

## Zur Kenntnis der Basenbindung von Huminsäuren

*H. van Dijk* \*)

Die Säureeigenschaften und Basenbindung der Huminsäuren wurden schon von mehreren Untersuchern studiert (z. B. *Marshall* und *Patnaik*, 1953). Unter den Methoden zur Aufklärung des Säurecharakters ist die potentiometrische Titration eine der wertvollsten. Die in den letzten Jahren von *Katchalsky* u. a. m. gemachten Fortschritte auf dem Gebiete der Polyelektrolyte veranlaßten uns, zu versuchen, auch die Titrationskurven der Huminsäuren besser zu deuten. Ein vergleichbarer Versuch wurde gemacht von *Dawson* et. al. (1950) an Waldmoor.

---

\*) Institut für Bodenfruchtbarkeit Groningen (Niederlande).

### Theorie zur potentiometrischen Titration

Das Ionisationsgleichgewicht einer in Wasser gelösten zweibasischen Säure wird bestimmt durch zwei verschiedene Ionisationskonstanten. Gleichfalls wird das Ionisationsgleichgewicht einer n-basischen Säure bestimmt durch n verschiedene Ionisationskonstanten. Jede saure Gruppe hat nämlich ihre eigene Konstante, die stark abhängig ist von der Anzahl schon ionisierter anderer Gruppen. Wenn diese Konstanten sich nur wenig voneinander unterscheiden und ihre Anzahl relativ groß ist, ist es unmöglich, sie gesondert zu bestimmen. Wenn das Polysäuremolekül geknäuel ist, kommt hierzu noch eine Komplikation wegen des Einflusses des Ionisationsgrades auf die Größe der Teilchen und schließlich werden, wie bekannt, die Ionisationskonstanten noch beeinflusst durch die Anwesenheit niedermolekularer Salze.

Vorausgesetzt daß die ionisierten und nichtionisierten Gruppen völlig homogen im Polymerteilchen verteilt sind (also keine Nachbarwechselwirkung stattfindet) und daß keine „Bindung“ zwischen Polyanionen und Gegenanionen auftritt, kommen *Katchalsky* und *Spitnik* (1947) zu der verallgemeinerten Henderson-Hasselbalch-Gleichung für die Titrationskurve:

$$\text{pH} = \text{pK}_i + n \log \frac{S}{1-S}$$

S = Neutralisationsgrad

n = eine Konstante (annähernd)

K<sub>i</sub> = die „arteigene“ Ionisationskonstante (K<sub>i</sub> nimmt zu mit steigender Konzentration an zugefügtem Neutralsalz).

### Experimenteller Teil

Huminsäuren wurden isoliert aus mehreren Bodentypen durch Extraktion mit einer Lösung, die 0,1 Mol NaOH und 0,2 Mol NaF pro Liter enthielt. Nach dem Zentrifugieren des Extraktes in der Sharpless-Super-Zentrifuge wurden die Huminsäuren durch Ansäuern mit Salzsäure bis pH 1 gefällt, wieder gelöst in einer 0,4 M Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Lösung, dann wieder gefällt, abzentrifugiert und in Wasser aufgeschlämmt. Darauf wird die Suspension nacheinander perkoliert durch eine Anionenaustauschersäule (Amberlite I.R.A. 400) und eine Kationenaustauschersäule (Amberlite I.R. 120). Eventuell wird dieser Arbeitsgang teilweise wiederholt. Die Huminsäurelösung ist dann frei von niedermolekularen Salzen und flockt auch nach längerem Stehen nicht aus. Die synthetischen Huminsäuren wurden hergestellt nach Vorschriften von *Flaig* (persönliche Mitteilung). Die Lösung erfolgte mittels verdünnter Natronlauge, wonach die Na-Ionen mittels Kationenaustauschere I.R. 120 entfernt wurden.

Die potentiometrischen Titrations wurden ausgeführt in einer Stickstoffatmosphäre mittels des pH-Meßgerätes Nr. 22 von Radiometer. Als Elektroden wurden eine G 202 BT-Glaselektrode und eine gesättigte

Kalomelektrode mit Agarbrücke verwendet. Für die konduktometrischen Titrationsen wurde die Philips GM 4249-Meßbrücke verwendet.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Potentiometrische und konduktometrische Titration

Abb. 1 zeigt beide Arten von Titrationskurven einer 0,008 N (bezogen auf saure Gruppen) Lösung von Huminsäuren, isoliert aus einem alten moorkolonialen Boden. Die Kurven der anderen Huminsäuren weichen nicht wesentlich hiervon ab, auch nicht die der synthetischen Huminsäuren (mit und ohne Einbau von Stickstoff).

