

**Az ukrán barnaszénből és tőzegekből
nyert huminsavak és a kétértékű 3d-átmeneti
fémionok komplexeinek fizikai-kémiai
vizsgálata**

F. D. OVCSARENKO és SZ. A. GORDIENKO

*Ukrán Tudományos Akadémia Szerves és Szervetlenkémiai
Kutató Intézete, Kiev*

A huminsavak és átmeneti fémionok komplexképzése mind geokémiai, mind talajtani problémák megoldása szempontjából érdeklődésre tart számot. Számos fontos kérdés kutatását, a talajok ioncseréjét, szerves anyagok szerepét a növény táplálkozásában, az elemek kötődését és vándorlását össze kell kapcsolni a növényi kövületek szerves vegyületei és az átmeneti fémionok közötti kölcsönhatás mélyebb vizsgálatával. Várható, hogy a huminsavak, amelyek a molekula periferikus részében karboxil- és hidroxil-csoportot és nitrogént tartalmaznak, képesek a fémionokkal kelát-típusú komplex vegyületeket képezni. A komplexképződés bizonyítékául szolgálhatnak pl.: a kapott vegyületek kémiai tulajdonságainak megváltozása, az elnyelési színeképek, a rendszer elektromos vezetőképessége, az oldhatóság, a pH és a redox potenciál értékei. Mindezek miatt szükségesnek láttuk a fiziko-kémiai vizsgálatok alkalmazását a huminsavak komplexképzésének tanulmányozására [1, 2, 3, 4, 5].

Az elektron-paramágneses rezonancia módszerrel végzett vizsgálatok alapján a huminsavak EPR spektrumaiban szabad gyök jelét állapítottuk meg (g -faktor ~ 2). Ezzel értelmezhető a huminsavak gyökös reakcióképessége.

A huminsavak és hidrolizátumai, valamint réz-ninhidrin komplex közötti kölcsönhatás vizsgálata jellegzetes, ninhidrin-pozitív reakciót adott. Ez arról tanúskodik, hogy a huminsav molekula komplexképzésben szerepet játszó nitrogént tartalmaz.

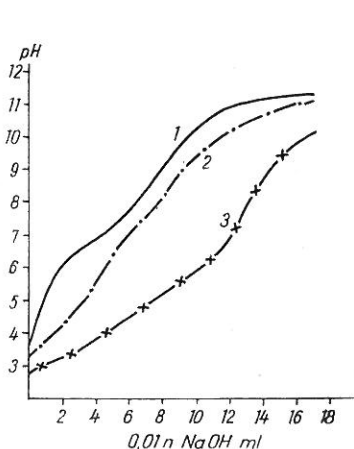
A barnaszénből és tőzegekből nyert huminsavak valamint a 3d-átmeneti fémionok különböző koncentrációjú vizes oldatainak komplexképző hajlamát potenciometrikus titrálással, polarográfiai, valamint spektrofotometrikus módszerekkel vizsgáltuk. Barnaszénből a huminsavak kivonását, a Soxlett készülékben alkohol-benzol keverékkel történő elmaradhatatlan bitumen mentesítés után nátriumpirofoszfáttal végeztük.

Megállapítást nyert, hogy az ukrán barnaszén és tőzegek jelentős mennyiségű mikroelemet, mangánt, cinket, kobaltot és rezet tartalmaznak. A huminsavak hamujában található a mikroelemek legnagyobb része: a barnaszénből nyert huminsavakban 0.264–0.845 cink, 0.141–1.00 réz, tőzeg esetén pedig 2.245 cink, 0.877 réz (mg/g hamu). A huminsavak réz(II)- és cink(II)-komplexeinek savakkal történő kezelése azt mutatta, hogy e fémionok és a huminsavak komplexeinek stabilitása (és a kötésmódja is) külön-

böző, amint ezt a potenciometrikus módszerrel végzett vizsgálataink bizonyították.

