

Biopolimer-fém komplex rendszerek

IV. Humuszanyagok és fémkomplexeik elektron paramágneses rezonancia vizsgálata

LAKATOS BÉLA, TIBAI TAMÁS és MEISEL TIBORNÉ

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

Szerves szabad gyökök és paramágneses fémkomplexek szerkezetének vizsgálatához nagy segítséget nyújtott az elektron spin rezonancia (ESR), illetve az elektron paramágneses rezonancia (EPR) [13, 17, 27], ezért e módszert kolloid amorf huminsav és fémhumát rendszerek vizsgálatára is alkalmaztuk.

Számos, a talajokban, tőzegekben, barnaszemekben előforduló és az azokból izolálható biopolimer, mint a fulvosavak, himatomelánsavak és huminsavak, valamint ligninek, tanninok, pigmentek stb. ESR abszorpciót mutatnak [20, 24, 27, 39]. REX, aki 1960-ban elsőként írta le a jelenséget [24] megállapította, hogy pl. a humuszanyagoknál a spektroszkópiai felhasadási faktor $g = 2,003 \pm 0,002$ értékénél 6 ± 2 G szélességű ESR abszorpciós jel észlelhető ($1 \text{ G (gauss)} = 10^{-4} \text{ T (tesla)} = 0,1 \text{ mT}$). A kiindulási anyaghoz, a tőzeghez viszonyítva, az abból nátriumhidroxidos extrakcióval nyert, sósavval kicsapott, mosott és szárított proteohuminsav megnövekedett intenzitású jelet adott. REX feltételezte, hogy a jel szemikinin típusú szabad gyököktől, azok párosítatlan elektronjától származik. Ezek a makrokörnyezettől védetten, a humuszanyag polimerrészecskéinek „kalitkájába” vannak bezárva.

STEELINK és munkatársai [31, 34] azt találták, hogy a humuszanyagok frakcionálás után, mind oldatban, mind tömény, forró (105°C), több órás ásványi savas hidrolízis után is hasonló ESR spektrumot mutatnak, mint a hidrolízis előtti szilárd állapotban. Így az ESR spektrum nem a bezárt instabilis gyököktől, vagy az abszorbeált szennyezésektől származik, illetve nem az extrakciós művelet által jön létre, hanem a gyök, esetleg gyökök a humuszanyag molekula, illetve micella integrális részei. A párosítatlan elektron spinkoncentráció és a jelszélesség hőmérséklet függéséből és csekély aszimmetriájából legalább kétféle gyök jelenlétére következtettek [31]. STEELINK és munkatársai [34], ATHERTON és munkatársai [1] huminsavak vizes nátrium-hidroxidos oldatában az ESR abszorpciós jel hiperfinom felhasadását (hfs) észlelték, ellentétben a szilárd halmazállapotban találtakal. ATHERTON és munkatársai [1] a négy vonalból álló aszimmetrikus hfs-t azzal értelmezték, hogy a párosítatlan elektron két nem egyenértékű protonnal van kölcsönhatásban, ahol a kölcsönhatási (csatolási) állandók 1,2 és 0,35 G. Ezzel szemben más kutatók [15, 25, 29]

nem találtak hfs-t. SCHNITZER és RIFFALDI [25] a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén végzett méréseikből megállapították, hogy az általuk talált hfs főként a nátrium-hidroxid valamilyen (feltehetően vas, mangán vagy réz) paramágneses szennyezésének tulajdonítható és a huminsavnak csak egyetlen szimmetrikus ESR abszorpciós jel felel meg. Levegő, illetve oxigén jelenléte a jelintenzitást csak növelte, de hfs-t nem hozott létre, ellentétben az ATHERTON és munkatársai által közöltekkel [1]. A jel alak Lorentz típusú, az intenzitás és a g faktor növekedésével a vonalszélesség is nőtt és Gauss-típusú alakba ment át.

Megállapították [27], hogy a részecskemolekulasúly és a humifikáció mértékének növekedésével a következő sornak megfelelően nő a szabad gyök koncentrációja:

lignin < fulvosav < himatomelánsav < barna huminsav < szürke huminsav < huminanyagok < lignitek < barnaszének < antracitok,

míg a g faktor többé-kevésbé állandó és a vonalszélesség csökken. Mindezek a megállapítások értelmezhetők voltak nagymolekulájú, több magvú, kondenzált, szemikinin típusú gyűrűk feltételezésével [27, 31]. A gombahuminsavak hasonló jellegű gyököket tartalmaznak, mint a talajhuminsavak, de a gyökök koncentrációja kisebb [27].

Kémiai behatás, pl. a fulvosavak és a huminsavak metilézése, általában növeli a gyökkoncentrációt, de csökkenti a g faktor és a vonalszélesség értékét [25]. Elektrolitos redukció előbb csökkenti, majd növeli a gyökkoncentrációt [31]. Feltételezik, hogy először a szemikinin típusú gyökök hidrokinnon típusú, diamágneses rendszerré redukálódnak, majd a kinon típusú egységek redukciójával szemikinin típusú gyökök képződnek.

Az ESR spektroszkópia segítségével a talajtani szempontból igen fontos agyagásvány-humuszanyag kölcsönhatásokat is megvizsgálták. Az agyagásványok is adnak ugyan ESR abszorpciós jelet a humuszanyagokéhoz közeli g faktorértéknél, de lényegesen nagyobb vonalszélességgel [27]. A fulvosav és a montmorillonit mechanikai keveréke növeli a fulvosav gyökkoncentrációját, míg az „interlamelláris” komplexük, a pH-tól függő mértékben kisebb gyökkoncentrációt mutat, sőt pH = 7-nél nincs mérhető párosítatlan elektronkoncentráció [28, 29]. Érdekes, hogy a talajban műtrágyaként alkalmazható karbamid a huminsavval reagál és eltűnik az ESR jel [27], miközben a huminsav ioncserélő kapacitása a lassú reakció (25 °C és 432 óra) során lecsökken. Így feltételezik, hogy a reakcióban a huminsavak karboxil- és fenolos hidroxilcsoportjai vesznek részt.

A fémionok közül a huminsavakkal túlnyomóan *ionkötést* létesítők, pl. a nátrium-ionok, nátrium-humát képzés közben jelentősen növelik a szabad gyökök koncentrációját [34]. Ez a növekedés azonban a hidrogén-ionokkal megfordítható. Ezzel szemben a *komplex-képzésre* hajlamos paramágneses átmeneti-fémionok és a diamágneses másodfajú fémionok csökkentik a huminsav gyökök koncentrációját [15]. A paramágneses fémionok humuszanyagokkal alkotott rendszereinek EPR spektrumai értékes felvilágosítást nyújthatnak ezek szerkezetéről, közelebbről a paramágneses *fémion környezetéről*. Éppen ezért jelen munkánk céljával a *3d-átmenetifémekkel dotált tőzeghuminsavak* EPR abszorpciós spektroszkópiai vizsgálatát tűztük ki [18, 36]. 1971-ben a prágai Humus et Planta V. szimpóziumon elsőként számoltunk be ezekről a munkákról [36], amikor értesültünk BRATASEVSKIJ és munkatársai az ukrán, jurkovi

barnaszén huminsavak mangán komplexének EPR vizsgálatáról [2]. Az azóta eltelt idő alatt ezenkívül csupán két előzetes közleményben számoltak be [11, 12] a tőzeghuminsav réz(II)- és vanadil- komplexeinek EPR vizsgálatáról.

Vizsgálati anyag és módszer

A vizsgált anyagok előállítását, frakcionálását és tisztítását, valamint fizikai tulajdonságait, analitikai adatait e cikksorozat első [19], második [30] és harmadik [37] részében közöltük. A huminsavak ESR vizsgálatához előállítottunk hidrokinon, fenol, és formaldehid polikoncentrációjával egy ezekhez hasonló tulajdonságú redoxi-gyantát, melynek redoxi-normálpotenciálja 0,7 V redoxi-kapacitása pedig 4 mekv./g volt [21]. Az EPR abszorpciós spektrum felvételek céljaira előállított, paramágneses fémionokkal dotált preparátumok készítésénél a *diamágneses hígítás* elvét alkalmaztuk, azaz a huminsavak teljes ioncserélő kapacitásának [18] csak néhány %-át telítettük paramágneses fémionnal, a többit a diamágneses kationok, a hidrogénionok és a rendszerbe bevitt mellékionok pl. nátriumionok kötötték le (lásd a fémhumátok második előállítási módját a [19] irodalomban). Ezáltal általában jól feloldott hfs-t nyertünk. Valamennyi dehidratált mintát többszöri mosás után 130 °C-on szárítottuk és utána porítottuk. Összehasonlító anyagként az ismert szerkezetű fém-poliuronátokat: pektátokat (poligalakturonátokat) és alginátokat (polimannurátokat és poliguluronátokat) használtunk. Ezek a poliuronátok diamágnesesek és a növényi gyökerek kationcserélő kapacitásának nagy részéért (kb. 90%) felelősek [16].

Az EPR méréseket japán JEOL-gyártmányú JES-ME-3XQ típusú készülékkel és JES-FC-1 térkalibrátorral végeztük. A rendezetlen porminták szimulált spektrumát MOHOS és GALAMBOS féle egyszerű approximációs módszerrel [10] a CDC-3300 számítógépre írt Fortran ESR—SIM program segítségével nyertük. Az ismert szerkezetű összehasonlító rendszerek, a fémionokkal dotált poligalakturonsavak pormintáinak szimulált EPR spektrumát pedig ROCKENBAUER és SIMON [26] a különböző orientációktól és magmágneses kvantum-számoktól való vonalszélesség változásra kidolgozott módszerükkel számítottuk. A g értékek meghatározásához kalibrációs standardként polikristályos DPPH-t (α , α -difenil- β -(2, 4, 6) trinitro-fenil-hidrazil) használtunk, melynek $g = 2,0037 \pm 0,0002$ és vonalszélessége 2,8—3,0 G.