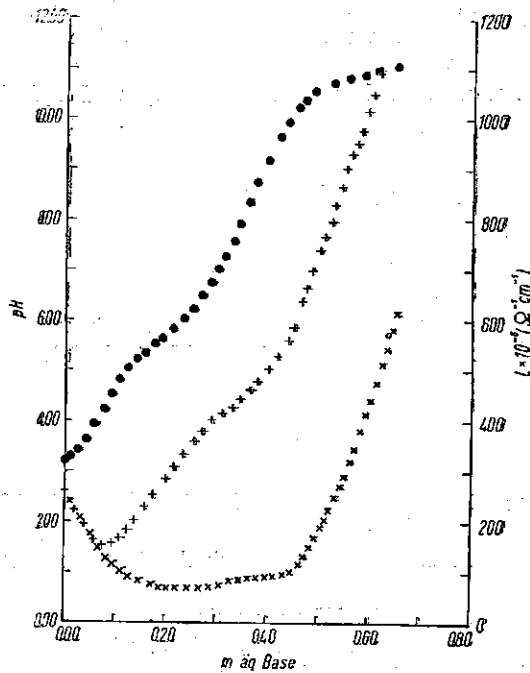


Abb. 1

Titration von 100 mg Huminsäuren, gelöst in 60 ml Wasser.

..... potentiometrisch mit 0,3 N NaOH, +++ konduktometrisch mit 0,3 N NaOH,  
 xxx konduktometrisch mit 0,3 N Ba(OH)<sub>2</sub>.

In Abb. 2 sind die pH-Werte eingetragen als Funktion von  $\log \frac{S}{1-S}$  in Anwesenheit steigender Mengen NaCl und CuCl<sub>2</sub>. Cu (II) wird von Huminsäuren gebunden. Die nach dem Zufügen von CuCl<sub>2</sub> erhaltenen

Titrationenkurven brauchen also theoretisch nicht geradlinig zu verlaufen. Die in Anwesenheit von NaCl erhaltenen Kurven weichen aber noch stärker vom geradlinigen Verlauf ab im Gegensatz zu den von Dawson et al. an Waldmoor ermittelten Kurven. Die Erklärung hierfür konnte noch nicht eindeutig festgestellt werden. Folgendes soll dabei in Betracht genommen werden. Für die Anwendung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung sind noch zwei weitere Annahmen zu machen, nämlich daß die sauren Gruppen an sich im Polymer homogen verteilt sind und daß es sich um eine Art von sauren Gruppen handelt. Bei einer Polycarbon-säure oder bei einem Polymer mit zwei Arten von sauren Gruppen ist

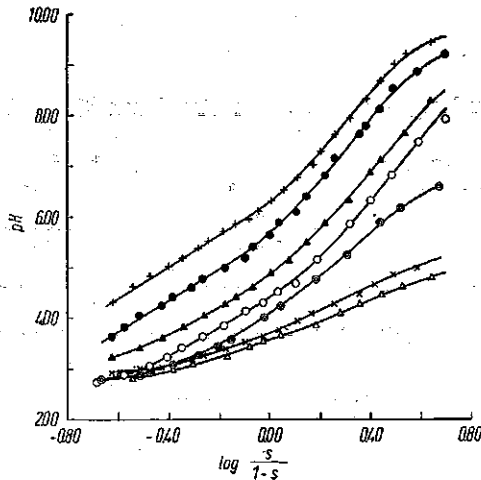


Abb. 2

pH als Funktion von  $\log \frac{1-s}{s}$  für eine 0,008 N Huminsäurelösung (Titration mit 0,3 N NaOH);  
 ohne Neutralsalze + — +, in 0,025 N NaCl ● — ●, in 1 N NaCl ▲ — ▲,  
 in 2 N NaCl ○ — ○, in 0,004 N CuCl<sub>2</sub> ⊙ — ⊙, in 0,008 N CuCl<sub>2</sub> x — x,  
 in 0,008 N CuCl<sub>2</sub> und 1 N NaCl △ — △.

