

## Biopolimer-fém komplex rendszerek

### VI. Tőzeghumuszanyagok és poliuronsavak fém komplexeinek összehasonlító szerkezetvizsgálata mag $\gamma$ -rezonancia spektroszkópia, Mössbauer effektus segítségével

LAKATOS BÉLA, KORECZ LÁSZLÓ és MEISEL TIBORNÉ

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete és ELTE Atomfizikai Tanszék, Budapest

Síkláptőzgeből (Keszthely) nyert tiszta humuszanyagok és fémkomplexeik mint modellanyagok [24] szerkezetére többoldalú felvilágosítást kaptunk az infravörös abszorpciós spektroszkópia [32, 33] az elektron paramágneses rezonancia [25] és a proton mágneses rezonancia [23] segítségével. Az így kapott szerkezeti képet MÖSSBAUER effektus mérésekkel is ki akartuk egészíteni. A jelenséget a  $\gamma$  sugaraknak az atommagokon történő visszalökődésmentes abszorpcióját, illetve ahol a visszalökődést az egész rács, illetve a szilárd vagy gél halmazállapotú matrix veszi fel, először MÖSSBAUER 1958-ban írta le [27]. Munkájáért 1961-ben Nobel-díjjal jutalmazták. Az azóta eltelt idő alatt a módszer elsősorban a vas és az ón, de ezenkívül néhány ritkább fémizotóp vegyületeinek szerkezetéhez nyújtott kiegészítő felvilágosítást [3, 4, 31].

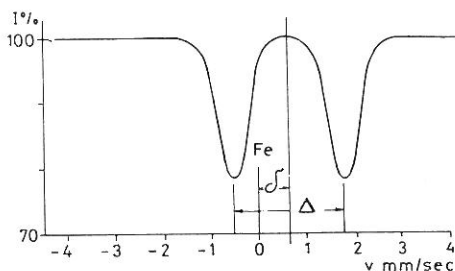
A MÖSSBAUER spektrumokból nyerhető két legfontosabb szerkezeti paraméter a kémiai vagy izomereltolódás ( $\delta$ ) és a kvadrupólusfelhasadás ( $\Delta$ ) (1. ábra).

A kémiai vagy izomereltolódás arányos a mag helyén az elektronsűrűséggel. Ezt közvetlenül az  $s$ -elektroneloszlás határozza meg, de közvetve, árnyékoló hatása folytán a  $p$ -,  $d$ -,  $f$ -elektroneloszlás is befolyásolja. Kémiai szempontból az izomereltolódás mértékét a központi fématom oxidációs száma, a létrejött kémiai kötés jellege határozza meg. Az izomereltolódás nagyságának méréséhez mindig referens anyagot kell használni. A referens anyag (a sugárforrás) és az abszorbens (a vizsgálandó anyag)  $\gamma$  energiakülönbségét, azaz a gerjesztési energia különbségét a sugárforrás és az abszorbens egymáshoz viszonyított mozgásával a Doppler-hatás alapján határozzák meg. Így az energiakülönbséget, illetve az izomereltolódás, valamint a kvadrupólusfelhasadás mértékét a mozgítás sebességével mm/s-ban szokás megadni.

A kvadrupólus felhasadást a gerjesztett mag elektromos kvadrupólus nyomatékának és a mag körüli elektronhéj gömbszimmetriktól ill. kőbös

szimmetriától eltérő töltéeloszlásából származó elektromos tér gradiensek kölcsönhatása hozza létre. Ez utóbbit a központi fématom elektronszerkezete, közte és a ligandumok között létrejött kémiai kötés jellege és szimmetriája, a kristályrács, illetve a matrix szimmetriája határozzák meg.

Annak ellenére hogy a MÖSSBAUER effektust számos fémkomplex szerkezetének felderítésére használták fel, tudomásunk szerint ezideig csupán egyetlen rövid közlemény jelent meg HANSEN és MOSBAEKTÓL 1970-ben a vas(III)-fulvát MÖSSBAUER spektroszkópiai vizsgálatáról [10].



