Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus

Doctoral Thesis

Author(s):

Zadmard, Hossein

Publication date:

1939

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000088888>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich
zur Erlangung der
Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
genehmigte

Promotionsarbeit

Vorgelegt von
Hossein Zadmard
aus Teheran (Iran)

Kat.

Ser.

Referent: Herr Prof. Dr. H. Pallmann
Korreferent: Herr Prof. Dr. W. Treadwell

DRESDEN und LEIPZIG 1939
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Die verstärkte Hydrolyse der Alkalihumate und Alkalikaseinate und damit die geringere Haftfestigkeit dieser Alkaliionen bildet wohl neben feinbaulichen und topochemischen Einflüssen die Ursache dafür.

Fig. 12.
Zusammenhang zwischen Eintauschmittelwert der Alkali- und Erdalkalitionen und dem Ionen-durchmesser bei verschiedenen Umtauschkörpern. (NH₄-Permutit; berechnet nach Versuchen von H. Jenny, K-Humus und Ca-Humus; nach Versuchen von H. Zadmard, Ca-Kasein; berechnet nach Versuchen von E. Graf.)

K. Zusammenfassung.

1. Der Humus ist ein komplexes disperses System; er besteht aus einer Vielzahl organischer Verbindungen vorwiegend hochmolekularer oder hochpolymerer Natur und verschiedener Dispersität. Die spezifischen Eigenschaften des Humus, wie hohes Adsorptionsvermögen, große Wasserbindung und Quellungs- und Dispergierungsbereitschaft, stempeln ihn zu einem wichtigen Bodenbestandteil. Sein dispersoidchemisches Verhalten wird nicht durch eine bestimmte Humuskomponente bedingt; sie ergibt sich als Resultante der Eigenschaften der verschiedenen im Humus als Gemenge oder als Adsorptionsverbindungen vorliegenden chemisch und physikalisch heterogenen Bausteine.

2. Die seit Jahren am Agrikulturchemischen Institut der E. T. H. (G. Wiegner† und H. Pallmann) laufenden Untersuchungen über das kolloidchemische Verhalten bodenkundlich und agrikulturchemisch wichtiger disperser Systeme werden mit vorliegender Arbeit auch auf die Humuskörper ausgedehnt.

3. In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst die Basenbindung und de Kationenumtausch an Hochmoorhumus und gleichzeitig die Neutralisation des H-Humus durch Alkali- und Erdalkalihydroxyde untersucht werden.

4. Als Ausgangsmaterial diene makroskopisch gut zersetzter Hochmoorhumus aus Altmatt (Kanton Schwyz).

5. Zur Darstellung des Wasserstoffhumus wird der von groben Fasern befreite Humus durch $n/15$ HCl entbast, gut mit dest. Wasser ausgewaschen und luftgetrocknet.

6. Kaliumhumus wird aus Wasserstoffhumus durch Neutralisation mit KOH bis zur Reaktion p_H 8,2 (des Dispersionsmittels) hergestellt.

7. Kalziumhumus wird aus Wasserstoffhumus durch Neutralisation mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bis zur Reaktion p_H 8,2 (des Dispersionsmittels) hergestellt.

8. Wasserstoff-, Kalium- und Kalziumhumus enthalten in der Trockensubstanz (vgl. Tabelle 1):

	N%	Azetylbromid-unlös. Stoffe	Ca-Ion in austauschbarer Form	K-Ion
Wasserstoffhumus	1,9	68,0 %	sp.	sp.
Kaliumhumus	1,8	61,3 %	sp.	1,58 Milliäqu./g
Kalziumhumus ...	1,9	66,3 %	1,85 Milliäqu./g	sp.

Die Umtauschkapazität des lufttrockenen Kaliumhumus ist 1,37 Milliäqu./g. Die Umtauschkapazität des lufttrockenen Kalziumhumus ist 1,53 Milliäqu./g.

9. Durch steigende Mengen Alkali- und Erdalkalihydroxyde wird Wasserstoffhumus partiell dispergiert. Die Dispergierungswirkung der verschiedenen Hydroxyde steigt in der Reihenfolge (titrimetrische Bestimmung des dispergierten Anteils mit KMnO_4) (vgl. Tabelle 3 und Fig. 2):

10. Durch Zusatz von Alkali- und Erdalkalichloriden wird der partiell im Wasser dispergierte Kaliumhumus koaguliert. Die Koagulationswirkung steigt in der Reihenfolge (vgl. Tabelle 4 und Fig. 3):

