

DIE KATIONENBINDUNG BEI HUMINSÄUREN

H. van Dijk

(Institut für Bodenfruchtbarkeit, Groningen)

Die Austauschkapazität der organischen Masse im Boden, nach üblichen Methoden bestimmt, variiert von etwa 150 bis 250 mval/100 g wf.-Substanz. Damit ist sie der von Tonmineralien soweit überlegen dass auch bei s.g. Mineralböden noch 25 bis 90% der gesamten Austauschkapazität auf Rechnung des organischen Bestandteiles kommt. Von diesen organischen Stoffen wiederum kommt der Huminsäurefraktion quantitativ weithin die grösste Bedeutung als Kationenaustauscher zu. Eine eingehende Untersuchung des Austauschverhaltens von Huminsäuren ist damit also wohl gerechtfertigt.

Untersuchungsmethode und Material

Von den in Betracht kommenden Methoden wurde besonders die potentiometrische angewandt. Erstens stellt diese heute noch immer "die genaueste Methode mit dem breitesten Anwendungsbereich dar für das Studium von Ionengleichgewichten" (12). Zweitens ist die Wahl der Methode auch stark bedingt durch die Eigenschaften der Huminsäuren. So macht z.B. die starke und uncharakteristische Lichtabsorption die Anwendung der Kolorimetrie wenig attraktiv. Ebenso erschwert das eigene Redoxverhalten der Huminsäuren stark die Interpretierung von polarographischen Daten.

Die Extraktion und Reinigung von Huminsäuren aus verschiedenen Böden und Torfen (u.A. Schwarztorf, ein ammonifizierte und autoxydiertes Schwarztorfprodukt und Niedermoortorf) wurden schon früher beschrieben (3). Daneben wurden "synthetische Huminsäuren" hergestellt aus Hydrochinon, Brenzkatechin und Pyrogallol durch Oxydation mit Sauerstoff in natronalkalischer oder ammoniakaler Lösung. Damit stand eine Reihe von Huminsäuren zur Verfügung mit Variationen im Stickstoffgehalt (0-12%), im Verhältnis von stärker und schwächer sauren Gruppen (bestimmt durch Hochfrequenz-Titration (4)) und in der "Austauschkapazität" (bestimmt durch konduktometrische Titration mit Bariumhydroxyd (4)).

Die potentiometrischen Titrations wurden ausgeführt wie in (4) für wässrigen Lösungen beschrieben wurde. Die Konzentration war hier aber immer 0,50 mval pro 60 ml. Die

Kationen deren Bindung an die Huminsäuren untersucht wurde, wurden meistens als Nitrate, in einigen Fällen aber auch als Sulfate an die zu titrierende Lösung zugegeben.

Die Interpretierung des Kurvenverlaufes bei Huminsäuren in Anwesenheit von Fremdsalzen.

Abb.1 zeigt die Titrationskurven I bis IV von Huminsäuren ohne Fremdsalz bzw. in Anwesenheit von Kupfer(II)-Nitrat. Daneben ist die Titrationskurve V von freiem Kupfer(II)-Nitrat gegeben, wobei die Ordinate um 0,5 mval nach rechts verschoben ist. Letztere Kurve zeigt das normale Bild bei anorganischen Kupfersalzen: sobald KOH zugefügt wird (und das pH den Wert von 5,5 erreicht) entsteht Kupferhydroxyd, oder richtiger Kupferoxydhydrat, wobei die Kurve zur horizontalen Richtung abbiegt. Erst wenn fast 0,50 mval KOH zugegeben ist (und das gesamte Kupfer in Oxydhydrat übergeführt ist) tritt eine scharfe pH-Steigung auf.

Die Kurven II und III dagegen neigen nicht vom pH-Wert von 5,5^{ab} zur Horizontalen. Das heißt also dasz dort keine freie (hydratisierte) Kupferionen in der Lösung vorhanden sind. Bei der Kurve IV zeigt 0,25 mval Kupfer das Verhalten von freien Kupferionen; 0,50 mval (d.h. 0,25 milli-Atom) ist offensichtlich an die Huminsäuren gebunden. Die erste wichtige Schlussfolgerung ist also dasz die Huminsäuren so viel Kupferionen zu binden vermögen als der Hälfte der Säuregruppen entspricht.

Näheres über das Bindungsvorgehen bei verschiedenem pH lehrt uns Abb.2. Zufügung von 0,10 mval KOH bringt das pH von 3,20 auf 4,65. Es ist anzunehmen dasz damit jetzt zumindest 0,10 mval "freie" Aniongruppen (wahrscheinlich -COO^-) bei den Huminsäuren vorliegen. Bei Zufügung von 0,10 mval Cu-Nitrat kommt das pH wieder auf 3,40 zurück und man braucht 0,08 mval KOH um diesen Rückgang aufzuheben. Die Kupferionen haben also H^+ -Ionen freigemacht. (Das pH ist noch zu niedrig um eine Oxydhydratbildung zu erwarten, die erst bei pH 5,3 auftritt). Am wahrscheinlichsten ist eine direkte Verdrängung in dem Sinne, dasz die Cu^{++} -Ionen mit der einen Valenz an eine "freie" Aniongruppe gebunden werden und mit der andere an eine protonierte, schwach saure Gruppe z.B. eine phenolische OH-Gruppe. Das "Molekülskelett" der Huminsäuren bringt nämlich mit sich, dasz die Liganden

nicht frei beweglich sind. Um zusammen ein Cu^{++} -Ion zu binden, müssen die beiden Liganden sich also schon vorher dicht beisammen befunden haben. Dann ist aber zu erwarten dass das eine Proton leicht, das zweite aber schwer abdissoziiert, wie z.B. bei Salicylsäure wo pK_1 niedriger ist als der pK von Benzoesäure, aber pK_2 höher als derjenige von Phenol.