1. ábra

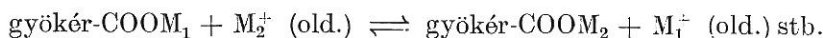
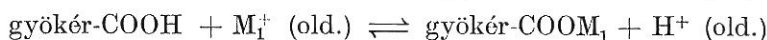
Vas-vegyületek Mössbauer spektrumának sémája.  $\delta$  kémiai eltolódás mm/sec vas  $\delta = 0$ -ra vonatkoztatva.  $\Delta$  kvadrupólus felhasadás.

Vizsgálatainknál összehasonlíttó anyagként fém-poliuronátokat, pektátokat (poligalakturonátokat) és alginátokat (polimannuronátok és poliguluronátok) használtunk részben ismert szerkezetük és hasonló funkció csoportjaik, részben pedig növényfiziológiai jelentőségük miatt. Ezek egyrészt mint a növényi sejtfal fontos alkotói okozzák jórészt (90 %) a növényi gyökerek kationcserélő kapacitását (CEC) [16,18,30,35.], másrészt az összetételüktől (molekulásúly, metilészter tartalom) függően jelentős különbségeket mutatnak a kationszelektivitás értékében, és így fontos a

szerepük a növények tápanyagfelszívódásában [11,17], a tápionok akkumulációjában.

A növények a talaj tápionjait négyféle úton vehetik fel:

1. Nem metabolikus kationcserével, ahol a gyökér sejtfal pektinjének karboxil-hidrogénjei és a tápoldat fémionjai között fellépő csere biztosítja a kationfelvételt. Figyelembe véve többfajta ion egyidejű jelenlétét, lényeges az ionok egymásra vonatkoztatott kationszelektivitási értéke. A nem metabolikus kationcsere a következőképpen sematizálható [26]:



ahol a kationszelektivitási koefficiens:

$$K_{M_2}^{M_1} = \frac{M_{1 \text{ gyök.}} \cdot M_{2 \text{ old.}}}{M_{2 \text{ gyök.}} \cdot M_{1 \text{ old.}}}; \text{ a gyök. (} = \text{gyökér) a gélfázist, ill. az old. az oldatfázist jelöli.}$$

2. Növényi metabolit termékek pl. aminosavak ill. oligopeptidek, oxálsav, citromsav stb. segítségével, melyek erős fémion kelátorok.

3. Aktív transzporttal a plazmalemmán keresztül ATP és ATPase enzim segítségével.

4. Passzív transzporttal történő ionszállítással a vakuolumokon át.

A gyökér gyors növekedése közben sejtfala anyagának, pektinjének lebomlása és bioszintézise [13,15] környezetének pillanatnyi állapotától, tápiontartalmától (pl. vas-ionszint) kelátor anyagok jelenlététől (pl. huminsavak, fenol természetű anyagok [19], aminosavak, oxálsav) is jelentősen függ. E tényezők befolyásolják a létrejött új gyökérfal pektinjének a minő-

ségét is; molekulasúlyát, metil-észter és acetát tartalmát; ioncserélő kapacitását, kationaffinitását, illetve szelektivitását. Pl. egy 5,6 % észterfokú 46 000 Dalton átlagos molekulasúlyú, nem acetilezett pektin  $\mu = 0,01$  ionerősség mellett, szobahőmérsékleten kalcium és káliumra vonatkoztatott szelektivitási koefficiense  $\log K_K^{Ca} = 2,44$ , míg 77,3 % észterfok mellett  $\log K_K^{Ca} = -0,09$ , és 95,3 %-nál  $\log K_K^{Ca} = -0,32$  [20], tehát a szelektivitás iránya is megfordul. Így a pektin, illetve alginok, valamint a humuszanyagok növényfiziológiai jelentősége is érdekessé tette ezek vas-komplexeinek vizsgálatát.

### Vizsgálati anyag és módszer

A vizsgált anyagok előállítását és tisztítását, analitikai adatait, fizikai tulajdonságait cikksorozatunk előző tagjaiban részletesen leírtuk [24,29]. Vas(II)-preparátumok előállításánál vagy L-aszorbinsavval, vagy vasporral akadályoztuk meg a vas(II) oxidációját vas(III)-má.