Vizsgálati eredmények és azok értékelése

A szilárd, fémnyom-szennyezésektől gondosan megtisztított tőzeg humuszanyagaink [19] ESR spektrumában csupán egyetlen, hfs nélküli, keskeny, szimmetrikus, nagyintenzitású jelet kaptunk (1./A ábra). Az ezekből nyert spektroszkópai felhasadási faktor (g) értékeit, valamint vonalszélességét ($\Delta \nu$) az 1. táblázat tartalmazza. Látható, hogy nincs lényeges különbség a proteohuminsav, a hidrolizált és a pirohuminsav között, az ESR spektrum paraméterei magához a huminsav maghoz rendelhetők. A spinkoncentráció $\sim 10^{18}$ spin/g volt. A szemikinin típusú szabad gyök jelenlétét valószínűsítik a vizsgált hidrokinon—kinon rendszert tartalmazó fenol-formaldehid típusú redoxi gyantának a huminsavak paramétereihez közeli értékei is. Eltérést

csak a kis molekulásúlyú fulvósav értékei mutatnak. Az acetilezett barna proteohuminsav ESR spektruma nem mutatott változást a proteohuminsavéhoz képest, sem az ammonolizált pirohuminsavé a pirohuminsavéhoz hasonlítva. Az eredeti, keszthelyi, úsztatómajori síkláptőzeg ESR spektrumának (1./B ábra) huminsav jelét és annak g faktor és $\Delta\nu$ vonalszélesség értékeit a pro-

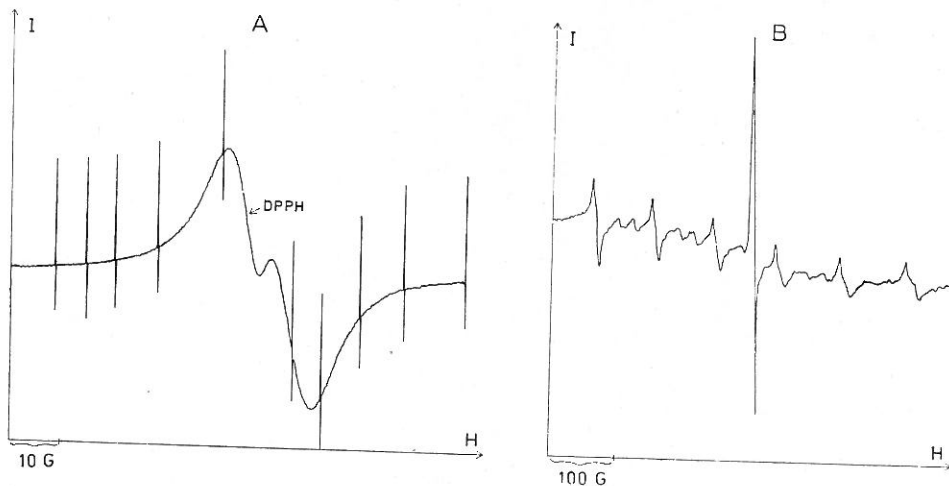
1. táblázat

Humuszanyagok ESR spektrum adatai

(1) Anyag	(2) g -érték	(3) vonalszélesség ($\Delta\nu$ G)
a) Fulvósav	2,0009	4,5
b) Barna huminsavak		
c) Pirohuminsav	2,0032	3,5
d) Proteohuminsav	2,0034	2,8
e) Hidrolizált huminsav	2,0035	3,2
f) Acetilezett proteohuminsav	2,0036	2,7
g) Piroammonhuminsav	2,0042	3,3
h) Redoxi-gyanta	2,0048	2,7

teohuminsavéval azonosnak találtuk. A spektrumban szereplő további vonalak a tőzeg fémszennyezéseitől származnak. Ezek analizéséhez szükséges volt a tiszta humuszanyagok fémionokkal dotált rendszereinek előállítását és vizsgálata.

A számbajöhető és a megvizsgált átmeneti-fémizotópok természetes előfordulásának %-os értéke, a mag spinszáma, a mag mágneses momentuma (μ_M) és vegyületeik leggyakoribb g értékei GOODMAN és RAYNOR [13] dolgozatának 1. táblázatában láthatók. A mag mágneses momentuma és a párosítatlan

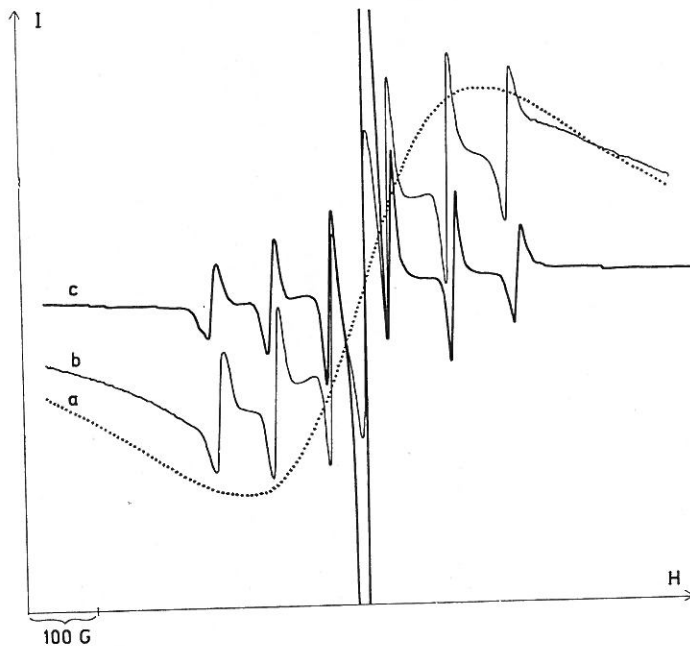


1. ábra

Tőzeghumuszanyagok ESR spektruma (H mágneses térerősség, I jelintenzitás és G gauss). A) Fulvósav és DPPH. B) Keszthelyi úsztatómajori nyers tőzeg (A_H -horizont)

elektron közti *hiperfinom csatolási* kölcsönhatás folytán az EPR vonalak felhasadása jön létre. A hfs által létrehozott *multiplicitás*, egyfajta, I spinszámú mag esetén $2I + 1$. Pl. $^{25}\text{Mn}^{55}$ esetén $I = 5/2$, tehát $2I + 1 = 2(5/2) + 1 = 6$ azaz egy hat ekvidisztáns vonalból álló sextuplett várható. További zérustól eltérő spinszámú magok jelenléte esetén pl. ha a ligandumatomok közt ható hidrogén, nitrogén, foszfor stb. mag fordul elő, akkor úgynevezett szuper-hiperfinom felhasadás (shfs) léphet fel.

A keszthelyi tőzegmintánk EPR spektrumában (1/B ábra) látható egy szextuplett, hat, egyenlő távolságban jelentkező vonal. Ez a szextuplett — figyelembevételre GOODMAN és RAYNOR [13] 1. táblázatának adatait — valószínűleg mangán(II)-ionoktól származik. Ennek alátámasztására tőzeg barna pirohuminsavat, vizes oldatban különböző mennyiségű mangán(II)-kloriddal dotáltunk és szárítás után (130°C) a nyert szilárd pormintának EPR spektrumát felvettük. Ha a pirohuminsav mangán(II)-ion megkötő kapacitását teljesen telítettük mangán(II)-ionokkal, nem kaptunk hfs-t (2/a ábra) a túl közel kerülő mangán(II)-ionok dipólus-dipólus kölcsönhatása miatt. Ha a teljes kapacitásnak csak 10%-át kötjük le (2/b ábra) már jelentkezik a hfs, de megfelelő, számításra alkalmas hfs-t csak a kapacitás 1–0,1%-ának a lekötése esetén nyerünk (2/c ábra). Hasonló EPR spektrumhoz juthatunk, ha kihasználva a huminsavak redoxi-kapacitását, savas közegben a diamágneses kálium-permanganátot pirohuminsavval paramágneses mangán(II)-ionná redukáljuk. A mangán(II)-ionok pedig ismét fokozatosan telítik a pirohuminsav kationcserélő kapacitását. A telítés fokától függően ismét különböző mérték-



2. ábra

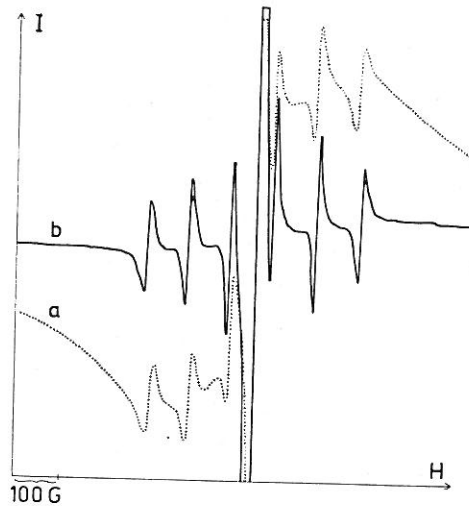
Mn(II)-ionnal dotált pirohuminsav EPR spektruma. a) 100%-ra telített pirohuminsav, b) 10%-ra telített pirohuminsav, c) 1%-ra telített pirohuminsav

2. táblázat

Mangán(II)-komplexek EPR spektrum adatai

(1) Komplex ion	(2) Gazda rács	(3) Hiperfinom csatolási állandó $A_{120}^{(55\text{Mn})}$, G	(4) Spektroszkópiai felhasadási faktor, g
$[\text{MnF}_8]^{6-}$	CaF_2	-104,8	1,998
$[\text{MnF}_6]^{4-}$	NaF	-94	2,002
Mn(II) polifoszfát	$(\text{NaPO}_3)_x$	-95	2,001
Mn(II) poligalakturonát	NaPG	-87,1	2,0014
$[\text{MnO}_6]^{10-}$	MgO	-86,6	2,006
Mn(II) pirohumát	Na-pirohumát	-86,7	2,0014
$[\text{MnO}_4]^{6-}$	ZnO	-82,4	2,001
$[\text{MnS}_4]^{6-}$	ZnS	-69,0	2,0022
$[\text{MnSe}_4]^{6-}$	ZnSe	-65,9	2,0055
$[\text{MnTe}_4]^{6-}$	ZnTe	-60,2	2,0105
$[\text{MnCl}_6]^{6-}$	SrCl_2	-86,9	2,0017
$[\text{MnCl}_6]^{4-}$	LiCl	-85,3	2,0016
$[\text{MnCl}_4]^{2-}$	CH_3CN	-79,7	2,0027
$[\text{MnBr}_4]^{2-}$	CH_3CN	-76,0	2,007

ben felhasadt hiperfinom szerkezetű EPR spektrumokat nyertünk (3/a–3/b ábra). A nyers tőzeg, valamint a mangán(II)-kloriddal és a kálium-permanganáttal nyert mangán(II)-pirohumát rendszer EPR spektrumának térkalibrá-



