

## **Biopolimer-fém komplex rendszerek**

### **VII. Tőzeghumuszanyagok ioncserélő és redoxi kapacitásának vizsgálata**

MEISEL TIBORNÉ, LAKATOS BÉLA és MÁDY GYÖRGY

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

A humuszanyagok és a kationok kölcsönhatását, mint fizikai felületi adszorpciót, kémiai ioncserét, kelát, zárvány komplex képződést, sóképzést, peptizációs illetve koagulációs reakciókat tárgyalják [2, 4, 5, 10, 11, 24, 26, 30, 31, 36, 41]. Hazánkban a SZALAY SÁNDOR-féle iskola képviselte a fizikai: humuszsav-adszorpció elméletét [34, 35], alkalmazva e rendszerekre a Langmuir-féle adszorpció izoterma egyenletét. A humuszsavak kationadszorpció jelenségét két eset, a vas(III)- és a króm(III)-ionok szorpciója kivételével [32] általában a Langmuir-féle formulával jól leírhatónak találták. Ezen iskola egyik tanítványa SZILÁGYI kandidátusi disszertációjában megkísérelte nyomelemek természetes dúsulásának értelmezését is megadni a kation és anion szorpció Szalay-féle elmélettel [37]. Legújabban SZALAY Mössbauer effektus mérésekre hivatkozva [33] vas(II)-ionok esetén a hidratált vas(II)-ion fizikai adszorpciójával értelmezte a jelenséget. BUZÁGH [2] és mások [4, 31] főleg kémiai reakciók létrejöttét: kemisorpciót, topokémiai folyamatokat, ioncserét, kelátkomplekképzést tételeztek fel.

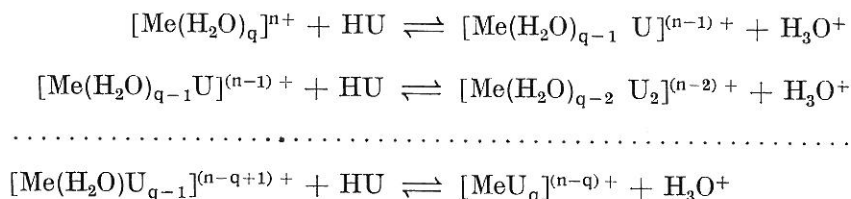
A következő kísérleti tények bizonyítják, hogy a fizikai adszorpción kívül kémiai kötés létrejöttét sem lehet figyelmen kívül hagyni:

1. A fém-ionok vizes oldatban, fölös mennyiségű huminsavak jelenlétében *elektroforéziskor* kétféleképpen viselkednek [12]. Az alkáli- és alkáliföldfém-ionok pozitív töltésüket megtartva a katódhoz vándorolnak, és ott pl. emissziós spektroszkópiai úton kimutathatók. Ezzel szemben az egyértékű ezüst-ion, a kétértékű 3d-átmeneti fémionok, mint a vas(II)-, kobalt(II)-, réz(II)-; a másodfajú fémionok, mint az ólom(II)-, tallium(III)-, végül az alumínium(III)-ion a humát anionnal együtt, ahhoz erősen kötődve, az anódhoz vándorolnak [14].

A fulvósavak vas(III)- és alumínium(III)-komplexeinek papír-elektroforézis vizsgálata (pH = 7 - 10) egyrészt negatív töltésű, másrészt a megfelelő huminsav komplexnél nagyobb mozgékonyaságú képződményre engedett következtetni [25, 30]. Germánium-dioxid tartalmú barna huminsavak egy része papír-elektroforézisnél az anódhoz vándorolt, másik része a kiindulási pontnál marad, töltés nélküli komplexek alakjában [41]. <sup>59</sup>Fe-izotóppal, vizes oldatban fulvósav jelenlétében végzett radiokromatográfiás

vizsgálatok [13, 14] azt mutatták, hogy a vas(III)-fulvát komplexek vándorlási sebessége kisebb, mint a szabad vas(III)-aquoioné.

2. A huminsavaknak fémionokkal történő reakciója vizes oldatban a hidrogén-ion részbeni kiszorításával és belsőszférás fémhumát képzésével jár [30] a következő séma szerint:



ahol HU = huminsav és U = a humát anion. Látható, hogy a savszám, azaz a maximálisan kicserélhető hidrogén-ion szabja meg a totális ioncserélő kapacitást. A felszabaduló hidrogén-ion koncentráció meghatározható potenciometrikus [27, 28] vagy vezetőképességi [7] titrálással is. A létrejövő komplex fajták egyensúlyi stabilitási állandója pedig a spektrofotometriás Jobb-féle folytonos variációs módszerrel, a Schubert-féle ioncserés módszerrel vagy fémion szelektív membrán elektród segítségével [30] határozható meg. Mind a totális ioncserélő kapacitások (lásd jelen dolgozatot), mind a komplex stabilitási állandók (lásd e sorozat következő, VIII. tagját), viszonylag nagy értékei kétségtelenül a komplex kémiai kötés jelenlétére utalnak.

3. A *radiospektroszkópiai vizsgálatok*, mint a 3d-átmeneti-fémionokkal dotált tőzeghuminsavak EPR vizsgálata nagy spinszámú, belsőszférás kelát típusú komplex képzésére utalnak [18]; míg a NQR vizsgálatok, és pedig  $^{85}\text{Rb}$ -izotóp vonalkiszélesedése huminsav jelenlétében szintén kémiai kötésre utal [21].

4. A *Mössbauer effektus vizsgálatok* nagy spinszámú, belsőszférás, kelát típusú vas(II)-komplex szerkezetet valószínűsítették [16].

5. A humuszanyagok *redoxikapacitása* (jelen dolgozat) lehetővé teszi egyes átmeneti fém-anionok redukcióját és a redukcióval létrejött átmeneti fémionok bekötését. Ezt igazolták egyrészt EPR és IR eredményeink [18, 39], másrészt analitikai kémiai vizsgálatok [1, 37].