mit einer  $pK_a$  und einer  $pK_a$  zu rechnen. Einige Forscher nehmen an, daß die sauren Gruppen der Huminsäuren, die unterhalb pH 7 merklich ionisieren, nur Carboxylgruppen sind, was aber keineswegs feststeht. Phenolische OH-Gruppen können von benachbarten Substituenten dermaßen aktiviert werden, daß sie bei pH 7 schon beträchtlich ionisieren, z. B. bei 2,5-Dihydroxychinon. Ein schwach ausgeprägter Wendepunkt in den Titrationskurven der Huminsäuren (etwa halbwegs der Neutralisation) wird von einigen Autoren einem Unterschied in sauren Gruppen zugeschrieben; manchmal angedeutet als Carboxyl- und phenolische Hydroxylgruppen. Wir haben versucht, diese Frage aufzuklären durch potentiometrische und konduktometrische Titration mit Tetrabutylammoniumhydroxyde in nichtwäßrigen Lösungen, jedoch ohne Erfolg.

## 2. Bindung von Kationen an Huminsäuren

Man kann nach *Lifson* (1956) vier Arten von „Ionenbindung“ an Polyanionen unterscheiden:

- a) Assoziation eines kleinen Kations und einer einzigen reaktiven Gruppe des Polyanions, z. B. die Assoziation von  $\text{COO}^-$ -Gruppen mit  $\text{H}^+$ -Ionen.
- b) Elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Ionen gemäß der Debye-Hückel-Theorie.
- c) Wechselwirkungen zwischen kleinen Kationen und dem elektrostatischen Feld des Polyanions als solchem.
- d) Polyfunktionelle Assoziation, wenn ein kleines Kation gleichzeitig reagiert mit mehr als einer reaktiven Gruppe des Polyanions.

Die letztgenannte Bindungsart, die auch bei Huminsäuren deutlich in Erscheinung tritt, z. B. mit  $\text{Cu}$  (II) (Abb. 2), wird von mehreren Autoren als eine Chelatbindung gedeutet. Der Ausdruck Chelatbindung wurde eingeführt für Komplexe mit Ringsystemen. Die Hinweise auf die Bildung eines Chelatkomplexes bei monomeren Verbindungen können bei Polymeren aber auch noch anders gedeutet werden, wie es sich ergibt aus der Arbeit von *Gregor et al.* (1955). Diese Untersucher zeigten eine starke Erhöhung der Bindungsstärke von  $\text{Cu}$  (II) bei Polyacrylsäure im Vergleich mit den analogen Monomeren Essigsäure und Glutarsäure, die sie dem starken Feldeffekt der Polyelektrolytkette zuschreiben. Deshalb scheint es uns voreilig, bei Huminsäuren von einer Chelatbindung zu sprechen.

Über die weiteren Ergebnisse dieser Untersuchungen soll an anderer Stelle ausführlicher berichtet werden.

### Summary

Humic acids were isolated from several soil types and also prepared synthetically. Isolation and purification of the soil-humic acids are briefly described. The acidic character of the humic acids is discussed in connection with the results of the potentiometric titrations. The description of the binding of polyvalent cations as a chelation is criticized.

### Résumé

Des acides humiques furent isolés de différents types de sol ainsi que préparés synthétiquement. L'isolation et la purification des acides humiques du sol sont brièvement décrites. Le caractère d'acide des acides humiques est discuté à l'aide de résultats des titrations potentiométriques. La description de l'association des cations polyvalents comme une chelation est critiquée.

### Literatur

*Dawson, J. E., Danielson, R. E., and Cameron, D. M.* (1950): A study of the Exchange of Calcium for Hydrogen in Wood Peat by Activity Methods. Proc. Soil Sci. Soc. Amer. 15, 292–297. — *Gregor, H. P., Luttinger, L. B., and Loebel,*

E. M. (1955): Metal-Polyelectrolyte Complexes. *J. Phys. Chem.* **59**, 34—40, 366—368, 559—560. — *Katchalsky, A.*, and *Spitnik, P.* (1947): Potentiometric titrations of Polymethacrylic Acid. *J. Pol. Sci.* **2**, 432—446. — *Lifson, S.* (1956): Potentiometric Titration, Association Phenomena and Interaction of neighbouring groups in polyelectrolytes. *J. Chem. Phys.* **26**, 727—734. — *Marshall, C. E.*, and *Patnaik, N.* (1953): Ionization of soils and soil colloids: IV. Humic and hymatomelanic acids and their salts. *Soil Sci.* **75**, 153—165.