3. ábra

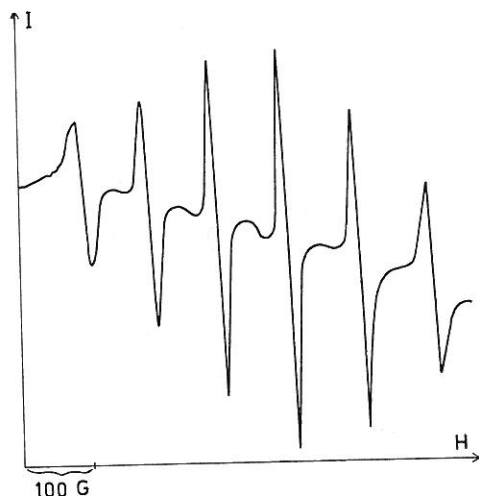
KMnO_4 -el oxidált pirohuminsav EPR spektruma. a) 50%-ra oxidált, b) 10%-ra oxidált

ciója segítségével számított izotrop hfs állandókat (A_{120}) és g faktor értékeket összehasonlítva más ionos, nagyszámú mangán(II)-komplex adataival [13] a 2. táblázatban gyűjtöttük össze. Ezekből az adatokból is látható, amire

már CHAN és munkatársai [4] rámutattak, hogy A_{120} értéke elsősorban a mangán(II)-ion koordinációs számától függ; általában a tetraéderes helyek esetén kb. 10–15 %-kal kisebb, mint az oktaédereseknél. Ha igen nagy az elektronegativitási különbség a mangán(II)-ion és a ligandum atom között pl. $(\text{MnF}_4)^{2-}$ komplex ion a CaWO_4 rácsban, akkor már jelentősen nagyobb A_{120} értéke, $(-101 \text{ G} = -94,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2})$ [$B(\text{gauss}) = A(\text{cm}^{-2}) / 4,6689 \cdot 10^{-5} \text{ g}$], mivel A_{120} értéke függ a gazdarács [3], illetve a mangán(II)-ligandum kötés ionos karakterének mértékétől is. TITLE [33] kimutatta, hogy A_{120} értéke közelítőleg *lineárisan* nő a Pauling-féle *ionos karakterrel*.

Annak eldöntésére, hogy a huminsavak milyen funkciós csoportjai koordinálják a mangán(II)-iont, az ismert szerkezetű, karboxil- és hidroxilcsoportokkal továbbá poláris: glükozidás és gyűrűs oxigénatomokkal rendelkező poligalakturonsavat dotáltuk összkapacitásának 1%-ára mangán(II)-ionokkal és EPR spektrumának (4. ábra) paramétereit meghatároztuk (2. táblázat). Az A_{120} értékek hibahatáron belüli egyezése valószínűsíti, hogy a huminsavak esetében is a karboxilcsoport mellett a hidroxilcsoportok (alkoholos, vagy fenolos) vesznek részt a mangán(II)-ionok *oktaéderes* koordinációjában.

Meg kell jegyeznünk, hogy BRATASEVSKIJ és munkatársai [2] a mangán(II)-ionnal dotált barnaszén (ukrán, jurkovi) huminsavak EPR spektrumából (1. ábra) viszonylag nagy $A_{120} = -95 \text{ G}$ értéket nyertek. A gyökkoncentrációnak a mangán(II)-ionok koncentrációtól való lineáris csökkenését találták és ebből az egy mangán(II)-ionnal reakcióba lépő szabad gyökök számára 3,8-t számítottak. Végül ezt a számot a mangán(II)-ion koordinációs számával azonosították. Ez utóbbi következtetés nem bizonyító erejű, hiszen a gyökkon-



4. ábra

Mn(II)-ionnal dotált poligalakturonsav EPR spektruma

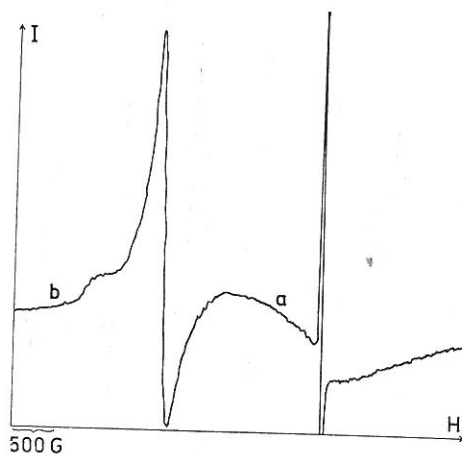
centráció a huminsav maggal, míg a koordináló atomok száma a funkciós csoportokkal hozható kapcsolatba. Ha figyelembe vesszük a 2. táblázat A_{120} értékeit, a -95 G érték méginkább a hatos koordinációs számot és így az oktaéderes elrendeződést valószínűsíti.

3. táblázat

Néhány Mangán(II)-komplex EPR spektrumának A_{120} és vonalszélesség értékei

(1) Komplex ion	(2) Gazda rács	(3) Hiperfinom csatolási állandó $A_{120}^{(55\text{Mn})}$, G	(4) Vonalszélesség átlagérték, G
$[\text{MnO}_6]^{10-}$ Mn(II) pirohumát	MgO Na-pirohumát dehydr. Na-pirohumát hydr. NaPG-ban dehydr. Na-hidrhumát hydr.	-86,6 -86,7 -86,7 -87,1 -87,8	1,5 ; 2,0 és 3,0 12 10 5,5 ; 4,4 és 6,7 12 és 8
Mn(II) poligalakturonát Mn(II) hidrolizált humát $[\text{Mn}(\text{CH}_2\text{OH})_6]^{2+}$ $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	CH_3OH H_2O MgPG gél CaALG gél	-95,0 -95,0 -96,0 -96,0	17 30,4 64 (és 28) 66 (és 34)

A mangán(II)-ionnal dotált kalcium-alginát (az alginsav szintén karboxil és hidroxil funkciós csoportokkal és poláris oxigénatomokkal rendelkezik) gél EPR spektruma 50%-kal nagyobb jelszélességet mutatott (3. táblázat) mint a szabad mangán(II)-aquo ioné. De hasonló paramétereket és csekély intenzitásváltozást találtak [22]. Mindezekből azt a következtetést vonták le [22], hogy a $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ion és az alginát lánc között nemlokalizált külsőszférás típusú kötés van. Hasonló a helyzet a magnézium-poligalakturonát gélben is. Mindkét poliuronát gélben $A_{120}(\text{Mn}^{55}) = -96$ G, megegyezik a hidratált mangán(II)-



5. ábra

Vas-ionnal dotált pirohuminsav EPR spektruma. a) 1% vas(II)-ionnal dotált, b) 1% vas(III)-ionnal dotált

ion értékével. Ezzel szemben a mangán(II)-pirohumát vizes szuszpenziójának (hidratált állapotú) paraméterei megegyeznek a dehidratált mintáéval.

A tőzeg EPR spektrumában (1/B ábra) a huminsav és a mangán(II)-ion jele egy széles lapos jelen nyugszik, mely a paramágneses, nagyszámú vas-

4. táblázat

Réz(II)-ionnal dotált rendszerek EPR spektrum adatai

(1) Vizsgált rendszer	(2) Spektroszkópiail felhasadási faktor		(3) Hiperfinom csatolási állandó, G	
	g	g _⊥	A	A _⊥
[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺ pH = 1 (H ₂ O-ban)	2,422	2,087	-118,5	11
Cu(ClO ₄) ₂ · 4H ₂ O-ban	2,40	2,099	-114	12,9
Cu(II)-Dowex 50W (szulfonsav) hidr.	2,408	2,087	-120	
dehidr.	2,438	2,09	-100	
Cu(II)-Bio-Rex 63 (foszfonsav) hidr.	2,381	2,08	-120,5	
dehidr.	2,419	2,08	-100	
Cu(II)-alginát { CaALG gélben	2,420	2,110	-117	12
{ NaALG gélben	2,374	2,073	-124	
{ NaALG dehidr.	2,363	2,068	-136	
Cu(II)-poligalakturonát { NaPG gélben	2,403	2,081	-120	
{ MgPG gélben	2,390	2,078	-120	
{ NaPG dehidr.	2,371	2,069	-134	
Cu(II)-Amberlite IRC-50(karboxilsav) hidr.	2,338	2,070	-132,8	
dehidr.	2,323	2,066	-134,6	
Cu(II)-acetát monohidrát (dimer)	2,344	2,053 (gx)	-73	
		2,093 (gy)		
Cu(II) cinkacetát monohidrátban (monomer)	2,344	2,052 (gx)	-134	
		2,082 (gy)		
Cu(II)-bisz-oxalát H ₂ O-ban	2,318	2,071	-152	8
K ₂ Cu(oxalát) ₂ · H ₂ O	2,285	2,074		
[Cu(OH) ₄] ²⁻	2,273	2,055	-194	
Cu(II)-Dowex A-1 hidr.	2,275	2,07	-142	
(imino-dieetsav) dehidr.	2,282	2,074	-140	
Cu(II)-pirohúmat hidr.	2,277	2,067	-160	
dehidr.	2,285	2,073	-175	22
Cu(II)proteohúmat dehidr.	2,233	2,063	-170	19
Cu(II)-Dowex 50W (szulfonsav) + NH ₃ (g)	2,22	2,078	-172	
cisz-Cu(II)-glicilglicilglicin	2,20	2,08	-152	11
Cu(II)Amberlite IR-4B (amin) + NH ₃ (g)	2,19	2,079	-180	
Cu(II)-tetra-fenil-porfirin	2,193	2,071	-206	29
Cu(II)-humát (mohaláptőzegben)	2,171	2,047	-187	34,4
Cu(II)-dimetilgloxim	2,157	2,040	-203	23
Cu(II)-o-metil-merkaptó-benzoosav	2,15	2,05	-170	10
[Cu(S ₂ C ₂ O ₂) ₂] ²⁻	2,083	2,024	-176	51