6. A fémhumátok és fémfulvátok *DTG* és *DTA* csúcsainak eltolódása lép fel a kisebb hőfokok felé a kiindulási humin és fulvósavakéhoz viszonyítva [30].

Mindezek megnyugtatóan alátámasztják, hogy elsősorban kémiai kötéssel kell számolnunk, és csak másodsorban fizikai adszorpcióval. Sajnos keveset tudunk a talajban a kétféle kötésmód kvantitatív viszonyáról. Pl. kadmium(II)-ion esetében 50 – 50 % megoszlást adnak meg.

Jelen munkánk a 2. és 5. ponttal kapcsolatos.

### Vizsgálati anyag és módszer

A dolgozatban vizsgált Keszthely környéki síkláp tőzegből történő humuszanyag előállítását, tisztítását és analitikai vizsgálatát e cikksorozat első részében [17] közöltük.

A savszám meghatározását úgy végeztük, hogy 0,1 g huminsavat vagy fulvósavat 25 cm<sup>3</sup> kiforralt desztillált vízben oldottunk (pH = 2,7), majd 0,1 N nátrium-hidroxiddal titráltuk, miközben a pH-változást Radelkis OP-205 üvegelektrodos pH-mérővel folyamatosan mértük. A savszám értékét a titrálási görbéből nyertük.

A kationcserélő kapacitás meghatározása céljából 1 %-os nátrium-humát vizes oldatát (pH = 7), ismert mennyiségű, fölös 0,1 M fémsó (perklorát vagy szulfát) oldattal hoztuk össze, majd a 6 órai, rázógéppel történő intenzív rázatás után a csapadékot centrifugálással elválasztottuk. A felülúszó oldatnak a pH-értékét minden esetben meghatároztuk (un. vég pH) és egy aliquot részletben a fémionok mennyiségét komplexometriásan meghatároztuk. A kapott csapadékot desztillált vízzel fémionmentesre mostuk, 105 — 110 °C-on kiszárítottuk. A csapadék lemért részletét Schulek-féle feltárással (1 cm<sup>3</sup> konc. kénsavval + 5 cm<sup>3</sup> 30 %-os hidrogén-hyperoxid elegyével) oldatba vittük, majd fémtartalmát ismét komplexometriásan határoztuk meg. Fém-fulvátok és magnézium-humátok esetén a meghatározást acetón-víz 3 : 2 arányú elegyében végeztünk, hogy a fém-fulvát, illetve a magnézium-humát csapadék kvantitatíven leváljon.

Kationcserélő kapacitás meghatározását állandó pH-értéken a következőképpen végeztük: 10 cm<sup>3</sup> 0,6 %-os huminsav-oldathoz (pH = 2,7) 10 cm<sup>3</sup> 1 M-os ecetsav-nátrium-acetát puffer oldatot adtunk. Ezután 100 cm<sup>3</sup> 0,1 M-os fém(II)-acetát vizes oldatához szintén 10 cm<sup>3</sup> 1 M-os ecetsav-acetát puffert adtunk, és ebbe az oldatba csepegtettük a puffertelt huminsav oldatot. A képződött csapadékot tartalmazó rendszert 1 M-os acetát-pufferral 100 cm<sup>3</sup>-re öntöttük fel. A csapadékkiválás teljessé tételére a rendszert egy éjszakán át állni hagytuk. A csapadékot centrifugálással elválasztottuk, majd fémionmentesre mostuk és 105 — 110 °C-on szárítottuk. A szárított csapadék egy részét (0,05 g) a Schulek-féle feltárásnak vetettük alá, majd a fémion és nátrium-ion tartalmat atomabszorpciós készülékkel határoztuk meg. A karboxilesoporthoz kapcsolódó hidrogén-ion koncentrációt a kalcium-acetátos módszerrel mértük.

Egymás melletti két kationra, a vasra és rézre vonatkozó ioncserélő kapacitás meghatározásánál a következőképpen jártunk el: 5 cm<sup>3</sup> 1 %-os vizes huminsav oldatát (pH = 4) fölös, de ismert mennyiségű (4 cm<sup>3</sup>) különböző arányú (1 : 1, 3 : 1 és 1 : 3) 0,1 M-os vas(II)-szulfát és réz(II)-szulfát vizes oldatának elegyébe csöpögtettük be. A rendszert egy éjszakán át állni hagytuk. Másnap a csapadékot Sartorius membrán szűrővel elválasztottuk az oldattól. A csapadékot 10 cm<sup>3</sup> desztillált vízzel háromszor átmostuk. Az oldatban maradt fémionok összességét komplexometriásan határoztuk meg. Ezután egy másik, egyébként azonos minta oldatában fölös konc. hidrogén-peroxid hozzáadásával a vas(II)-iont kvantitatíven vas(III)-ionná oxidáltuk, a fölös hidrogén-peroxidot egy percig tartó forralással elbontottuk, majd a vas(III)-iont kb. 2 g nátrium-fluorid hozzáadásával álcáztuk, és a fölös réz(II)-iont acetát puffer hozzáadásával (pH = 5) xilenol narancs indikátor alkalmazása mellett 0,02 M-os EDTA-val megtitráltuk. A fémmentesre mosott csapadékot 105 — 110 °C-on szárítottuk, mértük, majd a Schulek-féle feltárással oldatba vittük, végül a fémeket komplexometriásan meghatároztuk.