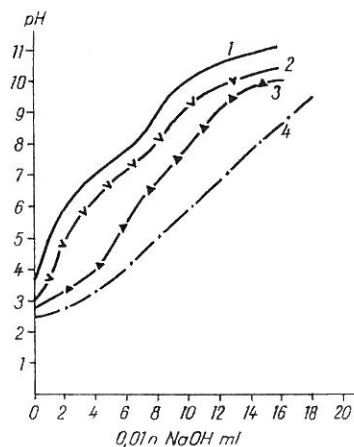
Huminsavak és a fém sóoldatának összeöntésekor H^+ -ionok szabadulnak fel és ennek megfelelően csökken a pH. A potenciometrikus titrálás egyik változatában — a huminsavoldat fémsók jelenlétében lúggal történő titrálásakor — közvetlenül mértük a pH-t. Így a titrálás nem állandó pH-érték mellett történik, ami abban az esetben engedhető meg, ha a komplexképződés szélesebb pH-intervallumban megy végbe. A huminsavak közvetlen titrálása fémek sóival nem adott értékelhető eredményt, éppen ezért titráltunk lúggal különböző mennyiségű fémsók jelenlétében.

A huminsavak potenciometrikus titrálását 0.01 N NaOH-dal mikrobürettából (0.01 ml), szobahőmérsékleten végeztük. Réz(II)-, vas(II)-, cink(II)- és mangán(II)-ionok jelenlétében titráltunk. A kétértékű 3 d-átmeneti fémionokkal alkotott huminsavkomplexek potenciometrikus titrálás-görbéjének analízise arra mutat, hogy ezek többértékű gyenge savak titrálás-görbéire jellemzők. Jól látható ez az 1., 2., és 3. ábra titrálási és ezek differenciálgörbéin. A barnaszének és a tőzegek huminsavai nagy mértékben eltérő disszociációs állandójú karboxilcsoportokkal rendelkeznek.



1. ábra

Jurkovi barnaszén huminsavának potenciometrikus titrálási görbéi. 1. Huminsav. 2. Ua. + $MnSO_4$. 3. Ua. + $CuCl_2$



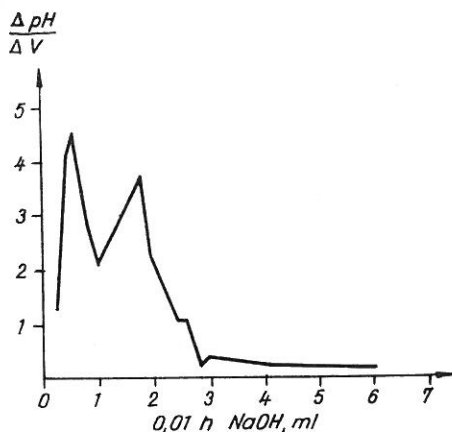
2. ábra

Korosztüsevi barnaszén huminsavának titrálási görbéi. 1. Huminsav. 2. Ua. + $MnSO_4$. 3. Ua. + $CuCl_2$. 4. Ua. + $ZnSO_4$

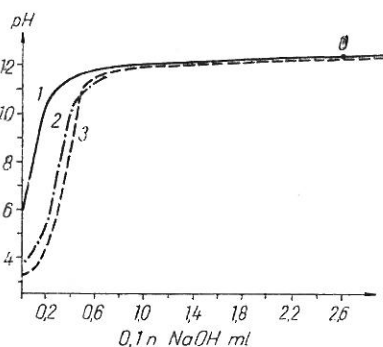
Huminsavak és fulvosavak fémionok jelenlétében történő együttes potenciometrikus titrálása megváltoztatja a titrálási görbe menetét: a pH-értékek általában kisebbek lesznek, mint a savak fémion hozzáadása nélkül mért titrálási görbéinél. Ennek magyarázata az, hogy a szerves molekulák fémionokkal úgy képeznek komplexeket, hogy a molekula egy, vagy több savi hidrogénje fémionra cserélődik ki, és ezért a komplexképződés mindig pH-csökkenéssel jár. A pH-csökkenésének mértéke megfelel a képződő komplex stabilitásának (4. és 5. ábra).