Beispielsweise könnte es in diesem pH-Bereich folgendermassen in Formel gebracht werden:



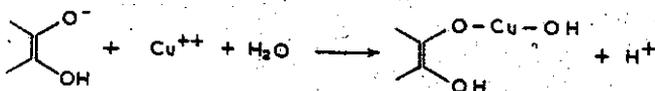
Im Prinzip mögen es auch zwei Karboxylgruppen (16) oder zwei phenolische OH-Gruppen sein und die Gruppen brauchen sich nicht unbedingt in Nachbarstellung an einem Ring oder einer Kette zu befinden. Für die gegebene Formulierung spricht aber, dass nach Himes und Barber (5) und nach Schnitzer und Skinner (15) die Karboxyl-Gruppen und phenolischen OH-Gruppen nicht von einander unabhängig an der Metallbindung beteiligt sind.

Bei weiterer abwechselnder Zufügung von 0,1 mval KOH und 0,1 mval Kupferniträt tritt ein derartiger pH-Verlauf auf (Kurve II, Bild 2). Die „Verdrängungstheorie“ die bei niedrigem pH galt, könnte hier nur dann zutreffen wenn Cu-Humat im Gegensatz zu K-Humat nicht der Hydrolyse unterliegt. Tatsächlich ist K-Humat bei höherem pH stark hydrolysiert, aber doch stimmt diese Erklärung nicht, denn Bariumhumat unterliegt keiner Hydrolyse und doch tritt dort kein pH-Fall mehr auf wenn Ba-Nitrat der Huminsäurelösung zugefügt wird nachdem erst 0,50 mval KOH zugefügt war.

Es handelt sich hier auch nicht um eine Verdrängung von Protonen von „nicht-sauren“ Gruppen durch die Kupferionen denn dann würde ein gleich grosser pH-Fall auch auftreten wenn neben Kupferniträt ein Überschuss von KNO_3 anwesend wäre. Dabei aber trat kaum ein pH-Fall auf.

Eine dritte Erklärungsmöglichkeit für den pH-Fall bei dem fünften Titrationschritt in Kurve II ist, dass ein „basisches“ Kupferhumat, d.h. Kupferhydroxyd-Humat entsteht,

z.B.:



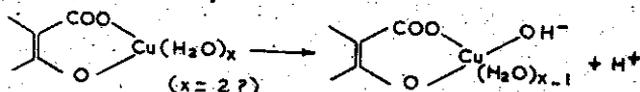
Auch das halten wir aber für unwahrscheinlich denn:

1. Die Kupfer-Humat-Bindung ist sehr stabil bei diesem pH. Auch bei höherem pH tritt kein Zerfall in Kupferoxydhydrat und K-Humat auf, Ein 20-facher Überschuss an Ba-Ionen verdrängt bei einem pH von etwa 6 weniger als einen Drittel der Kupferionen und wenn nur 0,25 mval (also eine halb-äquivalente Menge) Cu-Ionen anwesend wären, wurden gar keine Kupferionen verdrängt, obwohl Ba-Salze weniger Neigung haben zur Bildung von Hydroxyd-Salzen (Bariumhydroxyd ist eine starke Base).

2. In der Reihenfolge Mn, Co, Ni, Pb, Cu, Fe(III) liess sich ein stets geringerer Teil der Metallionen durch Ba-Ionen verdrängen. In dieser Richtung nimmt aber bei anorganischen Salzen die Neigung zum Zerfall, wobei Oxydhydrate entstehen, zu!

3. Alle Huminsäuren sind in Anwesenheit von äquivalenten Mengen an zwei- oder dreiwertigen Metallionen ausgeflockt, auch wenn schon eine äquivalente Menge KOH zugefügt ist. Bei weiterer KOH-Zufügung aber geht der Niederschlag allmählich wieder völlig in Lösung! Dasz nun wäre schwer zu verstehen wenn es sich um die Bildung von Hydroxyd-Humaten handelte.

Der meist plausible Reaktionsvorgang scheint uns also derjenige ^{zu} sein, wobei bei niedrigem pH Protonen von Säuregruppen der Huminsäuren verdrängt werden, bei höherem pH aber Protonen abgespalten werden von Wassermolekülen die kovalent am Cu^{++} -Ion gebunden sind, wobei ein Hydroxo-Komplex entsteht, z.B.:



(Nach der heutigen IUPAC-Nomenklatur haben wir hier ein Chelat und wohl, weil ein Huminsäureteilchen mehrere Kupferionen bindet, ein mehrkerniges Chelat (im Englischen: polynuclear chelate).

Diese Annahme erklärt die grosse Stabilität des Kupferhumates bei höherem pH (eigentlich soll hier von einem Hydroxo-Humato-Cuprat gesprochen werden).