Anioncserélő kapacitás meghatározásánál 4,5 %-os nátrium-humát vizes oldatából (pH = 8) 0,1 N hidrogén-jodid vizes oldatával kicsaptuk a humin-

savakat, majd egy órai állás után a keletkezett csapadékot kicentrifugáltuk. A csapadékot desztillált vízzel kimostuk, majd centrifugálással ismét elkülönítettük. A műveletet háromszor megismételtük. A kapott csapadékot 10 cm<sup>3</sup> desztillált vízben szuszpendáltuk, és ehhez 2,5 cm<sup>3</sup> 3 %-os hidrogénperoxidot, 2 csepp 50 %-os kénsavat és 1 %-os ammonium-molibdát vizes oldatát adtuk, majd 2 cm<sup>3</sup> kloroformmal alaposan átráztuk. Keményítő vizes oldatával sem észleltünk jó d kiválást.

*Redoxipotenciál és redoxikapacitás meghatározásakor* 25 cm<sup>3</sup> 0,05 M hidrokinnont, illetve 0,1 g huminsavat 50 cm<sup>3</sup> desztillált vízben oldottunk (pH = 3), majd 0,1 N kálium-bikromát oldattal, mely kénsavra nézve 1 N volt, megtráztuk Radelkis OP-C-7112-D redoxelektrod segítségével.

0,1 g huminsavat acetát-pufferben (pH = 3) fölös, ismert mennyiségű 0,1 N kálium-bikromát vizes oldatával hoztuk össze, és egy éjszakán át állni hagytuk, majd a létrejött csapadékot leválasztottuk, centrifugáltuk, dekantáltuk, végül kimostuk. Az egyesített oldatokban a bikromát redukciója után még visszamaradt fölös bikromátot jodometriásan határoztuk meg.

*Stannometriás kinon meghatározás.* 10 cm<sup>3</sup>-es vastagfalú üvegampullában 0,1 g finoman porított huminsavhoz és bürettából hozzáértünk 7 cm<sup>3</sup> 0,2 N ón(II)-klorid oldatot (2,26 g SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O + 30 cm<sup>3</sup> cc. HCl mérőlombikban 100 cm<sup>3</sup>-re feltöltve és mindig frissen készítve). Az ampullát leforrasztása után 120 °C-ra beállított termosztátba tettük 4 óra hosszúig. Egyben vak mintát is készítettünk. Lehülés után az ampullákat felnyitva, tartalmukat papírszűrőn átszűrve és kb. 40 – 50 cm<sup>3</sup> vízzel kvantitatíven átmosva titráló lombikba szűrtük. Ha a mosás végén Cl<sup>-</sup> ionra negatív reakciót kaptunk, a szüredéket 0,1 N jód-oldattal keményítő indikálás mellett megtitráltuk.

### Vizsgálati eredmények és azok értékelése

Az acidi-alkalimetriás titrálási görbékből valamennyi huminsavféleségre viszonylag nagy totális savszám értékeket nyertünk, ami egyrészt ezen huminsavak sikláptőzeg eredetével, másrészt tiszta fémnyommentes állapotával magyarázható. A savszámmal jellemzett protonmegkötő-képességet a neutralizációhoz szükséges milliekvivalens alkálilhidroxid/1 g adja meg. Bárium-hidroxiddal vagy kalcium-hidroxiddal, valamint kalcium-acetáttal és bárium-acetáttal nyert eredmények nem megbízhatóak, mivel nem vezetnek egyértelmű végeredményekhez, pl. HU<sup>-</sup> Ca<sup>2+</sup> HU<sup>-</sup> mellett HU<sup>-</sup> Ca<sup>2+</sup> Ac<sup>-</sup> illetve HU<sup>-</sup> Ca<sup>2+</sup> OH<sup>-</sup> is keletkezik [20].

A kationcserélő kapacitás értékek, melyeket változó pH mellett (pH = 7 és az 1. táblázatban megadott vég pH értékek között) kaptunk, az 1. táblázatban megadott vég pH értékek között) kaptunk, az 1. táblázatban láthatók. Az alkáli-fémionok kivételével a két- és többértékű fémionokra vonatkozó ioncserélő kapacitás értékek egyik esetben sem érik el a totális savi kapacitás értékét. A kapacitás függ a kationtól, a pH-tól és az anion protonaktivitásától (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> < NO<sub>3</sub><sup>-</sup> < Cl<sup>-</sup> < SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> < HPO<sub>3</sub><sup>2-</sup> < CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> < OH<sup>-</sup>) is.

A pH, valamint az anionfüggés miatt a következő kísérletsorozatban nagy feleslegben alkalmazott nátrium-acetát-ecetsav puffer alkalmazásával állandó pH és nagy acetát anion koncentráció mellett határoztuk meg a kationcserélő kapacitást (2. táblázat). Amint a 2. táblázat adataiból látható, noha a kationtöltés növekedésével nő az ioncserélő kapacitás, de még a négy-

## 1. táblázat

## Proteohuminsav és hidrolizált huminsav kationcserélő kapacitásának értékei

(1) Fémion	(2) Huminsav féleség	(3) Anion	(4) Vég pH (Kiindulási pH = 7)	(5) Kapacitás mekv/g
H <sup>+</sup>	proteo	Cl <sup>-</sup>	2,7	6,0
	hidrolizált	Cl <sup>-</sup>	2,7	5,0
Cu <sup>2+</sup>	proteo	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,0	4,6
	hidrolizált	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,0	4,0
Cr <sup>3+</sup>	proteo	Cl <sup>-</sup>	3,5	0
	hidrolizált	Cl <sup>-</sup>	3,5	0
Fe <sup>2+</sup>	proteo	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,2	4,23
	hidrolizált	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,2	4,2
VO <sup>2+</sup>	proteo	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,55	3,4
	hidrolizált	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,55	3,3
Mn <sup>2+</sup>	proteo	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,15	3,42
Zn <sup>2+</sup>	proteo	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,3	2,4
		Ac <sup>-</sup>		2,95
Co <sup>2+</sup>	proteo	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,75	2,31
Ca <sup>2+</sup>	proteo	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4,35	2,4