A MÖSSBAUER spektrumok felvételét az ELTE Atomfizikai Tanszékén épített állandó gyorsulású modulációt alkalmazó spektrométerrel a szerzők egyike (K.L.) végezte [21]. Sugárforrásként krómmatrixba diffundáltatott  $^{57}\text{Co}$  izotóp szolgált (The Radiochemical Center, Amersham). Az izomer eltolódást szobahőmérsékletű fém vashoz, mint standardhoz viszonyítottuk. E célra speciális nagy tisztaságú vaskészítményt használtunk (The Radiochemical Center, Amersham). A sebességskálát szigorúan lineárisnak találtuk. A szilárd vizsgálati anyagból kötő illetve ragasztó anyagok nélkül készítettünk abszorbenst, azokból két vékony alumínium vagy műanyag fólia közé egyenletes réteget tömörítettünk. A folyadék és a gél halmazállapotú mintákat vékonyfalú plexitartóba vittük.

A szilárd minták  $30 \text{ mg/cm}^2$  anyagmennyiséget tartalmaztak, a folyadékok, ill. gélek kb.  $1 \text{ mg/cm}^2$ -t. Utóbbi esetekben  $^{57}\text{Fe}$  izotóp dúsítást alkalmaztunk (67–80%). A mintákat a cseppfolyós levegő hőmérsékletén vizsgáltuk meg. A folyadékminták ugyancsak fagyaszttva kerültek vizsgálatra.

Az önvegyületek vizsgálatánál forrásként fehér ón ( $^{119}\text{Sn}$ ) szolgált, mely egyben referenciaanyag is volt.

### A vizsgálati eredmények és azok értékelése

A különböző huminsavak vas(II)-komplexeinek, valamint a vas(II) poligalakturonátok néhány MÖSSBAUER spektrumát a 2. a-c és 3. a-b ábrák tartalmazzák. E spektrumokból kiértékelt MÖSSBAUER paramétereket az általunk meghatározott vas(II)-aquoion MÖSSBAUER paramétereivel együtt az 1. és 2. táblázat tartalmazza. Összehasonlításképpen néhány vas(II)- és vas(III)-vegyület MÖSSBAUER paramétereit a 3. táblázatban gyűjtöttük össze [4,9,31]. A kísérleti eredmények értékeléséhez röviden a következőket kell figyelembe vennünk [12,14,31]:

A szabad vas(III)-ion  $[\text{Ar}]3d^5$  elektronkonfigurációjú, tehát gömb-szimmetrikus töltés-eloszlású, mivel a legkülső 3d-alhéj éppen félig betöltött. Kristálytér elméleti megfontolások alapján [22] a vas(III)-ionos, nagy spinszámú elrendeződés esetén köbös szimmetriájú: oktaéderes koordinációnál  $t_{2g}^3 e_g^2$ , tetraéderes koordinációnál  $e^2 t_2^3$  központi vas(III)-ion elektronkonfigurációval lehet számolni. Ezen félig betöltött kristálytér alhéjak miatt

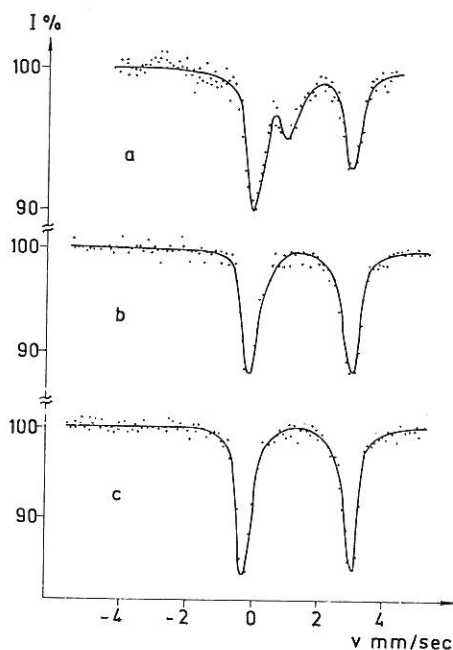
## 1. táblázat

Vas(II)-humátok Mössbauer paraméterei cseppfolyós levegő hőmérsékletén

(1) Minta	(2) Izomerreltolódás, $\delta \pm 0,02$ mm/s	(3) Kvadrupólus- felhasadás, $\Delta \pm 0,04$ mm/s
a) Vas(II)-pirohumát dehidratált (130 °C) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -dal szárított (25 °C) vizes szuszpenzió (25 °C)	1,34 1,40 1,39	2,86 2,99 3,15
b) Vas(II)-piroammonhumát dehidratált (130 °C) P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -dal szárított (25 °C) vizes szuszpenzió (25 °C)	1,31 1,34 1,33	2,87 3,08 3,17
c) Vas(II)-proteohumát dehidratált (130 °C)	1,33	2,79