A komplexképződés optimális feltételeinek megállapítására a huminsavat különböző mennyiségű fémion jelenlétében titráltuk. Egyféle fémion

esetén a görbéknek egy olyan csoportját kaptuk, amelyekben a hozzáadott fémion mennyiségének növelésével a titrálás görbéje a pH élesebb csökkenését mutatja, ami a sav protonjainak teljesebb kicserélődését bizonyította. Ha a savakat a fémionok oldatával optimális arányban elegyítjük, a titrálási görbékben nem figyelhetünk meg bázisos sók képződését valószínűsítő törési pontokat (pl. a réznél $pH = 5.8$ mellett stb.). Éppen ez a körülmény utal arra, hogy

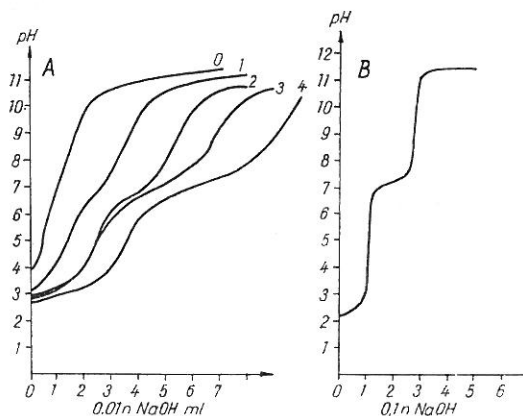


3. ábra
Zanglajszi tőzegből nyert fulvosav differenciális titrálási görbéje



4. ábra
Turinszki tőzeg fulvosavának potenciométrikus titrálása lúggal (0,1 n NaOH, ml). 1. Fulvosav + H_2O , 2. Ua. + $ZnSO_4$, 3. Ua. + $FeSO_4$

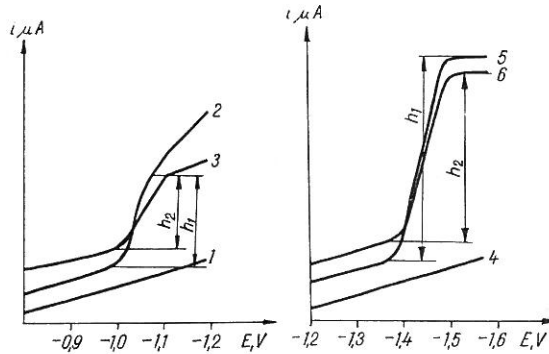
a fémionok komplex kötésbe lépnek. Ezáltal tehát kis mennyiségű fémionok jelenlétében bázisos sóknak képződése visszaszorított. A képződött komplexek stabilitási sorrendje: $Fe(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II)$.



5. ábra
A) Zanglaji tőzeg fulvosavának titrálási görbéje különböző mennyiségű Zn^{2+} jelenlétében. 0. Fulvosav. 1. Ua. + 1 ml 0,01 M $ZnSO_4$. 2. Ua. + 1,5 ml 0,01 M $ZnSO_4$. 3. Ua. + 2 ml 0,01 M $ZnSO_4$. 4. Ua. + 4 ml 0,01 M $ZnSO_4$. B) 0,01 M $ZnSO_4$ titrálási görbéje.