értékű tórium-ion esetében sem éri el a totális savszámot. A króm(III)-aquoion csak nyomokban köt be a huminsavakba (lásd 1. táblázat, valamint az EPR méréseinket [18]), aminek reakciókinetikai okával, a króm(III)-hexa-aquoion renyheségével az első dolgozatunkban [17] részletesen foglalkoztunk. A 2. táblázatban látható, a króm(III)-ionra vonatkozó nagy kapacitási értékeket csak úgy értük el, hogy a króm(III)-iont savas közegben a bikromátionból hidrazinos redukcióval állítottuk elő, és az „in statu nascendi” képződő koordinatíven nem teljesen telített króm(III)-ion már töltésének megfelelő mértékben kötött be a huminsavakba (lásd 2. táblázat). Hasonló nagymértékű az alumínium(III)-ion bekötése is. A kétértékű ionok közül, amint várható, előbb az erősen komplexképző 3d-átmeneti fémionok következnek, mint a réz(II)- és nikkel(II)-ion, majd a többi 3d-ion, végül az alkáliföld-fémionok.

Elméleti és talajtani szempontból is fontos, hogy a *magnézium-ionra* vonatkoztatott kapacitásértékek mindig nagyobbak, mint a kalcium-ionra vonatkoztatottak. Ennek a ténynek egy kolloidkémiai és egy szerkezeti oka is van. Amint a kalcium- és magnézium-ionok koncentrációjának a huminsavak molekulásúlyára gyakorolt hatásának vizsgálatánál láttuk [29] a kalcium-ion koncentrációjának növekedésével — legalábbis az általunk mért határokon belül — *lineárisan* nő a huminsavak molekulásúlya is. A jelentős mértékű aggregáció még a csapadékképződés előtt, ha kismértékben is, de megnehezíti a funkciós csoportok hozzáférhetőségét, kalciumionokkal történő további telítését. Hasonló jelenségre, pl. hogy a kalcium-ionok a biopolimer-polielektroliteket, mint a poliuronsavakat: pektinsavakat, algin-savakat (savszám: 5,67 mekv/g) kicsapja ugyan, de sohasem lehet a funkciós csoportok kb. 80 %-nál többet megkötni, már KATCHALSKY is rámutatott [8, 9]. Újabb vizsgálataink kisebb molekulásúlyú, dekagalakturonátok esetén is megerősítették ezt. Az ionerősség növekedtével a vízben oldhatat-

2. táblázat

## A különböző humuszanyagok kationcserélő kapacitásértékei

(1) Kation	(2) Anion	pH	(3) Ioncserélő kapacitás, mekv/g					
			(4) Fulvósav	(5) Himato- melánsav	(6) Barna huminsavak			
					Proteo	Hidrolizált	Piro	Piroammon
H <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>		8,0	9,0	6,0	5,0	7,5	6,5
Th <sup>4+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,5	7,25	7,3	4,2	3,8	6,5	5,9
Cr <sup>3+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3,0	7,5	8,9	5,0	4,9	5,2	6,4
Al <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	4,5	5,2	7,9	4,9	3,8	4,3	3,9
Cu <sup>2+</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4	5,7	4,8	4,7	4,2	4,3	3,4
Ni <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	6	5,8	5,2	4,8	3,4	3,2	4,1
Fe <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3	5,1	6,3	4,3	4,2	4,2	4,0
Mn <sup>2+</sup>	Ac <sup>-</sup>	6	4,3	5,6	4,0	3,9	3,5	2,3
Zn <sup>2+</sup>	Ac <sup>-</sup>	6,5	4,1	5,5	3,0	2,9	3,9	3,1
VO <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	3	3,4	5,1	3,4	3,3	2,3	1,4
Co <sup>2+</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	6	3,7	5,1	2,4	2,3	3,8	2,3
Mg <sup>2+</sup>	Ac <sup>-</sup>	6	4,9	6,5	4,0	3,4	4,6	2,9
Ca <sup>2+</sup>	Ac <sup>-</sup>	7	4,4	5,2	2,5	2,3	3,5	2,1

lan fémhumát, illetve fém-poliuronát aggregátumok csapadék formájában kiesnek az oldatból még mielőtt minden funkciós csoportjuk valamelyik két- vagy többértékű fémion első koordinációs szférájába került volna. Ezenkívül figyelembe kell venni, hogy a huminsav ligandumok végső bekötése általában a fémionok első koordinációs szférájában történik [18], várható, hogy a kisebb méretű magnézium-ion (0,065 nm) a mellékionokkal, adott esetben az acetát-puffer rendszer nátrium-ionjaival történő kompetíció közben valamivel erősebben fog bekötni, mint a nagyobb méretű kalcium-ion (0,099 nm). Poliuronátok esetében azonban fordított a sorrend (Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup>), mivel ezek gél állapotban külszféras komplexet ([Ca(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> > [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> képeznek!

3. táblázat

## Pirohumát réz és cink ioncserélő kapacitásának értékei a pH és a nátrium-ion koncentráció függvényében

(1) Fém-humát	pH	(2)	(3)		(4)
		Zn <sup>2+</sup> -, ill. Cu <sup>2+</sup> -ion	Na <sup>+</sup> - és H <sup>+</sup> -ion		Összkapacitás
mekv/g					
Zn-Hu	3	1,677	0,37	5,5	7,547
Zn-Hu	4	1,912	1,77	3,82	7,502
Zn-Hu	5	1,331	5,33	0,8	7,461
Zn-Hu	6	1,01	5,82	0,7	7,53
Cu-Hu	3	2,289	0,52	4,7	7,509
Cu-Hu	4	2,188	2,77	2,6	7,558
Cu-Hu	5	1,248	4,38	1,9	7,528
Cu-Hu	6	1,13	6,13	0,0	7,43



A mellékion (a nátrium-ion) és a hidrogén-ion kompetícióját az erősen komplexképző réz(II)-ion és a cink(II)-ionok esetében fölös acetát-pufferrel biztosított állandó pH (3, 4, 5 és 6) jelenlétében mutatják a 3. táblázat adatai. Látható, hogy a pH növelésével csökken a hidrogén-ion és jelentősen növekszik a nátrium-ion tartalom. A mellékion, a nátrium-ion mennyisége oly mértékben nőhet, hogy a réz(II)-ion kapacitása *csökken a pH-val*, míg a cink(II)-ioné pH = 4-nél *maximumot* mutat, majd innen csökken. Végeredményben tiszta mellékionmentes fémhumátot csak az első dolgozatunkban említett [17] ioncserélő gyantás [3] módszerrel lehet nyerni.