Ob die Kupferionen, die sich bei einem pH von etwa 6 durch Barium verdrängen lassen, eben diejenigen sind, die mit einer Valenz an die Anionen der stärker sauren Gruppen gebunden sind, ist nicht mit Sicherheit zu sagen, aber unwahrscheinlich ist es nicht da ein Komplex bei bestimmtem pH oft stabiler ist je schwächer die Säure ist (10).

Auch lässt sich hiermit erklären dass die Metallionen sich in der Folge Mn, Co, Ni, Pb, Cu schwerer durch Barium verdrängen lassen. In etwa dieser Folge nimmt nämlich auch die Neigung zur Bildung von Hydroxokomplexen zu.

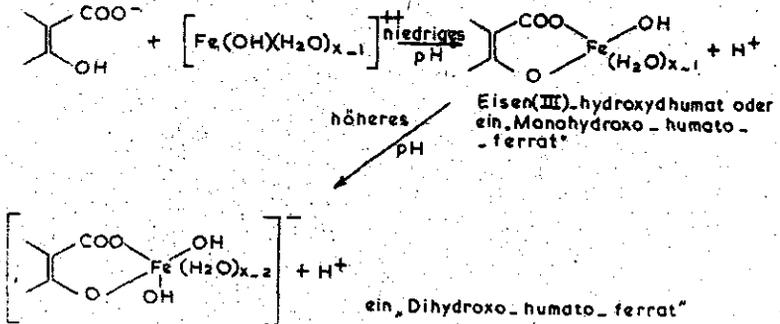
Diese Theorie erklärt auch das wieder in Lösung gehen der ausgeflockten Metallhumate bei Zufügung von mehr KOH. Die Teilchen die ausgeflockt waren weil sie ihre negative Ladung verloren hatten bei der Metallionenbindung, erhalten jetzt aufs neue eine negative Ladung, was eine Peptisation einleitet.

Vergleichung von verschiedenen Kationen.

In Abb. 3 stellt Kurve I den Verlauf bei analoger abwechselnder Zufügung von 0,1 mval KOH und 0,1 mval Kalziumnitrat dar. Auch hier im Anfang eine Verdrängung von Protonen der Huminsäuren, sei es in geringerer Masse als bei Kupfernitrat weil das Kalzium weniger stark gebunden wird. Wenn 0,5 mval KOH zugefügt ist gibt die fünfte Zufügung von 0,1 mval $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ nur noch einen sehr kleinen pH-Fall wie auf Grund der geringen Neigung bei Kalzium zur Hydroxokomplexbildung auch zu erwarten war.

Kurve II ist das Analogon wenn als Metallsalz $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ verwendet wird. Hier ist es aber nicht sicher dass es nicht schon bei der ersten Zufügung von 0,1 mval $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ zur Bildung eines „basischen“ Salzes kommt, denn das geschieht bei reinem Eisen(III)-Nitrat schon bei einem pH unterhalb 3, wie

Kurve III es zeigt. Bei höherem pH ist eine weitere Hydroxokomplexbildung wieder sehr wahrscheinlich, etwa nach folgendem Schema:



Diese Interpretierung ist zu betrachten als eine Verfeinerung des von Schnitzer und Skinner (14) vorgestellten Reaktionsverlaufes. In einer Hinsicht weichen unsere Ergebnisse aber stark ab: auch bei Eisen(III)-Humaten konnten wir bei hohem pH keinen Zerfall in K-Humat und Eisenoxydhydrat, der nach den genannten Autoren bei pH 9 auftritt, feststellen.

Abb.4 zeigt die Titrationskurven von einer der Huminsäuren bei Anwesenheit von verschiedenen Salzen, in äquivalenten Mengen zugefügt. Aluminium zeigt ein Verhalten das völlig abweicht von dem aller andern Metallionen. Hier wird nämlich, genau wie bei anorganischen Al-Salzen, bei pH 4,1 das Al quantitativ in das Oxydhydrat übergeführt. Die Huminsäuren (es wurde an mehreren Huminsäuren überprüft) vermögen also nicht durch eine feste Bindung das Aluminium hiervor zu schützen. Dieses Ergebnis widerspricht der Behauptung von Wright und Schnitzer (17), ist aber im Einklang mit der Meinung von anderen Autoren (z.B. Scheffer und Ulrich (13, S.78)), dass Al-Ionen viel weniger fest gebunden werden als Eisen(III)-Ionen. (De Borger (2) erhielt bei Fulvosäuren dieselben Kurven wie wir bei Huminsäuren).

Abb.4 zeigt dass alle genannten Kationen einen deutlichen Einfluss haben auf den Kurvenverlauf. Die Grösze des Einflusses ist aber stark verschieden und pH-abhängig. Bei einem pH von etwa 3 gibt es nur geringfügige Unterschiede zwischen den verschiedenen Kationen. Bei diesem pH ist nämlich der grösste Teil noch als „freie“ Ionen in der Lösung anwesend, z.B. bei Anwesenheit von -äquivalenten Mengen Kupfer(II)-Ionen liegen bei pH 3 etwa 70% davon als „freie“ Ionen vor.

In der Tabelle 1 haben wir den Einfluss der Anwesenheit von Metallionen angegeben als pH-Unterschied (pH-„Fall“) zwischen der Huminsäurelösung (0,50 mval pro 60 ml) ohne Fremdsalz und derjenigen in Anwesenheit von äquivalenten Mengen von Fremdsalzen, und das nach Zufügung von 0,25 bzw. 0,50 mval KOH (angedeutet als $s = \frac{1}{2}$ bzw. $s = 1$).