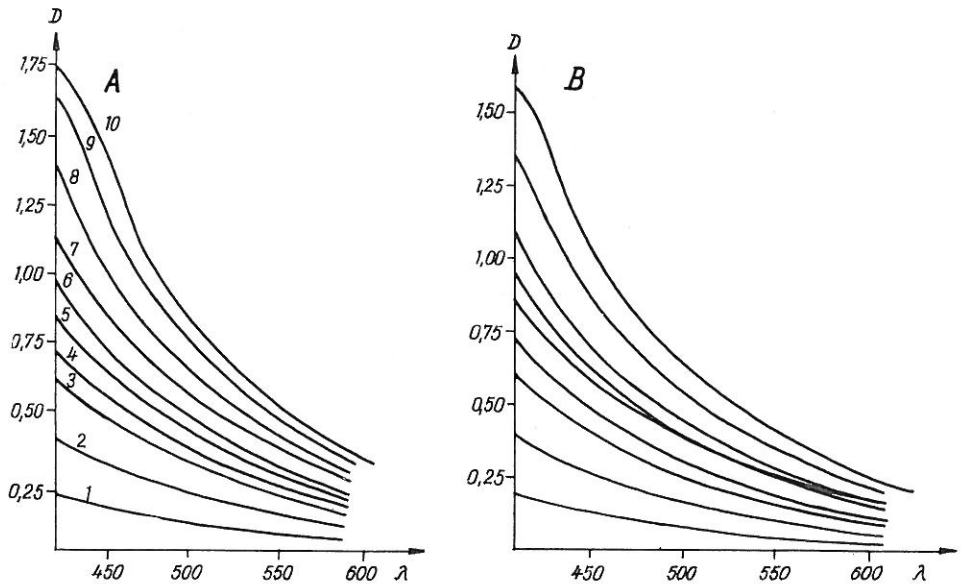
A huminsavak és az egyes kétértékű 3d-átmeneti fémionok kölcsönhatását polarográfiás módszerrel is tanulmányoztuk. Ekkor a ligandum hozzáadásának a polarogramra történő hatását vizsgáltuk. Egyes ligandumok rendszerbe juttatása megváltoztatja a vizsgált fémion fellépcső potenciálját.

Vizsgáltuk a korosztisevi barnaszénből és a kodrjanszki tőzegekből nyert huminsavaknak réz(II)-, cink(II)- és vas(II)-polarogramjaira gyakorolt hatását. E fémionok fellépcső potenciáljának (i_d) csökkenése — amelyet



6. ábra

Különböző fémek polarogrammái a Korosztisevi barnaszénből és Kodrjanszki tőzegekből nyert huminsavak kölcsönhatásakor. 1. 5 ml n KCl. 2. 0,05 ml M $ZnCl_2$. 3. 0,05 ml M $ZnCl_2$ + 2 ml szénből nyert huminsav. 4. 10 ml n KCl alapoldat. 5. 0,4 ml 0,001 M $FeSO_4$. 6. 0,4 ml 0,001 M $FeSO_4$ + tőzegekből nyert huminsav.

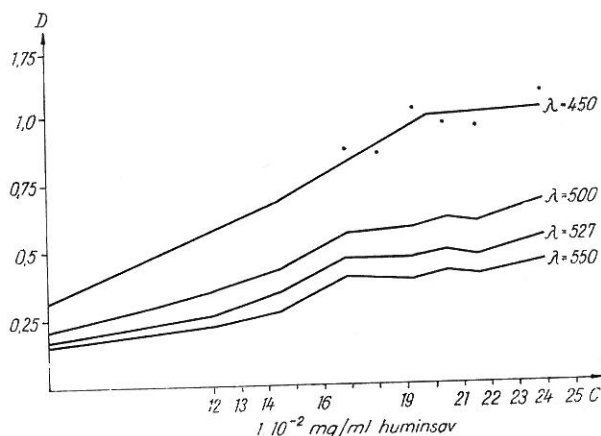


7. ábra

A) Jurkovi barnaszén huminsavának elnyelési spektruma. Küvetta $l = 10$. Az oldatok pH-ja 5,8—6,8. A huminsav koncentrációk alulról felfelé: 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14 és 15 ml. B) Ugyanaz + 3 ml 0,01 M $FeSO_4$

minden kísérletben megfigyelhettünk — arra utal, hogy ezek a fémionok huminsavakkal irreverzibilis reakcióba léptek (6. ábra). A féllépcső magasságának csökkenése hasonlított ahhoz, amit Cu(II) és glikokol kölcsönhatásakor tapasztaltunk. NaNO₃ alapoldat esetén a Cu(II) féllépcső potenciálja $E_{s/2} = 0,254$ V; barna szénből kapott huminsav hatására létrejött réz(II)-komplexé 0,246 V. Ily módon lehetséges a huminsav réz(II)-komplex vegyületének létrejötte 0,246 V-os féllépcső potenciállal.