11. Durch Zusatz von Alkalichloriden wird der Kalziumhumus partiell dispergiert. Die Dispergierung ist die Folge des Ersatzes der am Umtauschkörper adsorbierten Ca-Ionen durch Alkaliionen, die die Humusmizelle aufladen und dadurch peptisieren. Die Dispergierungswirkung steigt in der Reihe (vgl. Tabelle 5 und Fig. 4):

Durch Erdalkalichloride wird der an sich sehr schwach dispergierte Ca-Humus deutlich koaguliert. Die Koagulationswirkung steigt in der Reihe (vgl. Tabelle 5 und Fig. 4):

12. Die Totaladsorption der Alkali- und Erdalkalihydroxyde an Wasserstoffhumus steigt mit steigender Hydroxydkonzentration. Die Adsorption befolgt die Gleichung $A = K \cdot c^n$. Bis zu einer Vorlage von 40 Milliäqu. Hydroxyd (entsprechend der 2–3fachen Umtauschkapazität) steigt die Festlegung des $\text{Me}(\text{OH})_x$ an Wasserstoffhumus in der Reihe (vgl. Tabelle 7, 8 und 9 sowie Fig. 5):

M_0^{40} 13,3 15,1 15,5 19,1 19,3 19,5 Milliäqu.

Die Alkalihydroxyde werden weniger stark adsorbiert als die Erdalkalihydroxyde. Die Alkalihydroxyde verhalten sich als einheitliche Gruppe, auch die Erdalkalihydroxyde zeigen unter sich weitgehend übereinstimmendes Verhalten bei der Adsorption an Wasserstoffhumus (vgl. Tabelle 9):

	Adsorptions- exponent n	Adsorptionskonstante K	Adsorptionsmittelwert M
Alkali- hydroxyde	$0,78 \pm 0,02$	$330 \cdot 10^{-3} \pm 39 \cdot 10^{-3}$	$14,8 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$
Erdalkali- hydroxyde	$1,04 \pm 0,01$	$1100 \cdot 10^{-3} \pm 45 \cdot 10^{-3}$	$19,3 \cdot 10^{-3} \pm 0,1 \cdot 10^{-3}$

13. Mit steigender Adsorption von Alkalihydroxyd an Wasserstoffhumus steigt die Dispergierung. Bei der Verwendung von Li- und Na-

Hydroxyd ist eine auffallende Unstetigkeitsstelle in der Dispergierungskurve festzustellen, die bei einer der Umtauschkapazität des Humus entsprechenden Hydroxydadsorption liegt. Oberhalb dieses Wertes werden mit steigender Hydroxydadsorption wieder steigende Mengen von Humus peptisiert. Aus dem Humusmischkörper wird anscheinend durch die Adsorption von Li- und Na-Hydroxyd zuerst der leichtest peptisierbare Anteil dispergiert und erst bei höherer Li- und NaOH-Adsorption erfolgt die Dispergierung weniger peptisationsbereiter Humuskomplexe. Mit dem energischeren Dispergierungsmittel KOH ist diese Unstetigkeitsstelle nicht mehr zu beobachten. Anscheinend werden schon bei geringeren Adsorptionsbeträgen von KOH auch an sich schwerer peptisierbare Humusanteile erfaßt und zerteilt.

14. Die Elektrotitration des sauren Bodenkörpers „Wasserstoffhumus“ muß diskontinuierlich vorgenommen werden. Die Neutralisationsgleichgewichte stellen sich nur langsam ein. Der in Meßkolben mit steigenden Mengen $\text{Me}(\text{OH})_x$ versetzte Wasserstoffhumus wird erst nach 14tägigem Stehenlassen zur p_{H} -Messung verwendet. Für völlige Abhaltung der Luftkohlensäure muß gesorgt werden. Die p_{H} -Messung wird mit der Antimonelektrode bis p_{H} 12 ausgeführt (Bezugselektrode = gesättigtes Kalomelelement. Meßtemperatur = 18°C).

a) Das System „Wasserstoffhumus + Alkalihydroxyd“ erscheint deutlich weniger gepuffert als das System „H-Humus + Erdalkalihydroxyde“. Diese Erscheinung wird auf die Dispergierung alkalisch hydrolysierender Alkalihumate im Dispersionsmittel zurückgeführt. Wasserstoffhumus erfordert bedeutend höhere Konzentrationen Erdalkalihydroxyd als Alkalihydroxyd zur Neutralisation des dispersen Systems bis p_{H} 7.

b) Die Elektrotitrationenkurven zeigen mehr oder weniger ausgeprägte Wendepunkte, deren Lage hinsichtlich des p_{H} -Wertes und des Laugeverbrauches vom Kation des Hydroxydes abhängig ist:

	p_{H} -Wert im Wendepunkt	Laugeverbrauch im Wendepunkt
Alkalihydroxyde	$9,1 \pm 0,12$	$13,7 \pm 0,7$ Milliäqu.
Erdalkalihydroxyde	$8,2 \pm 0,0$	$18,0 \pm 0,5$ Milliäqu.