Statt dieser vertikalen Kurvenverschiebung kann man auch die horizontale als Mass für den Einfluss der Anwesenheit von Metallionen nehmen, d.h. die Anzahl mval Base die in Anwesenheit von diesen Ionen mehr benötigt ist um dasselbe pH zu erreichen als in Abwesenheit des Salzes (in Tabelle 1 angegeben als Δ mval Base). Aus der Tabelle 1 ist ersichtlich dass bei Huminsäuren pH-Fall und Δ mval Base qualitativ dieselbe Auskunft geben.

Bei $s = \frac{1}{2}$ fallen die Kationen hier deutlich in zwei Gruppen auseinander: Erstens die Gruppe von Ba bis Zn die sich in ihrer Affinität zu Huminsäuren bei pH etwa 5 wenig scheinen zu unterscheiden. Die Hydroxokomplexbildung spielt hier noch keine bedeutende Rolle. Zweitens die Kationen von Pb, Cu und Fe(III) wo die Affinität, besonders bei Fe(III), erheblich grösser scheint zu sein.

Bei $s = 1$ ist die Divergenz untereinander viel grösser. Wie gesagt, glauben wir dass das mit einer in dieser Reihenfolge zunehmende Neigung zur Hydroxokomplexbildung zusammenhängt, die eine Stabilisierung des Komplexes mitbringt, wie auch hervorgeht aus den Verdrängungsversuchen mit Bariumionen.

Man hat die Reihenfolge des pH-Falles wohl übereinstimmend gefunden (1,7) mit der bekannten Reihenfolge nach Irving und Williams für die Stabilität der Metallkomplexe und daraus geschlossen dass es sich hier tatsächlich um Che-

late handelt. Beweiskraft hat diese Übereinstimmung an sich aber wenig, wie auch deutlich daraus hervorgeht, dass die in der erwähnten Literatur untersuchten Metallionen dieselbe Reihenfolge zeigen bezüglich des pH's, wobei Oxydhydrate auftreten in Lösungen von anorganischen Salzen dieser Metalle.

Deswegen haben wir die Reihe der Kationen derart gewählt dass auch Elemente anwesend waren die sich unterscheiden hinsichtlich ihres Platzes in der Reihe nach Irving-Williams und in der pH-Folge in welcher Oxydhydratbildung auftritt. Das Ergebnis sieht man in Abb.5. Weder mit Irving-Williams, noch mit der pH-Folge für Oxydhydratbildung stimmt die Folge des pH-Falles ganz überein. Das braucht aber kein Einwurf zu sein gegen unsere Annahme, dass man besonders bei höherem pH mit Hydroxokomplexen zu tun hat, denn die bezüglichen Gleichgewichte sind bekanntlich manchmal sehr kompliziert. Darauf weist auch der einigermaßen abweichende Kurvenverlauf bei Nickel und Zink (Abb.4).

Vergleichung von verschiedenen Huminsäuren.

Titrationen wie oben besprochen, wurden ausgeführt an verschiedenen Huminsäuren. Aus der Menge der erhaltenen Daten sind in Tabelle 2 diejenige erwähnt die sich auf Kalzium und Kupfer(II) beziehen.

Erstens sei hingewiesen auf das unterschiedliche Verhalten von natürlichen und synthetischen Huminsäuren. Für beide Gruppen sind die Durchschnittswerte mit ihrer Standard-Deviation errechnet. Bei $s = \frac{1}{2}$ ist der Unterschied im pH-Fall bei Anwesenheit von Kupfernitrat sogar sehr gut gesichert (prozentuale Sicherungstufe kleiner als 1%). Dieser Unterschied hängt damit zusammen dass die stärker sauren Gruppen (vermutlich Karboxylgruppen) bei den natürlichen Huminsäuren erheblich stärker sind als bei den synthetischen, wie deutlich ersichtlich ist aus Abb.6. In dieser Beziehung sind die synthetischen Huminsäuren also weniger gute Modellstoffe von den natürlichen als man öfters meint.

Eine viel interessante Schlussfolgerung die aus Tabelle 2 gezogen werden kann ist, dass die verhältnismässig geringen Unterschiede zwischen den natürlichen Huminsäuren untereinander sowie zwischen den synthetischen Huminsäuren untereinander keinen Zusammenhang zeigen mit der Menge Stickstoff oder mit der Menge „Rest“ (annähernd der Menge Sauerstoff)

pro 0,50 mval Huminsäure. Ebenso scheint das unterschiedliche Verhältnis stärker (COOH?) und schwächer saurer Gruppen (phenolisches OH?), wenn überhaupt reell, hier keine Rolle zu spielen. So kann z.B. erwähnt werden dasz die drei Kurven von Hs.Ib (nämlich die ohne Fremdsalz und die mit Ca^{++} bzw. Cu^{++}) nahezu zusammenfielen mit den drei entsprechenden Kurven von Hs.IIb und dasz nur die „Cu-Kurve“ bei Hs.V unter pH 6 abwich von den „Cu-Kurven“ bei Hs.Ib und Hs.IIb. Pro 0,50 mval Huminsäure sind die N-Mengen aber 11,9 bzw. 7,3 und 0 mg und für das Verhältnis „COOH/OH“ war 1 : 5 bzw. 1 : 4 und 1 : 3 gefunden.