A tőzeg-huminsavak átmeneti fémionokkal alkotott komplexeinek polarogramjai nagyobb reakcióképességről tanúskodnak, mint a barna szén esetén, mivel ha azonos térfogatú és töménységű huminsavat adunk 0,01 M-os fémoldathoz, a kation polarografikus hullámának értéke jobban csökken a tőzeg-huminsavaknál.



8. ábra

Az optikai sűrűség függése a huminsav töménységétől különböző hullámhosszakon.

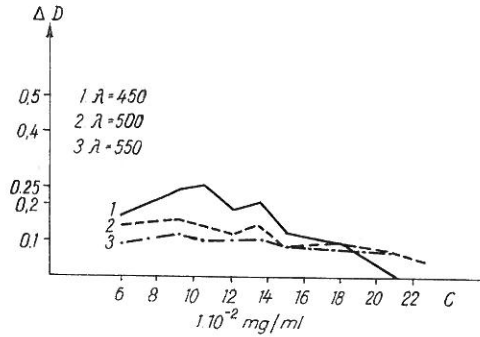
Ily módon polarografikus módszerrel megállapítást nyert a huminsavak és a különböző — a katódon nem redukálódó és redukálódó — fémionok közti komplexképződés.

A spektrofotometrikus vizsgálatokat a kétértékű 3 d-átmeneti fémionok és huminsavak vizes oldatával SzF-10 spektrofotométeren végeztük.

A komplexképződést az oldatok optikai sűrűségének mérésével a Lambert—Beer törvény alapján végeztük. Felvettük a huminsavak és a vizsgált fémsóoldatok huminsavakkal alkotott elegyeinek abszorpciós spektrumát a látható hullámhossz tartományában (7. ábra). A fémiont tartalmazó oldat optikai sűrűsége ligandum jelenlétében rendszerint nő, ha a komplexképződés lejátszódik. Komplexképződés esetén a fényabszorpciós spektrumban általában új sávok megjelenése lehetséges. Ebből következtethetünk arra, hogy képződnek-e komplexek vagy sem.

Spektrofotometrikusan olyan vizes oldatokat vizsgáltunk, amelyeknek a központi ion koncentrációja állandó volt, de változtattuk a huminsavakét. Minden oldatban biztosítottuk a pH és az ionerősség állandóságát. Az optikai sűrűségnek a ligandum koncentrációjától való függését állandó fémion mennyiség mellett a 8. ábra ábrázolja. Az ábrán megtört vonal látható, melynek töréspontja a ligandum és a fémion optimális koncentráció arányának felel

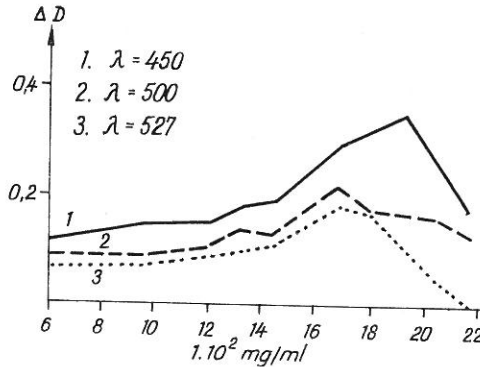
meg. A különböző hullámhosszúság mellett kapott diagramok ugyanolyan jellegűek. Ez arról tanúskodik, hogy a rendszerben eléggé stabilis komplexek képződhetnek. A 7/A., 7/B. és 8. ábrák adatai alapján felrajzolt differenciális görbék $\Delta D \rightarrow C$ segítségével megállapíthatjuk a huminsavak és a fémion arányát a komplexben, úgyszintén azon hullámhosszokat, amelyek alkalmazsak a komplexek felismerésére (9. és 10. ábra).



9. ábra

A Jurkovi szénből nyert huminsav és 3 ml 0,01 M FeCl_3 keveréke optikai sűrűségének differenciális görbéi.