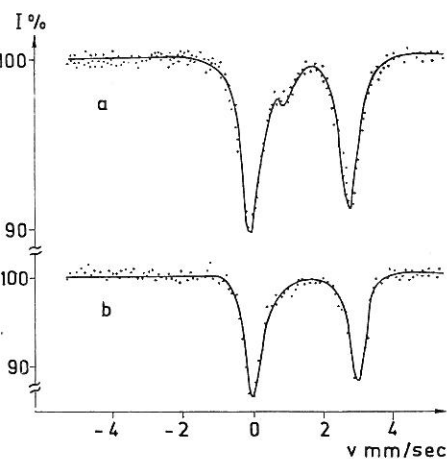
a töltéseloszlás szimmetrikus és így nincs kvadrupólus felhasadás. Ha azonban a vas (III)-központi iont koordináló ligandumok köbös szimmetriájú elrendezésében bármilyen oknál fogva — pl. nem azonos ligandumok esetén — torzulás lép fel, már kisebb, kvadrupólus felhasadás észlelhető, amely a hőmérséklettől alig függ.

A vas(II)-atom kovalens, kis spinszámú oktaéderes kristálytérben észlelt  $t_{2g}^6$  elektronkonfigurációja, azaz a teljesen betöltött  $t_{2g}$  kristálytér



2. ábra

Vas-(II)-pirohumátok Mössbauer spektruma cseppfolyós levegő hőmérsékletén. a) 130 °C-on dehidratált. b) Vákuum exikkátorban foszfor-pentoxid felett 25 °C-on szárított. c) Vizes szuszpenzióban lefagyasztva.



3. ábra

Vas-(II)-poligalakturonátok Mössbauer spektruma cseppfolyós levegő hőmérsékletén. a) 105 °C-on dehidratált. b) 25 °C-on hidratált gél.

## 2. táblázat

## Vas(II)-poliuronátok és vas(II)-akvoion Mössbauer paraméterei cseppfolyós levegő hőmérsékletén

(1) Minta	(2) Izomereltolódás, $\delta \pm 0,02$ mm/s	(3) Kvadrupólus- felhasadás, $\Delta \pm 0,04$ mm/s
Vas(II)-poligalakturonát		
dehidratált (105 °C)	1,42	2,91
gél hidratált (25 °C)	1,40	3,15
Vas(II)-alginát		
dehidratált (105 °C)	1,37	2,97
gél hidratált (25 °C)	1,42	3,21
Vas(II)-DOWEX 50 (szulfonát típ.)		
hidratált (25 °C)	1,42	3,45
Vas(II)-Amberlite IRC50 (karboxil típ.)		
hidratált (25 °C)	1,42	3,32
Vas(II)-DOWEX Chelating Resin A-1		
hidratált (25 °C)	1,30	2,91
<sup>57</sup> FeSO <sub>4</sub> vizes oldata (0,06M)	1,4	3,3
<sup>57</sup> FeCl <sub>2</sub> + <sup>57</sup> FeSO <sub>4</sub> + L-aszorbinsav		
vizes oldata	1,41	3,29
<sup>57</sup> FeCl <sub>2</sub> telített vizes oldata	1,39	3,29
FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	1,48	3,4

alhéj miatt az elektroneloszlás ismét szimmetrikus és szintén nem lép fel kvadrupólus felhasadás.

De már a kovalens, kis spinszámú vas(III)-komplexekben oktaédes  $t_{2g}^5$ , illetve tetraédes  $e^4 t_2^3$  konfiguráció miatt torzulás és kvadrupólus felhasadás észlelhető. Végül legnagyobb a felhasadás erős hőmérsékletfüggéssel az ionos, nagy spinszámú vas(II)-vegyületeknél, a torzult oktaédes  $t_{2g}^4 e_g^2$ , ill. a tetraédes  $e^3 t_2^3$  konfigurációjú elektroneloszlás miatt.