Wiewohl es hiermit nicht unumstößlich bewiesen ist, weisen diese Tatsachen doch stark darauf hin dasz Stickstoff in Huminsäuren keine bedeutende Rolle spielt bei der Kationenbindung. Diese Bindung scheint überwiegend statt zu finden zwischen den Kationen und O-Aniongruppen, die bei nicht dissoziierte Huminsäuren protoniert sind.

Eine interessante Erklärungsmöglichkeit für die geringen Unterschiede bei Huminsäure untereinander gibt Kleist (8), nämlich dasz Metallionen in Wechselwirkung treten mit stabilen freien Radikalen, wovon die Huminsäuren ein unterschiedliches Gehalt aufzeigen könnten.

Bemerkungen über Natur und Stärke der Bindung.

Nach der neuen IUPAC-Nomenklatur besagt die Andeutung „Chelat“ nur etwas über die Bindungsweise und nichts über die Natur der Bindung. Die Bindung von Kationen an negativ geladenen Gruppen eines Ionenaustauschers wird immer, zumindest teilweise, verursacht durch elektrostatische Kräfte (Coulomb-Kräfte). Infolge einer „Deformierbarkeit“ des Kations und eventuell des Ligandes kann die Bindung aber auch einen mehr oder weniger stark kovalenten Charakter haben. Mit auf Grund der oben diskutierten Titrationsergebnisse braucht nicht daran gezweifelt zu werden, dasz eine teilweise kovalente Bindung auch bei der Wechselwirkung zwischen Metallionen aus der ersten Übergangsreihe und den Ligandengruppen der Huminsäuren auftritt. (In dieser Beziehung sind wir also anderer Meinung als Martin und Reeve (1) und Khanna und Stevenson (7)). Bei den Alkali-Ionen gaben, wie auch zu

erwarten war, die Titrationskurven keinerlei Anlass eine derartige spezifische Wechselwirkung anzunehmen. Bei den Erdalkalitionen trat wohl eine starke Wechselwirkung auf, aber es kann nicht ohne weiteres ausgemacht werden inwieweit diese nicht-elektrostatisch ist. Ohne das hier weiter zu erörtern kann erwähnt werden, dass Austauschversuche, ausgeführt in Anlehnung an die von Hutschneker (6) angewandte Methode, darauf hinweisen dass auch bei Erdalkalitionen die Wechselwirkung nicht rein elektrostatisch ist.

Als Ergänzung dessen, was oben schon hinsichtlich der Bindungsstärke über „Verdrängungsversuche“ mit Barium erörtert wurde, seien hier noch einige vorläufige Ergebnisse erwähnt, erhalten durch an eine Kupferhumatlösung von pH 6,2 eine äquivalente Menge einer Lösung (ebenfalls von pH 6,2) des Bariumsalzes von Äthylendiamintetraessigsäure (Komplexon II) bzw. Aminotriessigsäure (Komplexon I) oder Salicylsäure zuzufügen. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes wurde die Verteilung des Kupfers und des Bariums über Huminsäure einerseits und Komplexon II, bzw. Komplexon I oder Salicylsäure andererseits untersucht. Dabei ergab sich, dass bei Komplexon II sämtliches Kupfer daran gebunden war, das Barium aber an den Huminsäuren. Bei Salicylsäure war das Umgekehrte der Fall. Das heisst also dass unter diesen Umstände Komplexon II stabilere Komplexe mit Kupfer bildete als die Huminsäuren, dass aber die Huminsäuren mit Kupfer stabilere Komplexe bilden als Salicylsäure. Bei Komplexon I waren Kupfer- und Bariumionen verteilt über diese Chelatbildende Säure und die Huminsäuren. Damit ist also die Größenordnung der Bindungsstärke des Kupfers an Huminsäuren unter diesen Umstände gegeben. Weitere quantitative Bestimmungen sind vorgenommen.

Zusammenfassung.

Huminsäuren können nicht mehr Metallionen binden als der Anzahl titrierbarer H^+ -Ionen, geteilt durch die Valenz des betreffenden Metallions, entspricht. Aus verschiedenen Anweisungen wird geschlossen dass Metallhumate zu den vielkernigen Chelaten gehören und dass die Kationenbindung stark überwiegend an negativ geladenen Ligandgruppen der Huminsäuren stattfindet.

Gemessen nach der Grösze der pH-Abnahme bei Zufügung von anorganischen Salzen besteht bei pH von etwa 5 kein grosser Unterschied in Bindungsstärke bei den zweiwertigen Ionen von Ba, Ca, Mg, Mn, Co, Ni, Fe und Zn (in dieser Folge nur schwach zunehmend), aber Pb(II)-, Cu(II)- und Fe(III)-Ionen (in dieser Folge) werden in stärkerem Masse gebunden. (Das Al-Ion scheint bei pH 5 schon quantitativ der Hydroxydbildung zu verfallen.)

Aus mehreren Gründen wird bei Humaten der Übergangsmetalle bei höherem pH die Bildung von Hydroxokomplexen angenommen, wobei H^+ -Ionen von kovalent am Metallion gebundenen Wassermoleküle abdissoziieren. Diese Metallionen sind in genannter Folge schwerer durch Alkali oder Erdalkalitionen zu verdrängen.