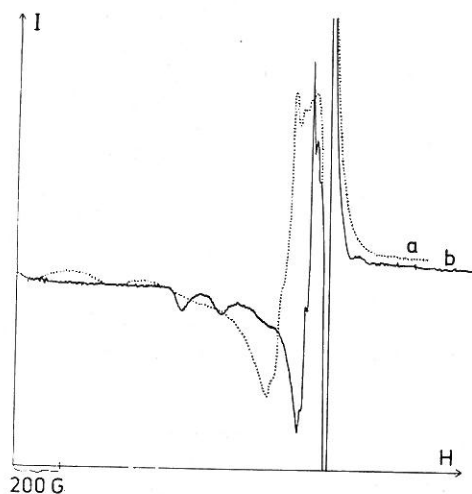
(II)-ion szennyezéshez rendelhető. Hasonló széles jelhez jutunk, ha proteohuminsavat, vagy pirohuminsavat dotálunk vas(II)-ionokkal (5/a ábra). Vas(III)-ionokkal történő dotálás is hasonló spektrumot eredményez, mivel a huminsavak a vas(III)-ionokat, minden esetben, nagymértékben vas(II)-ionokká redukálják, és a vas(II) széles jelén a maradék, kevés vas(III)-jele figyelhető meg (5/b ábra).

Kobalt(II) és nikkell(II)-ionnal dotált huminsavak esetén nem kaptunk EPR spektrumot, noha a mágneses szuszceptibilitási mérések szerint mindkét anyag paramágnesesnek adódott, így nagymennyiségű diamágneses, kis spinszámú kobalt(III)- és a diamágneses négyzetes nikkell(II)-ion jelenléte kizárt.

Már dolgozatsorozatunk I. részében [19] említettük, hogy tözeges talajokban a rézatomok jó része a növények számára felvehetetlen állapotban van,

valószínűleg a talajok szerves anyagaihoz azok nitrogén-, vagy kén atomjai segítségével erősen kapcsolódik. Másrészt tőzeg, ill. tőzegtuminsavak rézzel telített komplexei, ahol a réz egy jó része karboxil- és fenolos hidroxilcsoportokkal kötött, legalábbis a kismolsúlyú frakciók [7] könnyen felvehető a növények számára. A különféle réz(II)-komplexek savas frakcionált oldását elvégezve a visszamaradt erősen kötött réz már ismét felvehetetlen a növények számára [6]. Ezek után érdekes volt a réz kötőmódjának megállapítása az általunk vizsgált tőzegtuminsavakban, hasonlóan ahhoz, ahogyan EPR spektroszkópiai úton réz-proteideket vizsgáltak [23].

Ha piro- vagy proteohuminsavat, diamágneses réz(I)-ionokkal dotálunk, levegő kizárása mellett, erős redukálószer pl. szulfid ionok jelenlétében, a réz(II)-ionokkal dotált huminsavakhoz hasonló EPR abszorpciós spektrumot nyerünk. Ennek oka, hogy a huminsavak a réz(I)-ionokat réz(II)-ionokká oxidálják és réz(II)-humát formájában kötik meg. Hasonló spektrumot nyerünk, ha réz(II)-ionokkal dotáljuk a barna pirohuminsavat [6/a ábra] (ha az ioncserélő kapacitás egytizedét telítjük), illetve barna proteohuminsavat [6/b ábra] (ha a kapacitás egyhuszad részét kötjük le). Az EPR spektrumok paraméterei a 4. táblázatban láthatók. Teljesen hasonló spektrumokhoz jutottunk, ha karboxil-típusú (Duolit CS-100) gyantának, vagy redoxigyantáknak kapacitásuk kb. egytizedét réz(II)-ionokkal telítettük. A spektrumban látható a ^{63}Cu - és ^{65}Cu -mag ($I = 3/2$) spin okozta hfs, de a két izotóphoz tartozó vonalak nem jelentek meg. A két-két kvadruplett kialakulása a \parallel és \perp orientációnak felel meg és $g = 2,003$ -nál a huminsav gyök jele található. Teljes hfs egész kis réz(II)-koncentrációk esetén sem jön létre, összhangban azzal, amit GOODMAN és CHESHIRE [11] is észlelt réz(II)-ionnal dotált síkláptőzeg huminsavak esetén. Sajnos egyik esetben sem lehetett nitrogén-mag shfs-et észlelni. A réz(II)-ionnal dotált piro- és proteohuminsav viszonylag kis g_{\parallel} és g_{\perp} értékei, valamint, hogy $g_{\parallel} > g_{\perp}$, végül, hogy A_{\parallel} értékei összehasonlítva egyéb réz(II)-komple-

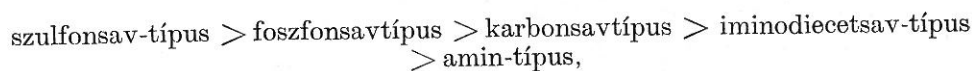


6. ábra

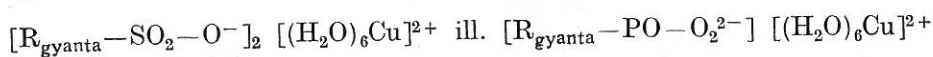
Réz(II)-ionnal dotált rendszerek EPR spektruma. a) 10%-ra telített pirohuminsav, b) 5%-ra telített proteohuminsav

xekkel (4. táblázat) viszonylag nagyok, arra mutatnak, hogy monomer, négyzetes síkbeli komplex, ill. komplexek jönnek létre, ahol a kristálytér- és ligandumtérelméleti megfontolások alapján [17] a központi réz(II)-ion párosítatlan ionja főként a $3d_{x^2-y^2}$ pályán lokalizált (az x és y -tengelyeket úgy vettük fel, hogy azok a réz(II)-ionhoz közvetlenül kapcsolódó atomok középpontjain mennek át).

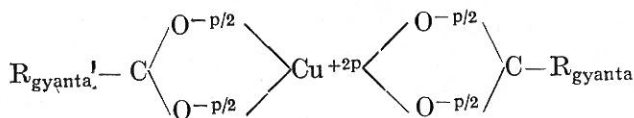
A 4. táblázatban összegyűjtöttük a réz(II)-ionnal dotált szulfonsav, foszfonsav, karbonsav, iminodiacetsav és amin típusú, hidratált és dehidratált (100 °C-on 10^{-3} mm Hg vákuumban, 24^h-ig), végül ammóniával kezelt (110 °C, ammóniagáz) gyanták EPR abszorpciós spektrumának adatait [5, 8, 14, 35]. A spektrumok alapján megállapították, hogy a gyantában a réz(II)-ionok mozgása korlátozott, mobilitásuk a funkciós csoportokkal történő kölcsönhatás által a következő:



tehát a szelektivitási sorrenddel ellentétesen meghatározott. Az első két gyantánál a dehidratációval jelentős változás történik $g_{||}$ és $A_{||}$ értékben. Így valószínű, hogy a szulfonsav és a foszfonsav típusú gyanták szulfo- és foszfo-csoportjaihoz a hidratált állapotú réz(II)-ionok külsőszférás komplex kötással kapcsolódnak:



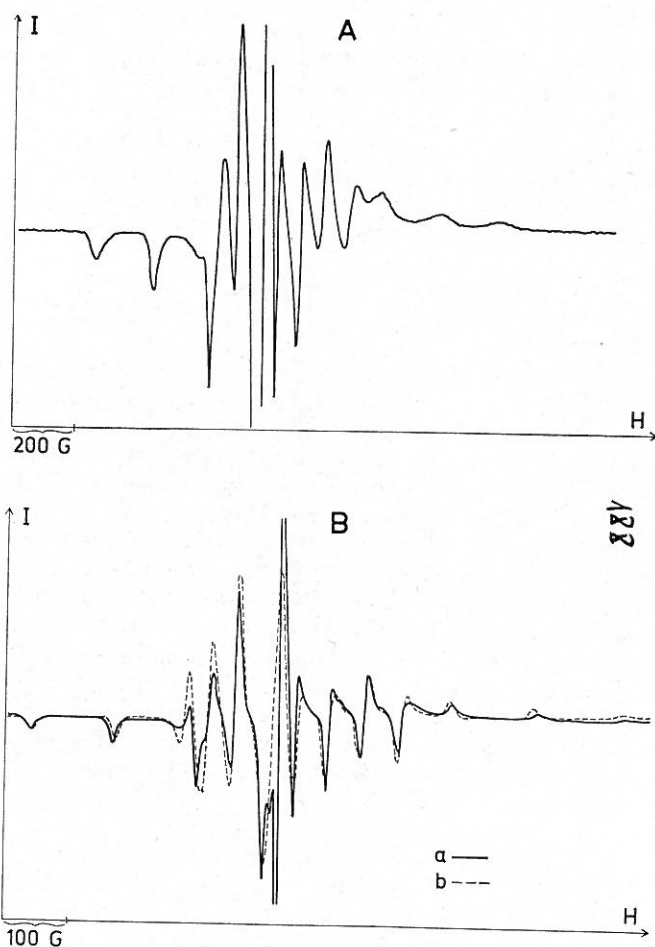
amit részben a réz(II)-szulfát fagyasztott vizes oldatában a $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ -ion EPR spektrumának paramétereivel való egyezés [13], részben infravörös spektroszkópiai vizsgálatok támasztották alá. Dehidratálásnál a nyújtott négyzetes bipiramis két axiális vízmolekulája ledisszociál és sík, négyzetes $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ -ion kapcsolódik belsőszférásan a gyanta funkciós csoportjával. Ugyancsak hasonló $g_{||}$ és $A_{||}$ értékeket kaptunk a réz(II)-ionnal dotált kalcium-alginát gél és magnézium-poligalakturonát gél illetve nátrium-származékainak szoba-hőmérsékleten szárított pormintája EPR spektrumából (4. táblázat), ami ismét a réz(II)-aquo ionnak az alginsav karboxil- és oxigén atomjaival történő külsőszférás laza kapcsolatára mutat [22]. Ezzel szemben réz(II)-ionokkal dotált karboxil-típusú gyanták esetében dehidratációnál nincs az EPR spektrum g és A értékeiben változás (lásd a 4. táblázatot) és erős infravörös abszorpció található 1650 cm^{-1} -nél és 1430 cm^{-1} -nél, mely sávok az antiszimmetrikus és szimmetrikus réz-karboxilát rezgésekhez rendelhetők (lásd III. dolgozatot). Így egy síkbeli négyzetes, belsőszférás, túlnyomóan kovalens kelát vehető fel:



ahol p a kötés polaritásfoka. Hasonló a helyzet az iminodiacetsav típusú gyanták esetén, ahol a funkciós csoportok mint háromfogú ligandumok kötik a réz(II)-ionokat a semleges oldatból. Ennek és a réz(II)-oxalátnak a paramétereikhez állnak legközelebb a réz(II)-ionnal dotált barna pirohuminsav értékei

mind hidratált mind dehidratált állapotban. A réz(II)-ionnal dotált barna proteohuminsav paraméterei viszont a réz(II)-glicil-glicil-glicin [23] és a réz(II)-ionnal dotált, ammoniával kezelt gyanta értékeihez esnek közel. Még kisebb g_{\parallel} és nagyobb A_{\parallel} értéket mutatnak a réz(II)-porfirin és ftalocianin komplexek. Ilyen komplexet találtak GOODMAN és CHESHIRE [11] réz(II)-ionnal dotált mohaláptőzeg huminsavban, ahol az EPR spektrumban nitrogén shfs is jelentkezett. A négyzetes réz(II)-komplexek között a legkisebb g_{\parallel} értékűek a kén ligandummal rendelkezők [23].

Nemcsak a réz(II)-, hanem a vanadil(II)-ionnal dotált piro- és proteohuminsavak EPR spektrumának g és A paraméterei is igazolták, hogy a mintáinkban nincs kimutatható mennyiségű porfirin, illetve ilyen típusú heteroa-



7. ábra

VO(II)-ionnal dotált rendszerek EPR spektruma. A) NH_4VO_3 -al oxidált pirohuminsav. B) Vanadium(IV)-oxid-szulfáttal 5%-ra telített pirohuminsav. A szimulált spektrum szaggatott vonallal jelzett

5. táblázat

Vanadil(II)-komplexek EPR adatai

(1) Komplex	(2) Hiperfinom csatolási állandó, G			(3) Spektroszkópiai felhasadási faktor		
	A_{120}	$A_{ }$	A_{\perp}	g_{120}	$g_{ }$	g_{\perp}
VO-porfirin	97	175	56	1,974	1,948	1,987
VO-(acén)	102,2	182	62	1,974	1,954	1,984
VO-humát (mohaláptőzeg)	103	174	67	1,974	1,943	1,990
[VO-(oxalát) ₂] ²⁻	103	180	65	1,962	1,940	1,972
VO-(acac) ₂ CHCl ₃ -ban	106,4	183	68,7	1,969	1,948	1,981
VO-pirohumát	106,4	185,2	67	1,968	1,942	1,981
VO(acac) ₂ CHCl ₃ -C ₆ H ₅ CH ₃ - ban	106,5	188	72,4	1,9672	1,9439	1,9827
VO-poligalakturonát dehidr.	110,96	190,7*	71,1	1,9549	1,9265	1,9691
VO-alginát dehidr.	111,45	191,86	71,25	1,9513	1,9225	1,9657
[VO(H ₂ O) ₅] ²⁺	115,5	—	—	1,961	—	—
VO-alginát CaALG gélben VO-poligalakturonát MgFG gélben	112,2	195,64	70,5	1,9515	1,9222	1,9662

* Megjegyezzük, hogy a [26] irodalomba nyomdahiba folytán került 197,0G holott a helyes érték 190,7G.

romás szerkezet. Valószínű, hogy a GOODMAN és CHESHIRE [11] által talált porfirin is csak szennyezése és nem alkotórésze az általuk előállított mohaláphuminsavnak.

Ha piro- vagy proteohuminsavat vizes oldatban (pH = 3) ammoniumvanadáttal reagáltatunk, hasonló EPR spektrumot kapunk (7/A ábra), mintha e huminsavak ioncserélő kapacitásának 5%-át telítjük vanadilszulfáttal (7/B ábra). Ez azzal értelmezhető, hogy a huminsavak mint redoxirendszerek [32, 38], savas közegben képesek a vanádium (V)-öt redukálni vanádium(IV)-gyé. A vanádium(IV)-oxid-szulfát vizes oldatában, mely főként [VO(H₂O)₅]²⁺-ionokat tartalmaz, a központi vanádium(IV)-ion (Ar)3d¹-konfigurációjú és párosítatlan elektronjának EPR spektrumában megjelenő szimmetrikus jel a V⁵⁰-mag (I = 7/2) mágneses momentuma okozta hfs következtében egyetlen oktupletté hasadt fel. Az A_{120} és g_{120} paraméterek értéke az 5. táblázatban látható. A vanádium(IV)-oxid-aquo komplex kationnal dotált timsó kristály, számos vanádium(IV)-oxid-komplex EPR és IR abszorpciós spektruma, valamint röntgenszerkezeti vizsgálata azt mutatta, hogy e komplexek valamennyien négyzetes piramisos elrendeződésűek: a piramis csúcsán kovalensen kötött vanádium(IV)-oxid oxigénjével, míg a többi négy ligandum atom a piramis alapját képezi, a központi vanádium(IV)-atom pedig a piramis alapsíkja közepén, de a fölött kissé befelé elmozdulva helyezkedik el. Az axiális (henger) szimmetria miatt a főtengellyel párhuzamos és az erre merőleges iránynak megfelelően két oktuplett, összesen 16 vonal látható az EPR abszorpciós spektrumokban.

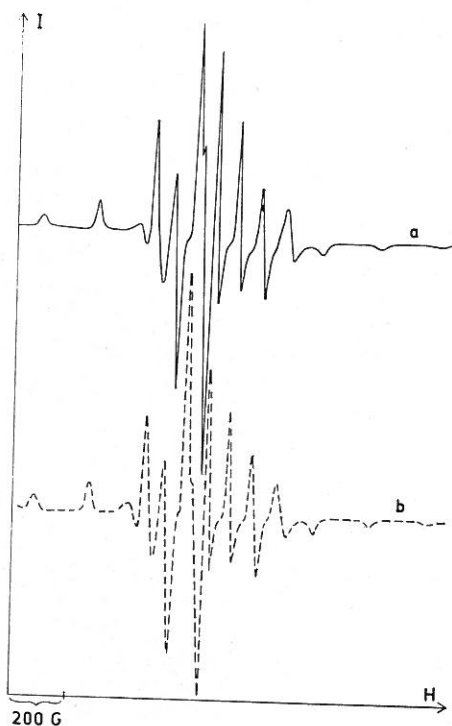
Megjegyezzük, hogy egyrészt a pirohuminsavak esetén még egy vonal, a középső, legnagyobb intenzitású vonal a huminsav gyökhöz rendelhető, másrészt a kétféle a $g_{||}$ és g_{\perp} -hez tartozó vonalak néhol egymásra szuperponálódnak, amit vonalszűkítéssel lehet kimutatni, pl. a 7/B ábrának a harmadik vonala összetett. A rendezetlen pormintákra kidolgozott EPR spektrum szí-

6. táblázat

Vas(III)-, króm(III)- és molibdén(V)-vegyületek EPR spektrum adatai

(1) Vegyület	(2) Spektroszkópiai felhasadási faktor <i>E</i> effektív					
Fe(III)pirohumát	8,85;	4,31;	4,21	és	4,05;	2,004
Fe(III)-poligalakturonát	5,59;	5,19;	4,50	és	4,19;	2,004
Cr(III)-pirohumát	5,8;				4,46	1,99
Cr(III)-poligalakturonát	5,55;				4,45	1,97
Mo(V)-pirohumát						2,085
Mo(V)-poligalakturonát						1,92

mulációs módszerrel [9, 10] nyert paraméterek vanádium(IV)-oxid-ionnal dotált pirohuminsavra az 5. táblázatban láthatók, a szaggatott vonallal kihúzott művi, szimulált EPR spektrumot, pedig a 7/B ábrán hasonlítottuk össze a találttal.

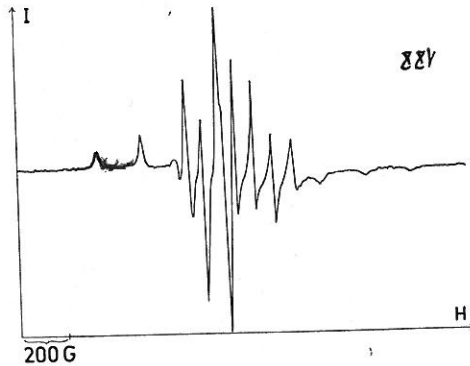


8. ábra

VO(II)-ionnal 1%-ra dotált poligalakturonsav. a) kísérleti spektrum, b) a szimulált spektrum

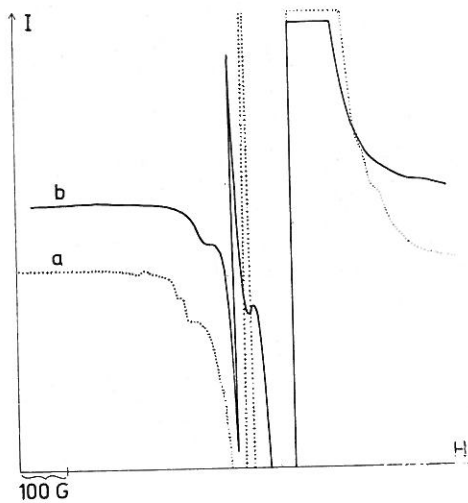
A ligandum atomok vizsgálatára, összehasonlításul, szobahőmérsékleten felvettük a vanádium(IV)-oxid-ionnal dotált poligalakturonsav (a kapacitás 10%-ra telítve) EPR spektrumát és ez a szimulált spektrummal együtt [26] a

8/a és b ábrán látható. Az A és g paraméterek az 5. táblázatban láthatók. Teljesen hasonló spektrumot kaptunk a vanádium(IV)-oxid ionnal dotált alginsav esetén is (9. ábra). Ezen spektrumok, valamint az 5. táblázat adatai alapján valószínűsíthető, hogy a vanádium(IV)-oxiddal dotált huminsavakban, illetve



9. ábra
VO(II)-ionnal 1%-ra dotált alginsav

humátokban főként oxigén atomok koordinálják a vanádium(IV)-oxid iont és nem porfirin típusú, vagy más heterociklusos nitrogének. Az A_{120} értéke fokozatosan nő a következő ligandum sor szerint:
Porfirin származékok < bisz-acetil-aceton-etilén-diimine < oxalátok < acetyl-acetonátok ~ humátok < poliuronsavak < víz.