Egymás melletti fémkapacitás meghatározására a réz(II)- és vas(II)-ionokat használtuk (lásd 4. táblázat). Látható, hogy a fémmegekötés nem

4. táblázat

Vas(II)- és réz(II)-ionokra vonatkozó piroammon barna huminsav-kapacitás egymásmelletti meghatározása

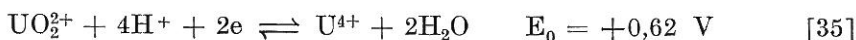
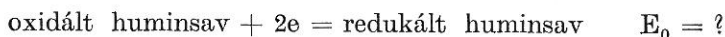
(1) Fe/Cu arány	(2) Kapacitás, me/g (oldatból)			(3) Fém tartalom, % (csapadékból)		
	Összes	Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Összes	Fe	Cu
1 : 1	3,19	0,75	2,4	7,85	1,65	6,2
3 : 1	2,79	1,45	1,34	6,63	2,23	3,4
1 : 3	2,9	0,54	2,36	7,2	1,2	6,0

csak az alkalmazott koncentrációviszonyok által megszabott, hanem az egyes ionaffinitásoknak is jelentős a szerepe.

*Anioncserélő kapacitás meghatározásunk* 0,1 N hidrogén-jodid vizes oldatával *negatív* eredményhez vezetett. Összhangban ezzel SZALAY és SZILÁGYI 1961-ben közölték, hogy a keceli-tőzegeből benzol-alkoholos tisztítással, majd sósavas kezeléssel nyert „tőzegpreparátumuk” nem adszorbeált <sup>131</sup>I izotóppal jelzett kálium-jodid vizes oldatából jodid-iont. Előző dolgozatunkban [15] említettük LINDQVIST és munkatársai [22] <sup>35</sup>Cl NQR méréseit, mely szerint nincs klorid-ion kötődés a huminsav molekulához.

*Redoxi-potenciál és kapacitás vizsgálataink.* A huminsavak kinontartalmának meghatározására kidolgozott analitikai módszerek [1] pl. az ón(II) oxidációja ón(IV)-gyé, kémiai bizonyíték pl. a szintelen vanadát-ion redukciója kék színű vanadil(II)-vé [36, 37] az rH értékek mérése a pH függvényében [6], ESR ill. EPR vizsgálatok [18], Mössbauer effektus mérése [16] egyértelműen mutattak a humuszanyagok Haworth-féle magjának szemichinon jellegére [30]. Elsőként WISSER kísérelte meg afrikai, trópusi eredetű mohaláp tőzegeből izolált huminsav normál redoxi-potenciáljának meghatározását [40]. Ezt a huminsavat kolloid palladium katalizátor jelenlétében hidrogénnel redukálta, majd a fölös redukálószerrel eltávolította, és nitrogén atmoszférában foszfát pufferben (pH = 7) kálium-ferricianiddal oxidálta. A különböző mélységekből nyert tőzegekből extrahált huminsavakra különböző normál redoxi-potenciál értékeket adott meg +0,32 V-tól +0,38 V-ig. SZILÁGYI MÁRIA viszont az előzőekben említett „tőzeg preparátumok” normál redoxi-potenciál értékét próbálta meghatározni a mért redoxi-poten-

ciálok pH függése alapján [38]. Az általa felállított összefüggések csak akkor eredményezik a tőzeg-víz heterogén rendszer normál redoxi-potenciálját, ha a szerző ismerte volna a „tőzeg preparátum” huminsavtartalmát és a huminsav oxidált és redukált alakjának koncentrációviszonyát! Jelen ismereteink alapján a különböző ismert normál redoxi-potenciálú rendszerekkel történő kölcsönhatás segítségével:



valószínű, hogy a barna huminsavak normál redoxi-potenciál értéke +0,6 V és +0,8 V között van. Ebben a tartományba esik számos szubsztituált benzo-kinon normál redoxi-potenciál értéke [6] és a hidrokinon és fenol, valamint formaldehid polikondenzációjából nyert Manecke-féle [23] redoxi-gyantáé ( $E_0 = +0,7 \text{ V}$  és redoxi kapacitása 4 mekv/g).

A redoxikapacitás értéke az ónkloridos analitikai meghatározásokból áll rendelkezésünkre [1]. Ezek összehasonlítva a redoxi-elektrodos titrálásokból és a mérésekből nyertekkel az 5. táblázatban láthatók. A huminsavak redoxititrálási görbéi hasonlóak, csak a nagyobb molsúly miatt kissé elmosódottabb lefutású görbét mutatnak, mint a hidrokinon-bikromát rendszeré, ami azt valószínűsíti, hogy itt is kételektronos brutto változás játszódik le. A redoxikapacitás értéke jelentős, majdnem eléri a Manecke-féle redoxigyantáét [23].