Hinsichtlich der Weise und Stärke der Kationenbindung konnten nur geringfügige Unterschiede zwischen den Huminsäuren aus Böden, trotz Unterschieden im Stickstoffgehalt und im Verhältnis stärker und schwächer saurer Gruppen, festgestellt werden. Dasselbe gilt für die synthetischen Huminsäuren aus Polyhydroxybenzolen. Zwischen beiden Gruppen bestehen aber Unterschiede, vermutlich zusammenhängend mit einem Unterschied in pK-Werte der stärker sauren Gruppen.

Die Bindung zwischen Huminsäuren und Ionen der Übergangsmetalle hat zweifellos teilweise einen kovalenten Charakter. Es gibt Anweisungen dass das auch bei Erdalkalitionen noch der Fall ist. Vorläufige Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass die Stabilität von den Metall-Huminsäurechelaten bei pH 6 etwa derjenigen von Aminotriessigsäure entspricht.

Literatur

1. Beckwith, R.S.: Metal complexes in soils. Austr. J. Agr. Res. 6 (1955) 685-698.
ibid: Titration curves of soil organic matter. Nature 184 (1959) 745-746.
2. Borger, R.de (Inst.voor Scheikundig Onderzoek, Tervuren, Belg.): Persönliche Mitteilung.
3. Dijk, H.van: Zur Kenntnis der Basenbindung von Huminsäuren. Z.Pfl.ernähr.Düng.Bodenk. 84 (1959) 150-155.
4. Dijk, H.van: Electrometric titrations of humic acids. Scient.Proc.Royal Dublin Soc.A 1 (1960) 163-176.
5. Himes, F.L. and Barber, S.A.: Chelating ability of soil organic matter. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 21 (1957) 368-373.
6. Hutschneker, K.: Ionengleichgewichte an Kationenaustauschern verschiedener Austauschkapazität. Diss.E.T.R. Zürich (1955).
7. Khanna, S.S. and Stevenson, F.J.: Metallo-organic complexes in soil I. Soil Sci. 92 (1962) 298-305.
8. Kleist, H.: Untersuchungen über Metall-Huminsäure-Verbindungen. Wiss.Z.Univ.Rostock 14 (1965) 415.
9. Kolthoff, I.M. and Elving, P.J.: Treatise on analytical chemistry, Part I, Vol.I, Intersci. N.Y. (1959).
10. Martell, A.E. and Calvin, M.: Chemistry of the chelate compounds, Prentice Hall N.Y. (1953).
11. Martin, A.E. and Reeve, R.: Chemical studies of podzolic illuvial horizons. J. Soil Sci. 2 (1958) 81-88.
12. Rossotti, F.J.C. and Rossotti, H.: The determination of stability constants. McGraw-Hill (1961).
13. Scheffer, F. und Ulrich, B.: Lehrbuch der Agrikulturchemie und Bodenkunde, III. Teil, I. Band, Enke Verlag Stuttgart (1960).
14. Schnitzer, M. and Skinner, S.I.M.: Organo-metallic interactions in soils 1. Soil Sci. 96 (1963) 86-93.
15. Ibid. 4. Soil Sci. 99 (1965) 278-284
16. Wagner, G.H. and Stevenson, F.J.: Structural arrangement of functional groups in soil humic acid as revealed by infrared analysis. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 29 (1965) 43-48.
17. Wright, J.R. and Schnitzer, M.: Metallo-organic interactions associated with podzolization. Soil Sci.Soc.Am.Proc. 27 (1963) 171-176.

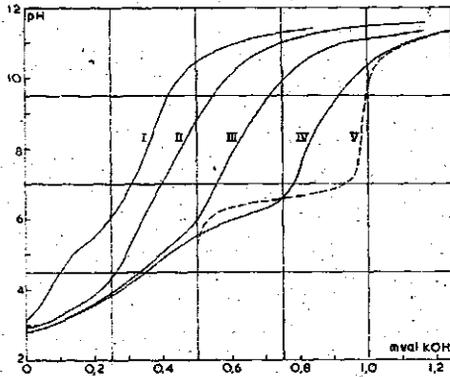


Bild 1: Potentiometrische Titration von 0,50 mval Humin-säuren Nr.082 I in 60 ml Wasser mit einer 0,3346 N KOH-Lösung.

- I - ohne Fremdsalze
- II - in Anwesenheit von 0,25 mval $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$
- III - " " " 0,50 " "
- IV - " " " 0,75 " "
- (V - Potent.Titr.von 0,50 mval $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in 60 ml Wasser mit KOH; Ordinate 0,5 mval nach rechts verschoben)

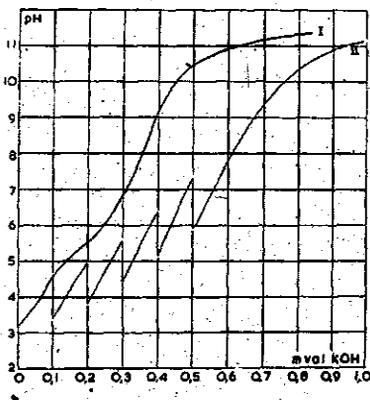


Bild 2: Potentiometrische Titration von 0,50 mval Humin-säuren Nr.082 I in 60 ml Wasser:

- I. - mit KOH
- II - abwechselnd titriert mit KOH (ansteigende Teile der Kurve) und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (senkrechte Teile).