Adatainkból megállapítható, hogy a huminsavak a fémionokkal vizes oldatokban képeznek komplexeket, melyek optikai tulajdonságaik alapján hasonló természetűek. Barnaszemek közül a jurkovi szénből nyert humin-



10. ábra

A Kodrjanszki tőzeg huminsav és 3 ml CuCl_2 keveréke optikai sűrűségének differenciális görbéi.

savak rendelkeznek a legnagyobb kelátképző hajlammal. Spektrofotometriku-
san megállapítást nyert ezek vas(II)- és réz(II)-komplexvegyületeinek léte-
zése $\lambda = 450 \text{ m}\mu$, a kodrjanszki huminsavban pedig $\lambda = 450, 500$ és $527 \text{ m}\mu$
hullámhosszú maximummal.

Összefoglalás

1. Spektrofotometrikus, polarografikus és potenciometrikus módszerekkel megállapítottuk a különféle tőzegekből és barnaszenekekből nyert huminsavak komplexképző hatását.

2. Vizes oldatokban különböző stabilitású komplexek képződnek. A kapott huminsav — fémion komplexek stabilitási sorrendje: $Fe > Cu > Zn > Mn$.

3. Spektrofotometrikusan optikai sűrűségük összehasonlítása alapján megállapítottuk néhány hasonló komplex létezését.

Irodalom

- [1] АГАПОВ, А. И.: Исследование комплексообразования Co^{2+} с органических кимических соединений в почвах. *Агрохимия*. (9) 88—94. 1966.
- [2] BECKWITH, R. S.: Metal complexes in soils. *Austr. J. Agric. Res.* **6**. 685—698. 1955.
- [3] KAWAGUCHI, A. A. & KYUMA, R.: On the complex formation between soil humus and polyvalent cations. *Soil & Plant Food*. **5**. 54—63. 1959.
- [4] MARTIN, A. E. & REEVE, R.: The extraction of organic matter from podzolic B horizons with organic reagents. *Chem. & Ind. March* 26. 356. 1955.
- [5] SZAVVIN, SZ. B. & PROPISZCOVA, R. F.: Изучение комплексообразования элементов с реagentами групп арсеназо. III. *Zsur. Anal. Khim.* **23**. 813—820. 1968.

Érkezett: 1968. szeptember 18.

Physico-chemical Investigations of the Complexes of Divalent 3-d Transitional Metal Ions and Humic Acids Obtained from Ukrainian Brown Coal and Peat

F. D. OVCHARENKO and S. A. GORDIENKO

Organic and Inorganic Research Institute of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiev

Summary

1. The complex-forming effect of the humic acids obtained from the different peats and brown coals was established with spectrophotometric, polarographic and potentiometric methods.

2. Complexes of different stability were formed in water solutions. The stability order of the humic acid—metal ion complexes was the following: Fe, Cu, Zn, Mn.

3. The existence of a few similar complexes was established on the basis of comparing the optical density, which was determined spectrophotometrically.

Figure 1. Potentiometric titration curves of the humic acid of Jurkov brown coal.

1) Humic acid. 2) The same + $MnSO_4$. 3) The same + $CuCl_2$.

Figure 2. Titration curves of the humic acid of the brown coal of Korostusev. 1) Humic acid. 2) The same + MnO_4 . 3) The same + $CuCl_2$. 4) The same + $ZnSO_4$.

Figure 3. The differential titration curves of fulvic acid obtained from the peat of Zanglask.

Figure 4. The potentiometric titration of fulvic acid of Zanglask peat. 1) Fulvic acid + H_2O . 2) The same + $ZnSO_4$. 3) The same + $FeSO_4$.

Figure 5. A. The titration curve of the fulvic acid of Zanglask peat, in the presence of different quantities of Zn^{2+} . O: Fulvic acid. 1) The same + 1 ml 0.01 M $ZnSO_4$. 2) The same + 1.5 ml 0.01 M $ZnSO_4$. 3) The same + 2 ml 0.01 M $ZnSO_4$. 4) The same + 4 ml 0.01 M $ZnSO_4$. B. The titration curve of 0.01 M $ZnSO_4$.

Figure 6. The polarograms of the different metals at the interaction of humic acids obtained from the Korostusev brown coal and Kodrjansk peat. 1) 5 ml N KCl 2) 0.05 ml M $ZnCl_2$. 3) 0.05 ml M $ZnCl_2$ + 2 ml humic acid obtained from coal. 4) 10. ml N KCl basic solution. 5) 0.4 ml 0.001 M $FeSO_4$. 6) 0.4 ml 0.001 M $FeSO_4$. humic acid obtained from peat.