#### 5. táblázat

Fulvósavak és huminsavak redoxikapacitásának értékei (mekv/g)

(1) Minta	(2) Redoxi elektrodos meghatározás	(3) Analitikai meghatározás	
		Kromatometriás	Ónkloridos
Fulvósav	1,0	1,0	1,0
Piro-barnahuminsav	2,5	3,35–3,4	—
Piroammon-barnahuminsav	2,0	1,9–2,2	—
Proteo-barnahuminsav	—	—	1,94

Végül megemlítjük, hogy a SZALAY és SZILÁGYI-féle „tőzegpreparátumok” pl.  $\text{VO}_3^-$  ionnal szemben lényegesen kisebb, 0,02 mekv/g redoxikapacitást és 0,2 mekv/g ioncserelő kapacitást észleltek, ami elsősorban készítményük erősen szennyezett voltával értelmezhető [36].

Hálás köszönetet mondunk Dr. Végh Györgynek és Dr. Csucska Eleknek (Keszthely) a nyers tőzegminták rendelkezésre bocsátásáért, valamint Boromisszáné Dr. Varga Évának számos elemi analízis elvégzéséért.



## Összefoglalás

Különböző síkláptőzeg huminsav preparátumaink ioncserélő és redoxi-kapacitását határoztuk meg. A kationcserélő kapacitás nemcsak a humuszanyag minőségétől függött:

fulvósavak > himatomelánsav > barna huminsavak, hanem a kation töltésétől, polarizációs sajátosságától, de függ a jelenlevő *mellékionoktól* és a  $[H^+]$  ionkoncentrációtól is. Anioncserélő kapacitást nem észleltünk. Jelentős a humuszanyagok redoxikapacitása, mely a szemikinin típusú mag jelenlétének következménye. Mindezek egyértelműen bizonyítják, hogy a humuszanyagok és a fémionok kölcsönhatása nem csupán fizikai adszorpciós jelenség, hanem minden esetben jelentős mértékű ionos, illetve kelát típusú komplex *kémiai* kötással is számolnunk kell.

## Irodalom

- [1] BOROMISSZÁNÉ, VARGA, É.: A huminsav-analitika néhány problémája. Magy. Kém. Lapja. **27**. 445-455. 1972.
- [2] BUZÁGH, A.: Kolloidika. I. 402-409. Tankönyvkiadó. Budapest. 1951.
- [3] DESAI, M. V. M., MATHEW, E. & GANGULY, A. K.: Differential interaction of marine humic and fulvic acids with alkaline earth and rare earth elements. Curr. Sci. **39**. 429-433. 1970.
- [4] VAN DIJK, H.: Cation binding of humic acids. Geoderma. **5**. 53-67. 1971.
- [5] DROZDOVA, T. V.: Znacsenie guminovüh kiszlot v koncentracii redkih elementov v pocsvah. Pocsvovedenie. (10) 60-64. 1968.
- [6] FLAIG, W. et al.: Einfluss von Substituenten auf das Redoxpotential substituierter Benzochinone-(1.4). Liebigs Ann. Chem. **719**. 96-111. 1968.
- [7] JOHNSON, S. O. & HNOJEWYJ, W. S.: Preparation and purification of humic acid and its conductivity as a function of alkaline-acidic neutralization in aqueous medium. Proc. North Dakota Acad. Sci. **20**. 180-187. 1966.
- [8] KATCHALSKY, A.: Polyelectrolytes and their biological interactions. In: Connective Tissue. Pergamon. London. 1964.
- [9] KATCHALSKY, A. et al.: Counter-ion fixation in alginates. J. Chem. Soc. 5198-5204. 1961.
- [10] KOSHY, E., DESAI, M. V. M. & GANGULY, A. K.: Studies on organometallic interactions in the marine environment. Part 1. Interaction of some metallic ions with dissolved organic substances in sea-water. Curr. Sci. **38**. 555-558. 1969.
- [11] KOSHY, E., DESAI, M. V. M. & GANGULY, A. K.: Studies on organometallic interactions in the marine environment. Part 2. Interaction of metallic ions with humic acid from a marine sediment. Curr. Sci. **38**. 582-586. 1969.
- [12] KLEIST, H.: Untersuchungen über den Ladungszustand einiger Metallionen in Gegenwart von Huminsäuren. Acta Biol. Med. Germ. **11**. 156-163. 1963.
- [13] KLEIST, H.: Radiochromatografische Untersuchungen an Fulvosäuren. Acta Biol. Med. Germ. **13**. 949-951. 1964.
- [14] KLÖCKING, R., KLEIST, H. & MÜCKE, D.: Autoradiographischer Nachweis von Huminsäuren mit  $^{59}Fe$ . Experientia. **23**. 519. 1967.
- [15] LAKATOS, B. & MEISEL, J.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. V. Humuszanyagok proton mágneses rezonancia vizsgálata. Agrokémia és Talajtan. **26**. 113-122. 1977.
- [16] LAKATOS, B., KORECZ, L. & MEISEL, J.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. VI. Tőzgehumuszanyagok és poliuronsavak fém komplexeinek összehasonlító szerkezetvizsgálata mag- $\gamma$ -rezonancia spektroszkópia, Mössbauer effektus segítségével. Agrokémia és Talajtan. **26**. 257-268. 1977.
- [17] LAKATOS, B., MEISEL, J. & MÁDY, Gy.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. I. Kísérletek nagytisztaságú tőzeg humuszanyagok és fémkomplexeik előállítására. Agrokémia és Talajtan. **23**. 505-522. 1974.