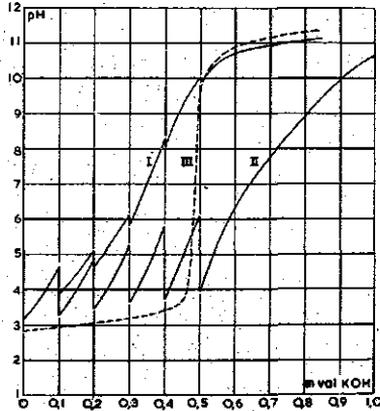


Bild 3: Potentiometrische Titration von 0,50 mval Huminsäuren Nr.082 I in 60 ml Wasser:

- I - abwechselnd titriert mit KOH (ansteigende Teile der Kurve) und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (senkrechte Teile).
- II - wie I aber hier mit $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ statt $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- (III) Potent.Titr.von 0,50 mval $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in 60 ml Wasser mit KOH)

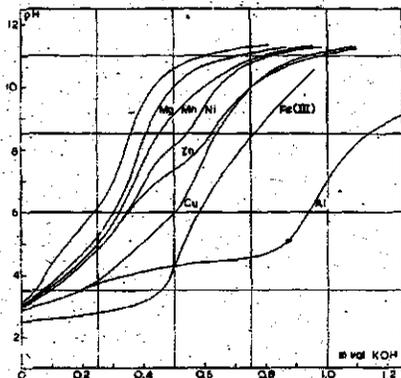


Bild 4: Potentiometrische Titration von 0,50 mval Huminsäuren Nr.082 I in 60 ml Wasser mit KOH (erste Kurve von links), bzw. in Anwesenheit von 0,50 mval anorganischem Mg-, Mn-, Ni-, Zn-, Cu-, Fe(III)- oder Al-Salz.

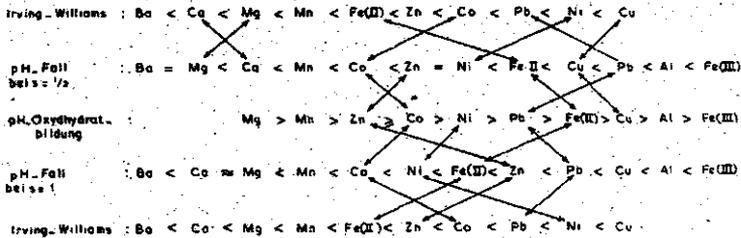


Bild 5: Die Grössenfolge des "pH-Falles" bei Huminsäuren durch Anwesenheit der genannten Metallionen, nachdem 0,25 mval KOH ($s = \frac{1}{2}$) bzw. 0,50 mval KOH ($s = 1$) zugefügt ist, verglichen mit der Folge in der Reihe nach Irving-Williams und mit der pH-Folge wobei Oxyhydratbildung in Lösungen von anorganischen Salzen dieser Elemente auftritt.

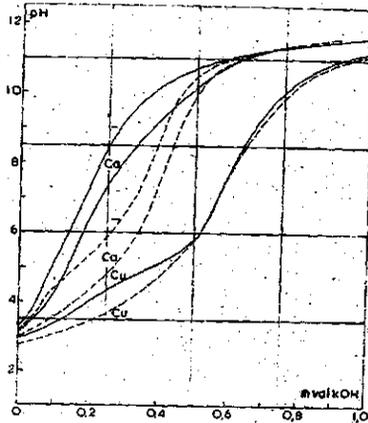


Bild 6: Potentiometrische Titration von 0,50 mval synthetischer Huminsäuren Nr. 1b (gezogene Kurven) und natürlicher Huminsäuren Nr. 114 (gestrichelte Kurven) in 60 ml Wasser ohne Fremdsalze (—) bzw. in Anwesenheit von 0,50 mval Ca- oder Cu-Nitrat.

Tabelle 1: Effekt der Zufügung einer äquivalenten Menge Metallsalz an die Huminsäuren Nr.082 I (0,50 mval pro 60 ml Wasser) gemessen nach Zufügung von 0,25 mval KOH ($s = \frac{1}{2}$) bzw. von 0,50 mval KOH ($s = 1$).

| Salz | $s = \frac{1}{2}$ | | | $s = 1$ | | | pH Oxydhydrat-Bildung 2) |
|-----------------------------------|-------------------|---------------|-----------------------------|---------|---------------|-----------------------------|--------------------------|
| | pH | pH- "Fall" | Δ mval Base 1) | pH | pH- "Fall" | Δ mval Base 1) | |
| kein | 6,2 | - | - | 10,6 | - | - | - |
| KNO ₃ | 6,2 | 0 | 0 | 10,6 | 0 | 0 | - |
| Ba(NO ₃) ₂ | 5,2 | 1,0 | 0,07 | 10,5 | 0,1 | 0,02 | - |
| Mg(NO ₃) ₂ | 5,2 | 1,0 | 0,07 | 10,0 | 0,6 | 0,08 | 10,5 |
| Ca(NO ₃) ₂ | 5,0 | 1,2 | 0,09 | 9,9 | 0,7 | 0,08 | - |
| Mn(NO ₃) ₂ | 5,0 | 1,2 | 0,09 | 9,2 | 1,4 | 0,12 | 8,5-8,8 |
| Co(NO ₃) ₂ | 4,9 | 1,3 | 0,10 | 8,4 | 2,2 | 0,15 | 6,8 |
| Ni(NO ₃) ₂ | 4,9 | 1,4 | 0,11 | 8,1 | 2,5 | 0,16 | 6,7 |
| FeSO ₄ | 4,7 | 1,5 | 0,12 | 7,5 | 3,1 | 0,18 | 5,5 |
| ZnSO ₄ | 4,8 | 1,4 | 0,11 | 7,3 | 3,3 | 0,19 | 6,8-7,1 |
| Pb(NO ₃) ₂ | 3,9 | 2,3 | 0,17 | 6,8 | 3,8 | 0,22 | 6,0 |
| Cu(NO ₃) ₂ | 4,0 | 2,2 | 0,18 | 6,1 | 4,5 | 0,26 | 5,3 |
| Fe(NO ₃) ₃ | 2,8 | 3,4 | > 0,25 | 4,2 | 6,4 | 0,42 | 2 |

