

## SUREGRUPPENANALYSE BEI HUMINSÄUREN

H. van Dijk  
(Institut für Bodenfruchtbarkeit, Groningen)

Die Frage nach angemessenen Bestimmungsmethoden für die funktionellen Gruppen von Huminsäuren (und anderer Huminstoffe) ist, trotz vielen Versuchen, noch immer nicht endgültig gelöst. Als Schwierigkeiten können erwähnt werden (4): "hochmolekularer Charakter (unvollständige Reaktionen, Adsorption von Reagenzien); extreme Polydispersität (unerwünschte Fraktionierungen beim Aufarbeiten von Reaktionsgemischen); Empfindlichkeit gegenüber Alkali sowie Alkali und Säure bei erhöhter Temperatur (verunmöglicht viele Reaktionen z.B. quantitative Verseifung); nebeneinander vieler und offenbar verschiedener Gruppen (verändert die Reaktivität der Gruppen, vermindert die Spezifität der Reagenzien)".

Als wir vor etwa 10 Jahren uns dem Problem der Säuregruppenverteilung bei Huminsäuren zuwandten, haben wir bewusst die damals bekannten Austauschmethoden für die Bestimmung der Karboxylgruppen (wie z.B. die oft angewandte "Kalziumazetatmethode") als theoretisch und praktisch unzulänglich abgelehnt. Auch an die zur Zeit bekannten organisch-chemischen Gruppenanalysen klebten viele Nachteile. (Seitdem sind neue, mehr spezifische und empfindliche organische Reagenzien erfunden die mehr versprechen (u.A. 1,4,5). Auch die Infrarotmessungen (z.B. 6) gewinnen stets an Genauigkeit).

Bei dem damaligen Stand der Kenntnis schien es uns die Mühe zu lohnen die verschiedenen Möglichkeiten der elektrometrischen Titration, speziell einige neue Techniken auf diesem Gebiet, bei Huminsäuren zu überprüfen (2,3). Auf diesem Wege konnte eindeutig festgestellt werden dassz die Huminsäuren zwei Gruppen von Säurereaktionen tragen die sich deutlich von einander unterscheiden hinsichtlich ihrer Stärke, nämlich die erste Gruppe mit einem  $pK$ -Bereich von etwa 3,5 bis 5, die zweite von etwa 6 bis 9, gemessen bei einer Konzentration von 100 mg (aschefrei) pro 60 ml und bei  $25^{\circ}\text{C}$ . Aus verschiedenen Gründen ist anzunehmen dasz die erste Gruppe vorwiegend Karboxylgruppen umfaszt und die zweite phenolischen OH-Gruppen. Leider konnte der anfängliche Optimismus

in Bezug auf die Hochfrequenztitration nicht ganz aufrecht erhalten werden. Die Bequemlichkeit und Reproduzierbarkeit dieser Methode ergab sich nämlich späterhin geringer als es erst aussah (3).

In der Tabelle sind einige Daten, erhalten bei verschiedenen Titrationen, angegeben. Aus der Streuung in den einzelnen Werten in Spalte 3 und 4 (und 6) dürfen keine weitgehenden Schlüsse auf individuelle Unterschiede bei den Huminsäuren gezogen werden. Dafür reicht die Genauigkeit der Methoden nicht aus. Aus theoretischen Erwägungen geht hervor dass die Werte in Spalte 3 Minimumswerte sind. Die wirklichen Werte sind wahrscheinlich etwas höher. Dieses in Betracht genommen, stimmen die Werte in Spalte 3 und 4 ziemlich gut überein. Die Mittelwerte können wohl als der Wirklichkeit entsprechend angesehen werden.

Die Werte in Spalte 5 geben die Gesamt Mengen an titrierbaren Wasserstoffionen pro 100 mg aschefreier Huminsäuren. Diese Werte sind zuverlässig und daher ihre individuellen Unterschiede reell.