- [18] LAKATOS, B., TIBAI, T. & MEISEL, J.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. IV. Humuszanyagok és fémkomplexeik elektron paramágneses rezonancia vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan.* **25.** 305–326. 1976.
- [19] LAKATOS, B., TIBAI, T. & MEISEL, J.: Comparative studies on EPR spectra of transition metal complexes of pectates and alginates. V. Intern. Peat Congr. Poznan. 1976.
- [20] LAWSON, G. J. & BAILEY, N. T.: Chemical constitution of coal X. The acid equivalents of some humic acids. *Fuel.* **44.** 63–70. 1965.
- [21] LINDMAN, B. & LINDQVIST, I.: Nuclear quadrupole relaxation of  $^{85}\text{Rb}$  in an aqueous solution of a humic acid. *Acta Chem. Scand.* **23.** 2215–2216. 1969.
- [22] LINDQVIST, I. & LINDMAN, B.: Quadrupole relaxation studies of humic acids. *Acta Chem. Scand.* **24.** 1097–1098. 1969.
- [23] MANECKE, G.: Entfernung von Sauerstoff aus Lösungen mit Hilfe von Redoxharzen (Elektronenaustauschern). *Angew. Chem.* **67.** 613–615. 1955.
- [24] MORTENSEN, J. L.: Complexing of metals by soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **27.** 179–186. 1963.
- [25] MÜCKE, D. & KLEIST, H.: Papierelektrophoretische Untersuchungen an Huminsäure-Metallverbindungen. *Albrecht-Thaer-Archiv.* **9.** 327–336. 1965.
- [26] ONG, H. L. & BISQUE, R. E.: Coagulation of humic colloids by metal ions. *Soil Sci.* **106.** 219–224. 1967.
- [27] POMMER, A. M. & BREGER, I. A.: Equivalent weight of humic acid from peat. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **20.** 45–50. 1960.
- [28] POMMER, A. M. & BREGER, I. A.: Potentiometric titration and equivalent weight of humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **20.** 30–44. 1960.
- [29] SIPOS, S. et al.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. II. Humuszanyagok és fémekkel alkotott rendszereik fizikai tulajdonságai. *Agrokémia és Talajtan.* **23.** 313–334. 1974.
- [30] SCHNITZER, M. & KHAN, S. U.: Humic substances in the environment. Dekker. New York. 1972.
- [31] STEFANOVITS, P.: Talajtan. *Mezőgazd. Kiadó.* Budapest. 1976.
- [32] SZABÓ, I.: Kationok adszorpciója humusz preparátumon. *MTA Mat.-Fiz. Tud. Oszt. Közlem.* **8.** 393–402. 1958.
- [33] SZALAY, S.: Vizsgálatok tőzeges talajokon termelt növények jellegzetes mikroelem éhezési jelenségeiről. *MTA Agrártud. Oszt. Felolvasó Ülésén elhangzott előadás.* Budapest. 1974. november 13.
- [34] SZALAY, S. & ALMÁSSY, GY.: Analitikai vizsgálatok hazai kősenek urántartalmára vonatkozólag. *MTA Kém. Tud. Oszt. Közlem.* **8.** 33–38. 1956.
- [35] SZALAY, S. & SZILÁGYI, M.: Vizsgálatok egyes uránhasadási termékek adszorpciójára humusz preparátumon. *MTA Mat.-Fiz. Tud. Oszt. Közlem.* **11.** 47–55. 1961.
- [36] SZALAY, S. & SZILÁGYI, M.: The association of vanadium with humic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **31.** 1–6. 1967.
- [37] SZILÁGYI, M.: A tőzeghuminsavak redukáló sajátságának vizsgálata és jelentősége változó vegyértékű nyomelemek természetes dúsulásában. Kandidátusi disszertáció. Debrecen. 1970.
- [38] SZILÁGYI, M.: Tőzeg-víz heterogén rendszer redoxi tulajdonságai és normálpotenciáljának meghatározása. *Magy. Kém. Folyóirat.* **77.** 172–175. 1971.
- [39] VINKLER, P., LAKATOS, B. & MEISEL, J.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. III. Humuszanyagok és fém-komplexeik infravörös abszorpciós spektroszkópiai vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan.* **24.** 121–139. 1975.
- [40] VISSER, S. A.: Oxidation-reduction potentials and capillar activities of humic acids. *Nature.* **204.** 581–582. 1974.
- [41] WILDENHAIN, W.: Chemie der Fulvo- und Huminsäuren. Freiburg. Forschungsh. A **447.** 1–73. Dtsch. Verl. Grundstoffind. Leipzig. 1969.

*Érkezett: 1976. szeptember 6.*

## Biopolymer-Metal Complex Systems VII. Ion Exchange and Redox Capacity of Peat Humic Substances

T. MEISEL, B. LAKATOS and G. MÁDY

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

### Summary

The ion exchange and redox capacity values of different lowland peat humic acids have been determined. The cation exchange capacity was found to be dependent both on the degree of polymerization of humic substances and the charge and polarization properties of the cations, as well as on the concentration of side-ions and hydrogen ions. No anion exchange capacity could be observed. The redox capacity of humic substances was found to be high, due to the presence of a semi-quinone type nucleus. Above observations verify that interaction between humic substances and metal ions is not only a phenomenon of physical adsorption but, in all cases, chemical bonds of ionic or chelate type must also be taken into consideration.

*Table 1.* Values of the cation exchange capacity of proteohumic acid and hydrolysed humic acid. (1) Metalion. (2) Kind of humic acid. (3) Anion. (4) pH at the end (pH at the beginning = 7). (5) Capacity.

*Table 2.* Values of the cation exchange capacity of different humic substances. (1) Cation. (2) Anion. (3) Ion exchange capacity (me/g). (4) Fulvic acid. (5) Hymatomelic acid. (6) Brown humic acids.

*Table 3.* Values of the Cu- and Zn-ion exchange capacity of pyrohumate as a function of the pH and the Na-ion concentration. (1) Metal humate. (2) Zn<sup>2+</sup>- and Cu<sup>2+</sup>-ions, resp. (3) Na<sup>+</sup>- and H<sup>+</sup>-ions (me/g). (4) Total capacity.