Figure 7. A The absorption spectrum of the humic acid of Jurkov brown coal. Cuvette $l = 10$. The pH of the solutions are 5.8–6.8. The humic acid concentrations from below upwards 2, 4, 6, 8, 9, 10, 12, 14 and 15 ml. B. The same 3 ml 0.01 M $FeSO_4$.

Figure 8. Optical density, depending on the concentration of humic acid, on different wave lengths.

Figure 9. The differential curves of the optical density of the mixture consisting of humic acid obtained from Jurkov brown coal and 3 ml 0.01 M $FeCl_3$.

Figure 10. The differential curves of the optical density of the mixture consisting of humic acid obtained from Kodrjansk peat.

Physikalisch-chemische Untersuchung der aus ukrainischen Braunkohlen und Torfen gewonnenen Huminsäuren- und zweiwertigen 3d-Übergangsmetallionenkomplexen

F. D. OWTSCHARENKO und S. A. GORDIENKO

Forschungsinstitut für organische und anorganische Chemie der Akademie der Wissenschaften der Ukraine, Kiew

Zusammenfassung

1. Mit Anwendung von spektrophotometrischen, polarographischen und potentiometrischen Methoden wurde die Komplexbildungsfähigkeit der aus verschiedenen Torfen und Braunkohlen gewonnenen Huminsäuren bestimmt.

2. In wässrigen Lösungen bilden sich Komplexe verschiedener Stabilität. Die Reihenfolge der Stabilität bei den gewonnenen Huminsäure-Metallionen-Komplexen ist die folgende: Fe—Cu—Zn—Mn.

3. Spektrophotometrisch, durch Vergleich der Extinktionswerte dieser Komplexe wurde das Dasein einiger nahestehenden Komplexe bestätigt.

Abb. 1. Potentiometrische Titrationskurven der Huminsäure der Braunkohle aus Jurkow. 1. Huminsäure; 2. Huminsäure + $MnSO_4$; 3. Huminsäure + $CuCl_2$.

Abb. 2. Titrationskurven der Huminsäure der Braunkohle aus Korostüschew. 1. Huminsäure; 2. Huminsäure + $MnSO_4$; 3. Huminsäure + $CuCl_2$; 4. Huminsäure + $ZnSO_4$.

Abb. 3. Differential-Titrationskurven der Fulvosäure des Torfes aus Sanglajsk.

Abb. 4. Potentiometrische Titration der Fulvosäure des Torfes aus Turinsk mit Lauge (0,1 N NaOH, ml). 1. Fulvosäure + H_2O ; 2. Fulvosäure + $ZnSO_4$; 3. Fulvosäure + $FeSO_4$.

Abb. 5. A) Titrationskurve der Fulvosäure des Torfes aus Sanglaj in Gegenwart von Zn^{2+} in verschiedenen Mengen. O. Fulvosäure; 1. Fulvosäure + 1 ml 0,01 M $ZnSO_4$; 2. Fulvosäure + 1,5 ml 0,01 M $ZnSO_4$; 3. Fulvosäure + 2 ml 0,01 M $ZnSO_4$; 4. Fulvosäure + 4 ml 0,01 M $ZnSO_4$; B) Titrationskurve des 0,01 M $ZnSO_4$.

Abb. 6. Polarogramme verschiedener Metalle bei der Wechselwirkung der aus Korostüschew-Braunkohle und Kodrjansk-Torf gewonnenen Huminsäuren. 1. 5 ml N KCl; 2. 0,05 ml M $ZnCl_2$; 3. 0,05 ml M $ZnCl_2$ + 2 ml Braunkohle-Huminsäure; 4. 10 ml N KCl Grundlösung; 5. 0,4 ml 0,001 M $FeSO_4$; 6. 0,4 ml 0,001 M $FeSO_4$ + Torf-Huminsäure.