Es wurde untersucht ob es einen Zusammenhang gäbe zwischen diesen Werten und dem "Sauerstoffgehalt" (Spalte 7 der Tabelle). Das Ergebnis (siehe Abbildung) ist bemerkenswert. Alle Punkte zusammen genommen ist kein Zusammenhang zu entdecken. Berücksichtigt man aber nur die synthetischen Huminsäuren, dann liegen 7 davon mit nur geringer Streuung auf einer Geraden wofür gilt:  $y = 0,0234 (x - 10)$ . Das bedeutet also dass ein ständiger Sauerstoffgehalt, nämlich 10%, keinen Zusammenhang zeigt mit der Anzahl zu titrierender  $H^+$ -Ionen. Der Mittelwert für %C bei diesen 7 Huminsäuren ist 57,7. Pro 57,7 mg C (= 4,8 mät) ist also 10 mg "inerten" O (= etwa 0,6 mät) anwesend, oder pro 8 Atome C etwa 1 Atom "inerten" O. Hierbei könnte man denken an Sauerstoff in Etherbrücken.

Der Rest des Sauerstoffs, multipliziert mit 0,0234, entspricht der Gesamtazidität der Huminsäuren. Eine der synthetischen Huminsäuren weicht stark ab. Das ist eben die Nummer III, hergestellt aus Pyrogallol, während die 7 Ande-

ren aus Dihydroxybenzolen hergestellt wurden. Es liegt nahe zwischen diesen Tatsachen eine kausale Beziehung zu vermuten.

Parallel mit dieser Geraden wurde eine (gestrichelte) Linie gezogen, wofür gilt  $y = 0,0234 (x - 14)$ . Ungefähr die Hälfte der natürlichen Huminsäuren liegt mit geringer Streuung auf dieser Geraden. Der Gehalt an "inertem" Sauerstoff würde hier also etwa 14% betragen. Hieraus Schlüsse zu ziehen über das "Monomer", aus welchem diese Huminsäuren gebildet sind, scheint uns aber zu spekulativ. Dasselbe gilt noch mehr für die natürlichen Huminsäuren, deren Punkte weit seitwärts von dieser Geraden liegen. Diese Anweisungen scheinen uns aber Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen.

Wir haben für die 7 synthetischen Huminsäuren aus Dihydroxybenzolen die "Sauerstoffbilanz" gezogen: Durchschnittlich enthalten 100 mg dieser Säuren 32,4 mg O und 0,53 mval H<sup>+</sup>. Angenommen dassz diese H<sup>+</sup>-Ionen an Sauerstoff gebunden sind und dassz die Säuregruppen im Verhältnis 1 COOH zu 4 OH anwesend sind, sind die 0,53 mval H<sup>+</sup> also kombiniert mit  $6/5 \times 0,53 = 0,64$  mval O. Die Anzahl mval O, in festem Verhältnis zur Anzahl mval H<sup>+</sup> anwesend, ist aber  $\frac{32,4 - 10}{16} = 1,4$ . Auf jede 5 H<sup>+</sup> sind also keine 6 O (in 1 COOH + 4 OH), sondern etwa 13 O anwesend, während diese Huminsäuren zusätzlich noch 10% "inerte" Sauerstoff enthalten. Für eine begründete Hypothese verfügen wir aber über zu wenig Daten.

(wie z.B. in 1 COOH + 4 Hydroxychinon-Gruppierungen)

#### Literatur.

1. Blom, L.: Analytical Methods in coal chemistry. Diss. Delft (1960).
2. Dijk, H.van: Electrometric titrations of humic acids. Scient. Proc. Royal Dublin Soc. A 1 (1960) 163-176.
3. Dijk, H.van: Zuurgroepenanalyse en kationenbinding bij huminezuren. Diss. Groningen (1965) (in Holl. Sprache; Engl. Übersetzung im Druck).
4. Martin, F., Dubach, P., Mehta, N.C., und Deuel, H.: Bestimmung der funktionellen Gruppen von Huminstoffen. Z.Pfl.ernähr.Düng.Bodenk. 103 (1963) 27-39.
5. Meyer, W.: Die Bestimmung funktioneller Gruppen an Huminsubstanzen aus Böden. Diss. E.T.H. Zürich (1962).
6. Wagner, G.H. und Stevenson, F.J.: Structural arrangement of functional groups in soil humic acids as revealed by infrared analysis. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29 (1965) 43-48.