*Table 4.* Parallel determination of pyroammon brown humic acid capacity concerning Fe(II)- and Cu(II)-Ions. (1) Proportion of Fe/Cu. (2) Capacity, me/g (in the solution). (3) Metal content, % (in the precipitate).

*Table 5.* Values of the redox capacity of fulvic and humic acids, me/g. (1) Sample. (2) Determination by redox electrodes. (3) Analytical determinations: chromatometric and by stannic chloride.

## Biopolymer-Metall Komplexsysteme VII. Ionenaustausch- und Redoxkapazität von Torf-Humus Substanzen

T. MEISEL, B. LAKATOS und GY. MÁDY

Zentral-Forschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

### Zusammenfassung

Es wurden die Ionenaustausch- und Redoxkapazitätswerte von verschiedenen tiefländischen Torf-Huminsäuren bestimmt. Es wurde festgestellt, dass die Kationenaustauschkapazität sowohl vom Grad der Polymerisation der Huminsubstanzen, und von der Ladung und den Polarisierungseigenschaften der Kationen, als auch von der Konzentration der Neben- und Wasserstoffionen abhängt. Eine Anionenaustauschfähigkeit konnte nicht beobachtet werden. Die Redoxkapazität der Huminsubstanzen ist hoch, was auf die Gegenwart eines Kerns vom semi-chinon Typus hinweist. Obige Beobachtungen bezeugen, dass die Wechselwirkung zwischen Huminsubstanzen und Metallionen nicht nur ein Phänomen physischer Adsorption ist, sondern, dass in allen Fällen chemische Verbindungen von ionischem oder Chelat-Typus in Betracht gezogen werden müssen.

*Tab. 1.* Werte der Kationenaustauschkapazität von Proteohuminsäure und hydrolisierter Huminsäure. (1) Metallion. (2) Art der Huminsäure. (3) Anion. (4) End-pH (Ausgangs-pH = 7). (5) Kapazität (mval/g).

*Tab. 2.* Kationenaustauschkapazitätswerte verschiedener Huminstoffe. (1) Kation. (2) Anion. (3) Ionenaustauschkapazität (mval/g). (4) Fulvosäure. (5) Hymatomelansäure. (6) Braune Huminsäuren.

*Tab. 3.* Kupfer- und Zinkionenaustauschkapazitätswerte von Pyrohumat in der Funktion des pH-Wertes und der Na-Ionenkonzentration. (1) Metallhumat. (2)  $Zn^{2+}$ -, bzw.  $Cu^{2+}$ -Ionen. (3)  $Na^{+}$ - und  $H^{+}$ -Ionen (mval/g). (4) Gesamte Kapazität.

*Tab. 4.* Parallele Bestimmung der Kapazität der Pyroammon braunen Huminsäure bezüglich Fe(II)- und Cu(II)-Ionen. (1) Fe/Cu-Verhältnis. (2) Kapazität mval/g, aus der Lösung. (3) Metallgehalt % (aus dem Niederschlag).

*Tab. 5.* Redoxkapazitätswerte der Fulvo- und Huminsäuren (mval/g). (1) Zeichen der Probe. (2) Bestimmung mit Redox-Elektroden. (3) Analytische Bestimmungen: chromatometrisch und mit Zinnchlorid.

### Система комплексов металлических биополимеров. VII. Изучение ионообменной и окислительно-восстановительной ёмкости гумусовых веществ, выделенных из торфа

Т. МЕЙЗЕЛ, Б. ЛАКАТОШ и ДЬ. МАДИ

Центральный научно-исследовательский институт химии ВАН, Будапешт

#### Резюме

Определил ионообменную и окислительно-восстановительную ёмкость препаратов гуминовых кислот, выделенных из различных низинных торфов. Катионообменная ёмкость зависит не только от качества гумусовых веществ (фульвокислоты, гиматомелановая кислота, бурые гуминовые кислоты), а и от валентности катионов, поляризационных свойств, а также от наличия побочных ионов и от концентрации ионов  $H^{+}$ . Не отметили ёмкости обмена анионов. Весьма значительной была окислительно-восстановительная ёмкость гумусовых веществ в результате наличия ядра типа семихинона. Все это подтверждает, что взаимодействие между гумусовыми веществами и металлическими ионами является не только физической адсорбцией, а во всех случаях необходимо считаться с довольно значительной ионной или хелатного типа комплексной химической связью.

*Табл. 1.* Величины ёмкости катионного обмена протеогуминовой и гидролизованной гуминовой кислоты. (1) Металлический ион. (2) Разновидность гуминовой кислоты. (3) Анион. (4) Конечный pH исходный pH = 7 (5) Ёмкость (мэ/г).

*Табл. 2.* Величины катионообменной ёмкости различных гумусовых веществ. (1) Катион. (2) Анион. (3) Ионообменная ёмкость (мэ/г). (4) Фульвокислота. (5) Гиматомелановая кислота. (6) Бурые гуминовые кислоты.

*Табл. 3.* Величины ёмкости ионного поглощения пирогумата меди и цинка в зависимости от величины pH и концентрации ионов натрия. (1) Металлический гумат. (2) Ионы цинка или меди. (3) Ионы натрия и  $H^{+}$  (мэ/г). (4) Общая ёмкость поглощения.

*Табл. 4.* Одновременное определение ёмкости поглощения пироаммон бурой гуминовой кислоты в отношении ионов железа (II) и меди(II). (1) Соотношение железа и меди. (2) Ёмкость мэ/г (из раствора). (3) Содержание металлов в % (из осадков).

*Табл. 5.* Величины окислительно-восстановительной ёмкости фульвокислот и гуминовых кислот (мэ/г). (1) Образец. (2) Определение окислительно-восстановительного потенциала с помощью электродов. (3) Аналитическое определение: хроматометрическое и хлорным оловом.