δ Δ Δ potentiometrische titratie in water, met 0.3 N NaOH (pH-schaal).
 × × × × conductometrische titratie in water, met 0.2 N Ba(OH)₂ (L-schaal samenvallend met mV-schaal).
 ● ● ● ● potentiometrische titratie in D.M.F. met 0.3 N Tetrabutyl-ammonium-hydroxyde (mV-schaal).
 + + + + conductometrische titratie in D.M.F. met 0.3 N NaOC₂H₅-iso (L-schaal links van rechter ordinaat).
 ○ ○ ○ ○ hoog-frequent-titratie in D.M.F. met 0.3 N NaOC₂H₅-iso (micro Amp.-schaal).

* Voordracht gehouden op 18 januari 1961 te Delft op de „Analytische dag 1961“.

** Schrijver heeft over hetzelfde onderwerp in 1959 een lezing gehouden op het „Symposium on Humic Acids“ te Dublin. Deze lezing is gepubliceerd in de Scient. Proc. Royal Dublin Soc. Ser. A. 1 163-176 (1960). Daarom wordt op deze plaats volstaan met een uitvoerige samenvatting.

Zoals te verwachten was leverde de conductometrische titratie van huminezuren opgelost in water, met alkali als base, evenmin een herkenbaar equivalentiepunt voor de „carboxylgroepen” en was het eindpunt van de titratie van alle zure groepen, als gevolg van sterke hydrolyse van het gevormde alkali-humaat, moeilijk scherp vast te stellen. Het laatste punt bleek wel goed vast te stellen bij conductometrische titratie met bariet (zie figuur). De bariumhumaten zijn namelijk zeer slecht oplosbaar zodat men hier met een zuur-base-neerslag titratie te doen heeft.

Conductometrische titratie van huminezuren, opgelost in dimethylformamide met als base natrium-isopropylaat in een 1 : 1-mengsel van isopropylalcohol en pyridine, leverde een enigszins onregelmatige serie meetpunten op (zie figuur). Een vloeiende lijn door deze punten vertoont duidelijk een maximum en een minimum. Veel regelmatigere liggende meetpunten die een curve vormen met een aanzienlijk scherper maximum en minimum bij hetzelfde verbruik aan base, werden verkregen door hoog-frequent-titratie in D.M.F.

Bij de interpretatie van deze curven is echter voorzichtigheid geboden. Enkele auteurs vermelden namelijk eveneens „N”-vormige curven bij conductometrische titratie van één-basische zuren in watervrij milieu. In de ene publikatie wordt de eerste stijging van het specifiek geleidingsvermogen toegeschreven aan het aanvankelijk optreden van een „one to one acid-anion complex which is ion-paired to the titrant cation”. Dit complex bleek te worden ontleed door isopropylalcohol. Isopropylalcohol is echter in ons geval in verhouding tot de hoeveelheid toegevoegde base reeds van het begin af der titratie in overmaat aanwezig. Volgens het andere artikel hangt de „N”-vorm van de curve samen met het optreden van een neerslag, waardoor na de aanvankelijke stijging het specifiek geleidingsvermogen daalt.

Op grond van de volgende aanwijzingen menen wij dat het snijpunt, verkregen door de rechte gedeelten der curve vóór en ná het maximum te verlengen, een reëel equivalentiepunt voorstelt:

1. Dit snijpunt komt ongeveer overeen met het buigpunt in de curve verkregen bij potentiometrische titratie in waterige oplossing.
2. Salicylzuur en galluszuur gaven een zelfde vorm van curve bij H.F.-titratie in D.M.F. met dezelfde base. Daarbij kwam het scherpe maximum overeen met het equivalentiepunt van de COOH-groep en het eveneens scherpe minimum met dat van de OH-groep resp. twee van de drie OH-groepen. Het ontstaan van een neerslag beïnvloedde de ligging van de extremen niet.
3. Het punt waarbij tijdens de titratie van huminezuren het begin van uitvlokking geconstateerd werd viel niet samen met dat waarbij het maximum werd bereikt.

Het minimum in de curve was, waarschijnlijk (mede) als gevolg van de coagulatie van het uitgevlokte humaat, minder goed reproduceerbaar dan het maxi-

mum en lag dikwijls verder naar rechts dan het equivalentiepunt gevonden bij conductometrische titratie met bariet. Dit wordt mogelijk daardoor veroorzaakt dat bij het gebruik van een basisch oplosmiddel en bij titratie met natriumalcoholaat meer OH-functies zich „zuur” gedragen dan in een waterige oplossing (zoals bijv. ook het geval bleek te zijn bij galluszuur).

Op grond van deze resultaten menen wij dat een analyse van zuurfuncties bij huminezuren vrij eenvoudig en nauwkeurig is uit te voeren door twee titraties te verrichten nl. een conductometrische titratie in waterige oplossing met bariet en een H.F.-titratie in D.M.F. met Na-isopropylaat. Het gevondene is wellicht ook van belang voor de analyse van andere poly-basische zuren.

Discussie

M. Hissink (C.T.I. - T.N.O.):

Uw opmerking, dat de verschuiving van het minimum in de HF-titratiecurve naar rechts wellicht wordt verklaard door de invloed van het basische oplosmiddel, lijkt niet te worden bevestigd door de curve, verkregen bij potentiometrische titratie in dit milieu.

Antwoord: Dat het „eindpunt” bij potentiometrische titratie in D.M.F. eerder wordt bereikt dan bij H.F.-titratie kan eenvoudig hierdoor worden veroorzaakt, dat een andere base namelijk tetrabutylammoniumhydroxide werd gebruikt. Verder is het ook mogelijk dat een verdere reactie met zuur reagerende groepen vrijwel geen verandering meer geeft in het potentiaalverschil of dat de elektroden een verandering van het potentiaalverschil niet meer signaleren (gebruikt werden een calomel- en een glaselektrode!).

C. van Duyn Jr. (Afd. Biofysica - I.V.O. - Schoonoord, Utrecht):

De nauwkeurigheid van de bepaling van het buigpunt bij potentiometrische titratie kan worden verbeterd door in plaats van de directe titratiecurve de eerste afgeleide uit te zetten als functie van de toegevoegde hoeveelheid reagens.

Antwoord: Een curve met een onscherp buigpunt zoals hier gevonden geeft een differentiële titratiecurve met een onscherp maximum. De voornaamste moeilijkheid is hier echter een principiële. Bij een relatief gering onderling verschil tussen de dissociatieconstanten van achtereenvolgens geneutraliseerde zure groepen van een polybasisch zuur krijgt men een schuin verlopende titratiecurve in plaats van een „trapjescurve”. De plaats van het laatste „trapje” (het werkelijke eindpunt van de titratie) is niet aan te geven als het aantal zure functies per deeltje of molecule onbekend is.

H. Compaan:

Hebben we bij de „yellow substance” in zeewater mogelijk te maken met humuszuren?

Antwoord: Huminezuren vlokken in een oplossing met een grote overmaat aan elektrolyt, vooral wanneer ook meerwaardige kationen aanwezig zijn, meestal wel uit (in dit opzicht zijn vooral de kationen van de elementen uit de overgangsrakken effectief). Mogelijk hebben we bij de „yellow substance” in zeewater te doen met lagermoleculaire humuszuren. Deze vlokken bij aanzuren niet en door zouten veel moeilijker uit dan de huminezuren. Deze zuren vat men in de bodemkunde samen onder de naam „fulvozuren” (fulvus = geel).