Einige Daten erhalten bei verschiedenen elektrometrischen Titrationen

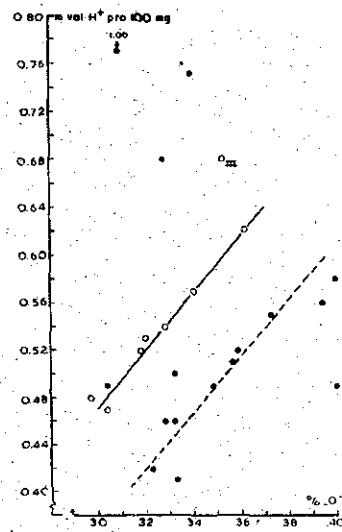
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	
Nr. Nr. Hs	Herkunft	1. Wendepunkt pot.Titr.in Wasser	Max. H.F. Titr.1N D.M.F.	Endpunkt kondens. Titr. mit Ba(OH) <sub>2</sub>	SCCO <sub>2</sub> : CH <sub>2</sub> n-phenol : CH <sub>2</sub>	%	
082 I	Holl.Fehnkulturboden	0,07	0,10	0,49	1 : 4	34,8	
082 II	"	(NaF)	0,06	0,09	0,55	1 : 5	37,2
116	Schwarztorf	0,04	0,12	0,41	1 : 2	33,3	
118	Ammonif.u.Autoxyd.Schwarztorf	0,10	0,12	0,49	1 : 3	30,4	
123a	Niedermoor 1. Extrakt	0,06*	0,08*	0,58	1 : 6	39,9	
123b	" 2. "	0,09	0,18	0,49	1 : 2	40,0	
123c	" 3. "	0,05*	0,14*	0,56	1 : 3	39,4	
114	Podsol (Ackerbau)	0,04	0,15	0,46	1 : 2	32,8	
113	Podsol unter Heide	0,11	0,12*	0,52	1 : 3	35,8	
117	B2h-Horizont Podsol	0,08	0,07*	0,50	1 : 6	33,2	
115	sandiger Seemarschboden	0,07	-	0,51	-	35,6	
089 B	schwerer	0,08	-	0,60	-	32,7	
094 B	schwerer Tonboden ("Redoorn")	0,05	0,15	0,46	1 : 2	33,2	
122	schwerer Flussmarschboden	0,20*	-	0,42	-	32,3	
121	Schwarzerde (Grau-Hs 1.Extrakt)	0,06*	-	0,94	-	41,7	
121	" (Braun-Hs 2. " )	0,09	-	0,75	-	33,9	
121	" (Grau-Hs 2. " )	0,15*	0,08	1,00	1 : 11	30,8	
	Mittelwert	0,08	0,117	0,58	1 : 4	35,1	
Ia	Hydrochinon + NH <sub>4</sub> OH + O <sub>2</sub>	0,08	0,08*	0,47	1 : 5	30,4	
Ib	" " "	0,09	0,08*	0,48	1 : 5	29,7	
IIa	" " "	0,12	0,08*	0,53	1 : 6	32,0	
IIb	" " "	0,05	0,12	0,54	1 : 4	32,8	
V	" + NaOH "	0,16*	0,16*	0,62	1 : 3	36,1	
IV	Brenskatechin + NH <sub>4</sub> OH + O <sub>2</sub>	0,04	0,11*	0,52	1 : 4	31,8	
VI	" + NaOH "	0,05	0,18*	0,57	1 : 2	34,0	
VII	Pyrogallol + NH <sub>4</sub> OH + O <sub>2</sub>	0,06	0,19*	0,68	1 : 6	32,2	
	Mittelwert	0,08	0,116	0,55	1 : 4	32,8	

\* nicht zuverlässig

Werte in Spalte 3, 4 und 5 in mval pro 100 mg aschefreiem Huminsäuren.

Werte in Spalte 6 errechnet aus 4 und 5.

Werte in Spalte 7 = Glühverlust - C - N - H berechnet auf aschefreier Substanz.



Kg(G)10/67/21

Zusammenhang zwischen gesamt. titrierbaren Wasserstoffionen und "Sauerstoff"gehalt von Huminsäuren.

○ synthetische Huminsäuren

● natürliche Huminsäuren