Es werden diese Befunde, die mit Messungen von J. N. Mukherjee an Palmitinsäuresolen, Kieselsäuresolen und H-Ton prinzipiell übereinstimmen, durch eine Arbeitshypothese, die durch weitere Versuche erhärtet werden soll, gedeutet.

15. Die Anionen Cl , NO_3 , SO_4 , HPO_4 werden durch Kaliumhumus nicht merklich adsorbiert. Mit steigenden Alkoholgehalten des Dispersionsmittels findet eine geringe Anionenfestlegung an den Humusgrenzflächen statt.

16. An der Grenzfläche des Kalium- und Kalziumhumus werden die Kationen vornehmlich an den Karboxylradikalen in $\pm$ lockerer Bindung gehalten. (Bei p_{H} -Werten des Dispersionsmittels unter p_{H} 8,2.)

a) Der Ionenumtausch an Kaliumhumus mit Alkali- und Erdalkalitionen (als Chloride dem System zugesetzt) erfolgt relativ leicht. Die Eintauschfähigkeit der Alkali- und Erdalkalitionen gegen die Humusgrenzfläche steigt linearproportional dem Durchmesser des eintauschenden Ions.

$$M\% \frac{1^{\text{Alkaliionen}}}{0^{\text{Erdalkalitionen}}} = A + B \cdot D,$$

worin $M\%$ der prozentische Eintauschmittelwert des Ions, A und B Konstanten und D der Ionendurchmesser in $\text{\AA}$ -Einheiten sind. Der Ionenumtausch an Kaliumhumus folgt damit der gleichen Gesetzmäßigkeit, die H. Pallmann für Ammonpermutit aufzeigte. Der Ionenumtausch an Kaliumhumus wie auch an Ammoniumpermutit — beides Umtauschkörper mit einwertigen Ionen besetzt — läßt sich durch die Berücksichtigung des Durchmessers der Eintauschionen exakter kennzeichnen als durch die frühere Zuhilfenahme der zahlenmäßig schlecht faßbaren Ionenhydratation.

Die Umtauschkapazität des Kaliumhumus ist durch den Verlust an peptisierbaren Humusstoffen und die geringere Adsorption von KOH um 30% kleiner als die Umtauschkapazität des Kalziumhumus.

b) Der Ionenumtausch an Kalziumhumus unterscheidet sich prinzipiell von dem an Kaliumhumus. Die lineare Proportionalität zwischen dem Eintauschmittelwert und dem Durchmesser der Eintauschionen (Alkali- und Erdalkalitionen) besteht nicht mehr.

Am Kalziumhumus werden die einwertigen Ionen relativ schlechter eingetauscht als an Kaliumhumus; die Erdalkalitionen zeigen hingegen eine deutliche Steigerung ihrer Eintauschfähigkeit gegen Kalziumhumus, sie werden an Kaliumhumus weniger stark eingetauscht.

	n Mittel	K Mittel	M% Mittel
K-Humus + Alkaliionen ...	0,145	$1,24 \cdot 10^{-2}$	71
Ca-Humus + Alkaliionen	0,329	$1,22 \cdot 10^{-2}$	48
K-Humus + Erdalkalitionen	0,056	$0,97 \cdot 10^{-2}$	65
Ca-Humus + Erdalkalitionen ...	0,107	$1,31 \cdot 10^{-2}$	71

Beim Ioneneintausch an Humusgrenzflächen sind jene Ionen im Eintausch bevorzugt, die die gleiche Wertigkeit wie das austauschende Ion aufweisen; an Kaliumhumus tauschen die Alkaliionen bevorzugt und verstärkt ein, bei Kalziumhumus sind die Erdalkaliionen eintauschkraftiger.

E. Graf stellt auch beim Ca-Kasein den hohen Eintausch der Erdalkaliionen fest, die Alkaliionen zeigen an Ca-Kasein geringe Eintauschkraft.

Die theoretische Deutung dieser Regel soll erst nach weiteren experimentellen Untersuchungen an einfacheren Umtauschkörpern gegeben werden.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Pallmann — auf dessen Anregung diese Arbeit ausgeführt wurde — möchte ich für die mir zuteil gewordene Förderung und die wertvollen Anregungen und Ratschläge herzlich danken.