Abb. 7. A) Absorptionsspektrum der Huminsäure aus Jurkow. Küvette: $l = 10$. pH-Werte der Lösungen: 5,8–6,8. Huminsäurekonzentrationen von unten nach oben: 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14 und 15 ml. B) dasselbe + 3 ml 0,01 M $FeSO_4$.

Abb. 8. Zusammenhang zwischen der Huminsäurekonzentration und den Extinktionswerten bei verschiedenen Wellenlängen.

Abb. 9. Differentialkurven der Extinktionswerte bei einer Mischung von Jurkow-Braunkohle-Huminsäure und 3 ml 0,01 M $FeCl_3$.

Abb. 10. Differentialkurven der Extinktionswerte bei einer Mischung von Kodrjansk-Torf-Huminsäure und 3 ml $CuCl_2$.

Физико-химические исследования комплексообразования гуминовых кислот, полученных из украинских бурых углей и торфа, с металлами переходного ряда

Ф. Д. ОВЧАРЕНКО и С. А. ГОРДИЕНКО

Научно-исследовательский Институт Органической и Неорганической Химии Академии Наук УССР, Киев

Резюме

1. Спектрофотометрическим, полярографическим и потенциометрическим методами установлен комплексообразующий эффект гуминовых кислот, выделенных из различных торфов и бурых углей.

2. В водных растворах образуются различные по стойкости комплексы. По стойкости полученные комплексы гуминовых кислот с металлами располагались в ряд $Fe > Cu > Zn > Mn$.

3. Спектрофотометрически установлено наличие нескольких комплексов, близких по оптической плотности.

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования гуминовых кислот, выделенных из юрковского бурого угля. 1. Гуминовая кислота. 2. Гуминовая кислота + $MnSO_4$. 3. Гуминовая кислота + $CuCl_2$.

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования гуминовых кислот коростышевского бурого угля. 1. Гуминовая кислота. 2. Гуминовая кислота + $MnSO_4$. 3. Гуминовая кислота + $CuCl_2$. 4. Гуминовая кислота + $ZnSO_4$.

Рис. 3. Дифференциальные кривые титрования фульвокислот, полученных из занглайского торфа.

Рис. 4. Потенциометрическое титрование щелочью (0,1 n $NaOH$) фульвокислот туринского торфа. 1. Фульвокислота + H_2O . 2. Фульвокислота + $ZnSO_4$. 3. Фульвокислота + $FeSO_4$.

Рис. 5. А) Кривые титрования фульвокислоты занглайского торфа в присутствии различных количеств Zn^{2+} . О. Фульвокислота. 1. Фульвокислота + 1 мл 0,01 М $ZnSO_4$. 2. Фульвокислота + 1,5 мл 0,01 М $ZnSO_4$. 3. Фульвокислота + 2 мл 0,01 М $ZnSO_4$. 4. Фульвокислота + 4 мл 0,01 М $ZnSO_4$. В) Кривая титрования 0,01 М $ZnSO_4$.

Рис. 6. Полярограммы различных металлов в системе с гуминовыми кислотами коростышевского бурого угля и кодрянского торфа. 1. 5 мл n KCl . 2. 0,05 мл М $ZnCl_2$. 3. 0,05 мл М $ZnCl_2$ + 2 мл гуминовой кислоты из бурого угля. 4. 10 мл n KCl основного раствора. 5. 0,4 мл 0,001 М $FeSO_4$. 6. 0,4 мл 0,001 М $FeSO_4$ + гуминовая кислота из торфа.

Рис. 7. А) Спектр поглощения гуминовых кислот, выделенных из юрковского бурого угля. L кюветты = 10, рН растворов 5,8—6,8. Количество гуминовых кислот снизу вверх 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14 и 15 мл. В) То же + 3 мл 0,01 М $FeSO_4$.

Рис. 8. Зависимость оптической плотности от концентрации гуминовых кислот при различных длинах волн.

Рис. 9. Дифференциальные кривые оптической плотности смеси гуминовой кислоты из юрковского угля и 3 мл 0,01 М $FeCl_3$.

Рис. 10. Дифференциальные кривые гуминовой кислоты кодрянского торфа и 3 мл $CuCl_2$.