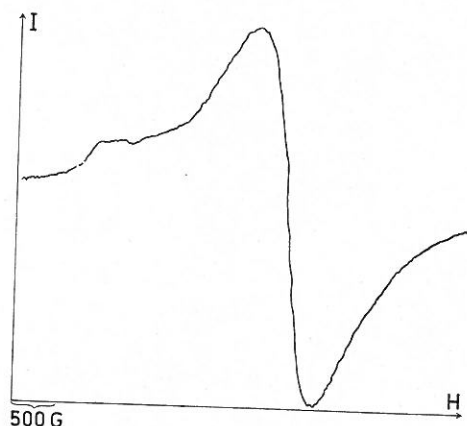
10. ábra

Molibdénnel dotált pirohuminsav EPR spektruma. a) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ -el oxidált pirohuminsav, b) Molibdén(V)-ionnal dotált pirohuminsav

A vanádium(IV)-oxid ion $3d^1$ elektronja annál nagyobb mértékben lokalizálódik a központi vanádium(IV)-atomon, minél kevésbé bázikusak a vele kapcsolódó ligandum atomok, azaz minél ionosabb a vanádium(IV)-oxid-ligan-

dum kötés és annál nagyobb A_{120} értéke. Ekkor a központi vanádium(IV)-ion jobb árnyékoltóságának biztosítására nő a $V = O$ kötés kovalenciája, nő a $V = O$ kötés feszítő erőállandó értéke [13].

Talajtani szempontból jelentős még a talajok molibdén tartalma, ugyanis a molibdén(V)-ionok a réz(II)-ionok antagonistái és így mind a növényekre, mind az ezeket fogyasztó állatokra nagyobb mennyiség esetén károsak, toxikusak lehetnek Ammonium-molibdátot, vagy molibdén(V)-iont reagáltatva



11. ábra

Króm(III)-kloriddal dotált pirohuminsav EPR spektruma

erősen savas közegben huminsavakkal a nyert EPR spektrumok (10/a, b ábra) csak kis intenzitású hfs-t mutatnak, feltehetően a zérustól eltérő magspint mutató molibdén izotópok kis előfordulási %-a miatt [13]. Hasonló EPR spektrumot kapunk a kálium-bikromáttal reagáltatott, vagy a króm(III)-ionnal dotált huminsavak esetén is (lásd 11. ábra).

Vizsgálataink alapján megállapítható volt, hogy a növények számára oly fontos paramágneses mikroelemek milyen formában kötődnek a talaj, illetve a tőzeg humuszanyagaihoz. Vizsgálataink egyben alapul szolgálhatnak további összetettebb rendszerek, mint az agyagásvány–fémhumusz komplexek vizsgálatához.

Hálás köszönetemet fejezem ki Tüdős Ferenc akadémikusnak azért, hogy lehetővé tette az ESR mérések elvégzését, valamint Rockenbauer Antalnak, Simon Pálnak, Mohos Bélának, és Galambos Györgynek a szimulált spektrumok kiszámításáért. Végül köszönettel tartozom Végh Györgynek és Csucska Eleknek (Keszthely), a nyers tőzegminták rendelkezésünkre bocsájtásáért.

Összefoglalás

A humuszanyagok ESR spektrumuk alapján paramágneses, nagymolekulású, hidrokinnon típusú szerves gyökök, melyeknek jelentős a kationcserélő és redoxikapacitásuk. A vizsgált *3d-átmeneti-fémkomplexeik* az EPR spektrumuk alapján paramágnesesek és nagyspínszámú ionosak. Mangán(II)-ionnal

dotált humuszanyag rendszerekben a mangán(II)-ion oktaéderes szimmetriájú, az ionok többsége két karboxil és négy hidroxil ligandummal koordinált. Réz(II)-ionnal dotált tőzegek és tőzeg huminsavak esetén a réz(II)-ion négyzetes síkbeli elrendeződésben főként karboxil ionokkal és alifás nitrogén ligandumokkal koordinált, de kisebb mennyiségben ettől eltérő ligandumok is előfordulnak. Vanádium(IV)-oxid-ionnal dotált huminsavak esetén a vanádium(IV)-oxid-ion négyzetes piramisos elrendeződésben főként karboxil és fenolos hidroxilokkal koordinált. A diamágneses mangán(VII)-, króm(VI) molibdén(VI)-, és vanádium(V)-tetraoxo anionokat savas közegben a huminsavak paramágneses mangán(II)-, króm(III)-, molibdén(V)-, vanádium(IV)-ionokká redukálják. Viszont a diamágneses réz(I)-ionokat a huminsavak paramágneses réz(II)-ionokká oxidálják. Az átmeneti-fémionok kapcsolódása, noha ionos, de minden esetben, vizes szolállapotban is *belsőszférás* és nem *külsőszférás* kelát komplexkötésben történik, ellentétben a poliuronsav gélekkel

Irodalom

- [1] ATHERTON, N. M. et al.: Humic Acid-I. ESR Spectra of Humic Acids. *Tetrahedron*. **23**. 1653—1667. 1967.
- [2] BRATASEVSKIJ, A. J. et al.: A barnaszeneből kinyert huminsavak komplexképzési folyamatának vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan*. **20**. 31—35. 1971.
- [3] BREIVOGER, JR. F. V. & SARKISSIAN, V.: EPR spectra of Mn^{2+} in chloride, bromide, and iodide host compounds. *J. Chem. Phys.* **48**. 2442—2445. 1968.
- [4] CHAN, S. I., FUNG, B. M. & LÜTJE, H.: Electron paramagnetic resonance of Mn(II) complexes in acetonitrile. *J. Chem. Phys.* **47**. 2121—2130. 1967.
- [5] COHEN, R. & HEITNER-WIRGUIN, C.: Copper species sorbed on ion-exchanger II. The chelating iminodiacetate resin. *Inorg. Chim. Acta*. **3**. 647—650. 1969.
- [6] DAVIS, R. I., CHESHIRE, M. V. & GRAHAM-BRYCE, I. J.: Retention of low levels of copper by humic acid. *J. Soil Sci.* **20**. 65—71. 1969.
- [7] ENNIS, M. T. & BROGAN, J. C.: The availability of copper from copper-humic acid complexes. *Irish J. Agric. Res.* **1**. 35—42. 1961.
- [8] FABER, R. J. & ROGERS, M. T.: Paramagnetic resonance spectra of adsorbed manganese(II)-, copper(II)- and oxovanadium(IV). *J. Amer. Chem. Soc.* **81**. 1849—1856. 1959.
- [9] GALAMBOS, G. et al.: Kőolajban előforduló vanádiumkomplexek ESR-spektrumának vizsgálata. *Magyar Kémiai Folyóirat*. **79**. 364—366. 1973.
- [10] GALAMBOS, G. & MOHOS, B.: A simple approximate method for simulating ESR spectra of randomly oriented samples. *Phys. Letters*. **38A**. 271—272. 1972.
- [11] GOODMAN, B. A. & CHESHIRE, M. V.: Electron paramagnetic resonance evidence that copper is complexed in humic acid by the nitrogen of porphyrin groups. *Nature (New Biol.)* **244**. 158—159. 1973.
- [12] GOODMAN B. A. & CHESHIRE, M. V.: The bonding of vanadium in complexes with humic acid: an electron paramagnetic resonance study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **39** 1711—1713 1975.
- [13] GOODMAN, B. A. & RAYNOR, J. B.: Electron spin resonance of transition metal complexes. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **13**. 135—362. 1970.
- [14] HEITNER-WIRGUIN, C. & COHEN, R.: Spectra and electron spin resonance measurements of copper species sorbed on ion exchangers. *J. Phys. Chem.* **71**. 2556—2561. 1971.
- [15] KLEIST, H. & MÜCKE, D.: ESR Untersuchungen von Huminsäure-Metall-Verbindungen. *Z. Chem.* **6**. 380—382. 1966.
- [16] KNIGHT, A. H., CROOKE, W. M. & INKSON R. H. E.: Cation exchange capacities of tissues of higher and lower plants and their related uronic acid contents. *Nature*. **192**. 142—143 1961.
- [17] LAKATOS, B.: Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér és ligandumtér-elméletébe. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1965.