- 1) Δ mval Base = Menge KOH die extra zugefügt werden muss um denselben pH-Wert zu erreichen als in Abwesenheit von Fremdsalzen.
- 2) d.h. das pH wobei nach Kolthoff-Elving (9) Oxydhydrate der betreffenden Metalle anfangen aus zu fallen aus 0,02 M Salzlösungen.

kg(G) 1017/79

Tabelle 2: Vergleichung einiger Daten erhalten aus Titrationskurven von Equivalenzlösungen von 13 Huminstoffen in reinem Wasser (0,50 nval in 60 ml) und in Anwesenheit einer äquivalenten Menge Kalium- bzw. Kupfer(II)-Mitteln.

| Nr. No. | Herkunft | NACH ZUFÜHRUNG VON | | | | mg N. mg O ¹ 2) / pro 0,50 nval Huminstoffen | cc00d/ OH ¹ 3) | | | | |
|------------|--|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|---|---------------------------------|------|------|------|-----|
| | | 0,25 nval KOH | | 0,50 nval KOH | | | | | | | |
| | | pH ohne Fremdsalze | pH-Wert bei Ca | pH ohne Fremdsalze | pH-Wert bei Ca | | | | | | |
| 082 I | Holl.Feinkulturboden | 6,2 | 1,2 | 2,2 | 10,6 | 0,7 | 4,2 | 3,0 | 35,5 | 0,49 | 1:4 |
| 082 II | " | 6,0 | 1,1 | 2,3 | 10,5 | 0,7 | 4,7 | 2,2 | 34,0 | 0,55 | 1:5 |
| 114 | Sandboden (Ackerbau) | 5,8 | 1,0 | 2,1 | 10,5 | 0,5 | 4,8 | 3,8 | 36,0 | 0,46 | 1:2 |
| 094 B | schwerer Tonboden | 6,0 | 1,0 | 2,1 | 10,6 | 0,5 | 4,7 | 4,4 | 37,5 | 0,46 | 1:2 |
| 129 b | Mald Moor 2. Extrakt | 3,6 | 1,2 | 2,1 | 10,4 | 0,8 | 4,7 | 2,6 | 40,8 | 0,49 | 1:2 |
| 129 a | " | 6,0 | 1,2 | 2,2 | 10,7 | 0,3 | 4,7 | 2,6 | 35,7 | 0,56 | 1:3 |
| 116 | Schwefelst. | 6,4 | 0,5 | 2,3 | 10,2 | 0,2 | 4,4 | 2,2 | 40,9 | 0,41 | 1:2 |
| 118 | Ammoniumacetat-Schwefelst. | 6,2 | 1,2 | 2,8 | 10,6 | 0,7 | 5,4 | 11,5 | 31,0 | 0,49 | 1:3 |
| | Mittelwert | 6,02 | 1,05 | 2,22 | 10,51 | 0,5 | 4,7 | | | | |
| | Standard-Deviation s | 0,25 | 0,24 | 0,24 | 0,16 | 0,23 | 0,30 | | | | |
| I b | Erbrechenin + H ₂ OH + O ₂ | 7,7 | 0,7 | 3,6 | 10,7 | 0,4 | 4,5 | 11,9 | 30,9 | 0,48 | 1:5 |
| II b | " | 7,5 | 1,0 | 3,5 | 10,7 | 0,4 | 4,5 | 7,3 | 30,4 | 0,54 | 1:4 |
| V | " + MeOH + O ₂ | 7,8 | 0,8 | 3,0 | 10,6 | 0,3 | 4,3 | 0 | 29,3 | 0,62 | 1:3 |
| III | Pyrogallol + H ₂ OH + O ₂ | 7,2 | 0,4 | 3,3 | 10,3 | 0,3 | 5,2 | 4,3 | 26,0 | 0,68 | 1:6 |
| VI | Brennstäuchin + MeOH + H ₂ | 8,4 | 1,1 | 4,1 | 10,7 | 0,6 | 5,0 | 0 | 30,0 | 0,59 | 1:2 |
| | Mittelwert | 7,72 | 0,8 | 3,5 | 10,60 | 0,4 | 4,7 | | | | |
| | Standard-Deviation s | 0,45 | 0,27 | 0,41 | 0,17 | 0,12 | 0,41 | | | | |

1) mg O = mg (OHwert - C - H - H)
 2) mg O = mg (OHwert) + verbrennt beim Siedepunkt der kondensierbaren Titrations, berechnet pro 100 mg anhydrolytischer Huminstoffe
 3) cc00d/OH¹ = Verhältnis starrer und schwächer saurer Gruppen nach Hochregeneration (5)