- [18] LAKATOS, B. et al.: Physical and chemical properties of peat humic acids and their metal complexes. Proc. 4th. Intern. Peat Congress. Otaniemi. 341–353. 1972.
- [19] LAKATOS, B. et al.: Biopolimer-fém komplex rendszerek I. Agrokémia és Talajtan. **23**. 505–522. 1974.
- [20] LISANTI, L. E., TESTINI, C. & SENESI, N.: Ricerche sulle proprietà paramagnetiche dei composti umici. V. Applicazione della spettromeria EPR per la determinazione delle concentrazioni radicaliche. Agrochimica. **18**. 134–141. 1973–1974.
- [21] MANECKE, G.: Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen mit Hilfe von Redoxharzen (Elektronenaustauschern). Angew. Chemie. **67**. 613–615. 1955.
- [22] OAKES, J. & CHILD, T. F.: Interaction of Cu^{2+} and Mn^{2+} with agarose and calcium alginate gels by ESR. Nature (Phys. Sci.) **244**. 107–108. 1973.
- [23] PEISACH, I. & BLUMBERG, W. E.: Structural implication derived from the analysis of EPR spectra of natural and artificial copper proteins. Arch. Biochem. Biophys. **165**. 691–708. 1974.
- [24] REX, R. W.: Electron paramagnetic resonance studies of stable free radicals in lignins and humic acids. Nature. **188**. 1185–1186. 1960.
- [25] RIFFALDI, R. & SCHNITZER, M.: Effects of diverse experimental conditions on ESR spectra of humic substances. Geoderma. **8**. 1–10. 1972.
- [26] ROCKENBAUER, A. & SIMON, P.: Linewidth variations of ESR spectra in solid state. J. Magn. Res. **18**. 320–327. 1975.
- [27] SCHNITZER, M. & KHAN, S. U.: Humic substances in the environment. Dekker. New York. 1972.
- [28] SCHNITZER, M. & KODAMA, H.: Reaction between a podzol fulvic acid and Na-montmorillonite. Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. **31**. 632–636. 1967.
- [29] SCHNITZER, M. & SKINNER, S. I. M.: Free radicals in soil humic compounds. Soil Sci. **108**. 383–390. 1969.
- [30] SIPOS S. et al.: Biopolimer-fém komplex rendszerek II. Agrokémia és Talajtan. **23**. 313–334. 1974.
- [31] STEELINK, C. & TOLLIN, G.: Stable free radicals in soil humic acid. Biochim. Biophys. Acta. **59**. 25–34. 1962.
- [32] SZALAY, S. & SZILÁGYI, M.: The association of vanadium with humic acids. Geochim. Cosmochim. Acta. **31**. 1–6. 1967.
- [33] TITLE, R. S.: Electron paramagnetic resonance spectra of Cr^{+} , Mn^{2+} and Fe^{3+} in cubic ZnS. Phys. Rev. **131**. 623–627. 1963.
- [34] TOLLIN, G. & STEELINK, C.: Biological polymers related to catechol: electron paramagnetic resonance and infrared studies of melanin, tannin, lignin, humic acid and hydroxyquinones. Biochim. Biophys. Acta. **112**. 377–379. 1966.
- [35] UMEZAWA, K. & YAMABE, T.: ESR Investigation of copper ions on several kinds of cation exchange resins. Bull. Chem. Soc. Japan. **45**. 56–60. 1972.
- [36] VINKLER, P., LAKATOS, B., MÁDY, GY., MEISEL, J. & MOHOS, B.: Infrared and EPR spectra of peats, peat humic acids and metal humates. Studies about humus. Trans Intern. Symp. „Humus et Planta V”. Praha 301–304. 1971.
- [37] VINKLER, P. et al.: Biopolimer-fém komplex rendszerek III. Agrokémia és Talajtan. **24**. 121–139. 1975.
- [38] VISSER, S. A.: Oxidation-reduction potentials and capillary activities of humic acids. Nature. **204**. 581–583. 1964.
- [39] WILDENHAIN, W.: Chemie der Fulvo- und Huminsäuren. Freiberg Forschungsh. A **447**. 1–73. VEB Dtsch. Verl. Grundstoffind. Leipzig. 1969.

Érkezett: 1976. február 18.

Biopolymer-Metal Complex Systems

IV. EPR Spectra of Humic Acids and their Metal Complexes

B. LAKATOS, T. TIBAI and T. MEISEL

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

Summary

The ESR absorption spectrum analysis of humic substances shows these materials to be paramagnetic high molecular weight hydroquinone type organic radicals with considerable cation exchange and redox capacity. 3d-transition metal humates appear to be paramagnetic, ionic, high spin complexes. In the case of humic substances doped with manganese(II)-ions, the central cations have an octahedral coordination, where most central cations are coordinated with two carboxylate and four phenolic hydroxide ligands. In the case of peats and humic acids doped with copper(II)-ions, the central cations are coordinated mainly with carboxylate and aliphatic nitrogen ligands in a square planar arrangement, although a small amount of other ligands can also be detected. Humic acids doped with vanadyl(II)-ions show central cations to be coordinated mainly with carboxylate and phenolic hydroxide ligands in a square pyramidal arrangement. Diamagnetic manganese(VII)-, chromium(VI)- and molybdenum(VI)-, vanadium(V)-tetra-oxoanions in acidic solution are reduced by humic acids into paramagnetic manganese(II)-, chromium(III)-, molybdenum(V)-, and vanadium-(IV)-ions. Diamagnetic copper(I)-ions, on the other hand, are oxidized by humic acids into paramagnetic copper(II)-ions.

Contrary to polyuronic acid gels with outer-sphere structure, 3d-transition metal ions are generally bound to humic acids as inner-sphere chelate complexes.

Table 1. ESR data of peat humic substances. (1) Sample, (2) g-value. (3) Line with ($\Delta\nu$ in G). a) fulvic acid; b) brown humic acids; c) brown II-humic acid; d) brown I-humic acid; e) brown III-humic acid; f) acetylated I-humic acid; g) ammonolyzed II-humic acid; h) redox resin.

Table 2. EPR data of manganese(II) complexes. (1) Complex ion. (2) host lattice. (3) Hyperfine coupling constant $A_{iso}^{(55Mn)}$ in G. (4) Spectroscopic splitting factor, g.

Table 3. Line width and A_{iso} value from the EPR spectra of some manganese(II) complexes. (1) Complex ion; (2) Host lattice; (3) Hyperfine coupling constant, $A_{iso}^{(55Mn)}$ in G. (4) Average line with value in G.

Table 4. EPR data of copper(II) ions doped in various systems. (1) System. (2) Spectroscopic splitting factor. (3) Hyperfine coupling constant in G.

Table 5. EPR data of vanadyl(II) complexes. (1) Complex. (2) Hyperfine coupling constant in G. (3) Spectroscopic splitting factor. * In ref. [26] 190.7 G should be replaced for 197.0 G.

Table 6. EPR data of iron(III), chromium(III) and molybdenum(V) compounds. (1) Compound. (2) Spectroscopic splitting factor.

Fig. 1. ESR spectra of peat humic substances (H = magnetic field strength; I = relative signal intensity). A. Fulvic acid and DPPH. B. Raw lowland peat (Usztató-major, Keszthely, Hungary).

Fig. 2. EPR spectra of manganese(II) ion doped with II-humic acid. a) dotation to 100%; b) dotation to 10%; c) dotation to 1%.

Fig. 3. EPR spectra of II-humic acid oxidized by $KMnO_4$. a) oxydation up to 50%; b) oxydation up to 10%.

Fig. 4. EPR spectrum of manganese(II) ion doped with polygalacturonic acid.

Fig. 5. EPR spectra of iron ion doped with II-humic acid. a) dotation with iron(II) ion to 1%; b) dotation with iron(III) ion to 1%.

Fig. 6. EPR spectra of copper(II) ion doped with humic acid. a) dotation in II-humic acid to 10%; b) dotation in I-humic acid to 5%.

Fig. 7. EPR spectra of vanadyl ion doped with humic and polyuronic acids. A. II-humic acid oxidized with NH_4VO_3 ; B. Vanadyl sulfate doped in II-humic acid to 5%. Dashed line indicates simulated spectrum.

Fig. 8. Vanadyl sulfate doped with polygalacturonic acid to 1%. a) full line indicates experimental spectrum; b) dashed line indicates simulated spectrum.

Fig. 9. Vanadyl sulfate doped with alginic acid to 1%.

Fig. 10. EPR spectra of molybdenum(V) doped with II-humic acid. a) II-humic acid oxidized with $(NH_4)_2MoO_4$; b) molybdenum(V) doped with II-humic acid.

Fig. 11. EPR spectrum of chromium(III) chloride doped with humic acid.

Biopolymer-Metall Komplexsysteme

IV. Elektron-paramagnetische Resonanzuntersuchungen von Humusstoffen und deren Metallkomplexen

B. LAKATOS, T. TIBAI und T. MEISEL

Chemisches Zentralforschungsinstitut der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

Zusammenfassung

Die Humusstoffe sind aufgrund ihres ESR-Spektrums paramagnetische, organische Radikale vom Typ des Hydrochinons mit grossem Molekulargewicht. Ihre Kationenaustausch-, sowie Redoxkapazität ist bedeutend. Ihre untersuchten *3d-Übergangsmetallkomplexe* sind aufgrund des EPR-Spektrums paramagnetisch und besitzen Ionen mit einer grossen Spinzahl. In mit Mangan(II)-Ionen dotierten Humusstoffsystemen besitzt das Mangan(II)-Ion die Symmetrie eines Oktaeders, die Mehrzahl der Ionen ist mit zwei Karboxil- und vier Hydroxyl-Liganden koordiniert. Im Falle von mit Kupfer(II)-Ionen dotiertem Torf und Torfhuminsäuren ist das Kupfer(II)-Ion in quadratischer Flächenanordnung hauptsächlich mit Karboxilionen und aliphatischen N-Liganden koordiniert, es kommen aber auch andersartige Liganden in geringerem Ausmasse vor. Im Falle von mit Vanadium(II)oxydionen dotierten Huminsäuren ist das Vanadium(IV)oxydion in quadratischer Pyramidenanordnung hauptsächlich mit Karboxilen und Phenol-Hydroxilen koordiniert. Die Huminsäuren reduzieren die diamagnetischen Mangan(VII)-, Chrom(VI)-, Molybdän(VI)- und Vanadium(V)-tetraoxo-Anionen in sauerem Medium zu paramagnetischen Mangan(II)-, Chrom(III)-, Molybdän(V)- und Vanadium(IV)-Ionen. Die diamagnetischen Kupfer(I)-Ionen werden von den Huminsäuren zu paramagnetischen Kupfer(II)-Ionen oxidiert. Die Verbindung der Übergangs-Metallionen, ist eine Ionenbindung, die aber in jedem Falle, so auch in wässrigem Solzustand eine innersphärische Chelat-Komplexbindung bildet, und nie eine aussersphärische, wie es bei den Polyuron-säuregenen der Fall ist.

Tab. 1. ESR-Spektrumangaben der Humusstoffe. (1) Stoff. (2) g -Wert. (3) Linienbreite (in $\Delta\nu$ G). *a)* Fulvosäure. *b)* braune Huminsäuren; *c)* Pyrohuminsäure; *d)* Proteohuminsäure; *e)* hydrolisierte Huminsäure; *f)* acetylierte Proteohuminsäure; *g)* Pyroammoniumhuminsäure; *h)* Redoxi-Harz.

Tab. 2. EPR-Spektrumangaben der Mangan(II)-Komplexe. (1) Komplex-Ion. (2) Wirt-Gitter. (3) Hyperfeine Aufspaltungskonstante in $A_{150}(^{55}\text{Mn})$ G. (4) Spektroskopischer Aufspaltungsfaktor, g .

Tab. 3. A_{150} — und Linienbreiten-Werte des EPR-Spektrums einiger Mangan(II)-Komplexe. (1) Komplex-Ion. (2) Wirt-Gitter. (3) Hyperfeine Aufspaltungskonstante in $A_{150}(^{55}\text{Mn})$ G. (4) Mittelwert der Linienbreite in G.

Tab. 4. EPR-Spektrumangaben von mit Kupfer(II)-Ionen dotierten Systemen. (1) Untersuchtes System. (2) Spektroskopischer Aufspaltungsfaktor. (3) Hyperfeine Aufspaltungskonstante in G.

Tab. 5. EPR-Angaben von Vanadil(II)-Komplexen. (1) Komplex. (2) Hyperfeine Aufspaltungskonstante in G. (3) Spektroskopischer Aufspaltungsfaktor. * In der Literaturangabe [26] ist infolge eines Druckfehlers 197,0 G angegeben, der richtige Wert beträgt 190,7 G.

Tab. 6. EPR-Spektrumangaben von Eisen(III)-, Chrom(III)- und Molybdän(V)-Verbindungen. (1) Verbindung. (2) Spektroskopischer Aufspaltungsfaktor, g_{effektiv} .

Abb. 1. ESR-Spektrum von Torfhumusstoffen ($H =$ magnetische Feldstärke, = Relativ Intensität des Signals. $G =$ Gauss). *A)* Fulvosäure und DPPH. *B)* Rohtorf aus Keszthely-Usztatómajor (Horizont A_n).

Abb. 2. EPR-Spektrum von mit Mangan(II)-Ionen dotierter Pyrohuminsäure. *a)* 100%-ig gesättigte Pyrohuminsäure. *b)* 10%-ig gesättigte Pyrohuminsäure. *c)* 1%-ig gesättigte Pyrohuminsäure.

Abb. 3. EPR-Spektrum von mit KMnO_4 oxydierter Pyrohuminsäure. *a)* 50%-ig oxydiert; *b)* 10%-ig oxydiert.

Abb. 4. EPR-Spektrum von mit Mn(II)-Ionen dotierter Polygalakturonsäure.

Abb. 5. EPR-Spektrum von mit Eisen-Ionen dotierter Pyrohuminsäure. *a)* mit 1% Eisen(II)-Ionen dotiert; *b)* mit 1% Eisen(III)-Ionen dotiert.

Abb. 6. EPR-Spektrum von mit Kupfer(II)-Ionen dotierten Systemen. *a)* 10%-ig gesättigte Pyrohuminsäure; *b)* 5%-ig gesättigte Proteohuminsäure.

Abb. 7. EPR-Spektrum von mit VO(II)-Ionen dotierten Systemen. A) mit NH_4VO_3 oxydierte Pyrohuminsäure; B) mit Vanadium(IV)-Oxydsulfat bis 5% gesättigte Pyrohuminsäure. Das simulierte Spektrum wird durch die gestrichelte Linie angegeben.

Abb. 8. Mit VO(II)-Ionen auf 1% dotierte Polygalakturonsäure. a) Versuchsspektrum; b) simuliertes Spektrum.

Abb. 9. Mit VO(II)-Ionen auf 1% dotierte Alginsäure.

Abb. 10. EPR-Spektrum von mit Molybdän dotierter Pyrohuminsäure. a) mit $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ oxydierte Pyrohuminsäure.

Abb. 11. EPR-Spektrum von mit Chrom(III)-Chlorid dotierter Pyrohuminsäure.

Системы комплексов металлических биополимеров

IV. Изучение электронного парамагнитного резонанса гуминовых веществ и их металлических комплексов

Б. ЛАКАТОШ, Т. ТИБАИ и Т. МЕЙЗЕЛ

Центральный научно-исследовательский институт химии ВАН, Будапешт (Венгрия)

Резюме

Гуминовые вещества по спектру ЭПР-являются парамагнитными органическими радикалами типа гидрохинона весокого молекулярного веса, обладающими значительной катионнообменной и окислительно восстановительной ёмкостью. Изученные 3 d переходные - металлические комплексы по спектрам ЭПР оказываются парамагнитными ионами с высоким спиновым числом. В системах гуминовых веществ с ионами марганца (II), ион марганца (II) октаэдрической симметрии, большинство ионов координированы двумя карбоксильными и четырьмя гидроксильными лигандами. В случае торфа и гуминовых кислот торфа с ионами меди (II) ион меди(II) в квадратном плоскостном распределении координируется, главным образом, карбоксильными ионами и лигандами алифатического азота, но в небольших количествах встречаются и другие лиганды. В случае гуминовых кислот с ионами окиси ванадия (IV), в квадратном пирамидальном распределении координируется главным образом карбоксильными и фенольными гидроксильными. Гуминовые кислоты в кислой среде редуцируют диамагнитные тетраоксо-анионы марганца (VII), хрома (VI), молибдена (VI) и ванадия (V) до парамагнитных ионов марганца (II), хрома (III), молибдена (V) и ванадия(IV). Ионы диамагнитной меди (I) гуминовые кислоты окисляют до парамагнитных ионов меди (II). Связь переходных - металлических ионов хотя ионная, но в каждом случае, в состоянии водного золь представляет внутресферийную, а не внешнесферийную хелатную комплексную связь, в противоположность гелям полиуроновой кислоты.

Табл. 1. Данные спектра ЭПР гуминовых кислот. (1) Материал. (2) Величина g. (3) Ширина линии ($\Delta\nu$). а) Фульвокислота. б) Бурая гуминовая кислота. в) Пирогуминовая кислота. г) Протеогуминовая кислота. д) Гидролизованная гуминовая кислота. е) Ацетилированная протеогуминовая кислота. г) Пироаммоногуминовая кислота. ж) Окислительно-восстановительная смола.

Табл. 2. Данные спектра ЭПР марганец(II)-комплексов. (1) Ион комплекса. (2) Решетка хозяина. (3) Коэффициент сверхтонкого расщепления $A_{\text{изо}}$ (Мд⁵⁵) в G. (4) Фактор g.

Табл. 3. Данные спектров некоторых марганец(II)-комплексов. $A_{\text{изо}}$ и ширина линий. (1) Ион комплекса. (2) Решетка хозяина. (3) Коэффициент сверхтонкого расщепления $A_{\text{изо}}$ (Мд⁵⁵) в G. (4) Средняя ширина линий.

Табл. 4. Данные спектра ЭПР систем, дотированных ионами меди (II). (1) Изученная система. (2) Фактор g. (3) Коэффициент сверхтонкого расщепления G.

Табл. 5. Данные спектра ЭПР ванадил(II)-комплексов. (1) Комплекс (2) Коэффициент сверхтонкого соединения, G. (3) Фактор g. Из-за допущенной опечатки в литературе (28) вместо 197,0 G следует читать 190,7 G.

Табл. 6. Данные спектров ЭПР железо(III), хром(III) и молибден(V). (1) Соединение. (2) Фактор g эффективный.

Рис. 7. Спектр ЭПР гуминовых кислот торфа (H-магнитное поле, I. обозначение интенсивности и G гаус). А. Фульвокислота и DPPH. В) Свежий торф из Устатмайор, Кестхей (горизонт Agum).

Рис. 2. Спектр ЭПР пирогуминовой кислоты насыщенной $Mn(II)$ -ионами. а) Пирогуминовая кислота насыщенная на 100%. б) Пирогуминовая кислота насыщенная на 10%. с) Пирогуминовая кислота насыщенная на 1%.

Рис. 3. Спектр ЭПР пирогуминовой кислоты окисленной $KMnO_4$. а) Окислена на 50%. б) Окислена на 10%.

Рис. 4. Спектр ЭПР полигалактурановой кислоты дотированной $Mn(II)$ -ионами.

Рис. 5. Спектры ЭПР пирогуминовой кислоты дотированной ионами железа. а) дотирована ионами железа(II). б) Дотирована 1% ионами железа(III).

Рис. 6. Спектр ЭПР систем дотированных $Cu(II)$ -ионами. а) Пирогуминовая кислота насыщенная на 10%. б) Пирогуминовая кислота, насыщенная на 6%.

Рис. 7. Спектр ЭПР систем, насыщенных ионами ванадия(II). А) Пирогуминовая кислота окисленная NH_4VO_3 В) Пирогуминовая кислота, насыщенная ванадий(IV)-оксид-сульфатом на 5%. Рассчитанный спектр обозначен прерывной линией.

Рис. 8. Полигалактурановая кислота насыщенная ванадием (II) на 1%. а) Опытный спектр. б) Рассчитанный спектр.

Рис. 9. Альгиновая кислота, насыщенная $VO(II)$ на 1%.

Рис. 10. Спектр ЭПР пирогуминовой кислоты, насыщенной молибденом. а) Пирогуминовая кислота окисленная $(NH_4)_2MoO_4$. б) Пирогуминовая кислота насыщенная ионами молибдена (V).

Рис. 11. Спектр ЭПР пирогуминовой кислоты, насыщенной хром(III)-хлоридом.