A kvadrupólus felhasadás mértékéből, adott központi ion, pl. vas(II)-ion esetén a ligandumok alkotta első koordinációs szféra torzulásának módjára is lehet következtetni. Pl. FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O esetén [2], ahol az [Fe(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> z-tengely mentén nyújtott oktaéder esetén a  $t_{2g}^4 (d_{xz} d_{yz})^3 d_{xy} e_g^2 (d_z^2 d_x^2 - y^2)$  konfigurációnál kétszer akkora kvadrupólusfelhasadású ( $\Delta = 3,4$  mm/s), mint Fe(COO)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O-nál [1], ahol [(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub> Fe<sup>2+</sup>(COO<sup>-</sup>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O]<sup>2-</sup>-ion összenyomott oktaédes elrendeződésnél a központi vas(II)-ion  $t_{2g}^4 (d_{xy} d_{xz} d_{yz}) e_g^2 (d_x^2 - y^2 d_z^2)$  konfigurációjánál  $\Delta = 1,7$  mm/s.

A kémiai vagy izomereltolódás az <sup>57</sup>Fe mag esetén fordítva arányos a mag helyén az elektronsűrűséggel, mivel az Fe<sup>57</sup> mag sugara alapállapotban nagyobb, mint a gerjesztettben [4]. A 3d-elektronok az ns(n = 1–4) elektronokra gyakorolt árnyékoló hatásuk folytán csökkentik a mag helyén az elektronsűrűséget [34]. Így az izomereltolódás lényegesen nagyobb lesz a d<sup>6</sup>-konfigurációjú ionos vas(II)-vegyületek esetén, mint az ionos d<sup>5</sup>-konfigurációjú vas(III)-vegyületeknél. Sorrendben a kovalens vas(II)- és vas(III)-komplexek következnek, mivel egyrészt a ligandum → fématom σ-típusú datív kötés, másrészt a kötés kovalencia által elősegített d(π) → p(π) viszontkoordinációs d-elektronátadás általában növeli az <sup>57</sup>Fe atommag helyén az ns elektronsűrűséget és a töltéseloszlás szimmetriáját. Ide sorolhatók még a vas(0) komplexek, valamint az elemi vas is.

## 3. táblázat

Néhány vas(II)-só Mössbauer paramétere cseppfolyós levegő hőmérsékletén

(1) Minta	(2) Izomer eltolódás, $\delta$	(3) Kvadrupólus felhasadás, $\Delta$
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (garnet)	1,565	3,54
$\text{FeCO}_3$	1,59	2,75
$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$	1,50	3,4
$\text{FeSO}_4$	1,49	3,11
Vas(II)-jégecet	1,42	2,43
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	1,38	2,70
$\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ( $\beta$ , $\alpha$ )	1,35	1,70
	(1,32)	(1,75)
$\text{FeF}_2$	1,48	2,92
$\text{FeO}$	1,3	0,32
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	1,23	3,02
$\text{Fe}(\text{II})$ -üveg	1,12	2,00
$\text{FeCl}_2$	1,10	0,89
$\text{FeBr}_2$	1,34	1,04
$\text{FeJ}_2$	0,99	0,8
$\text{FeS}$	0,59	0,48
$\text{Fe}(\text{II})$ -(antranilát) $_2$	1,28	2,68
$\text{Fe}(\text{III})$ -(antranilát) $_3$	0,47	0,64

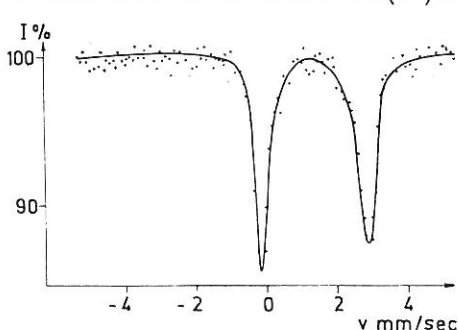
Legkisebb a  $d^2$ -konfigurációjú, legkevesebb elektront tartalmazó ferrát(VI)-vegyületek izomereltolódása.

A fentiek alapján a ligandumok kovalenciájának mértékét leíró JØRGENSEN—SCHÄFFER-féle „nefelauzetikus” un. elektronfelhőtárgulási viszony alapján [28]:



sorrendnek megfelelően csökkentik az izomereltolódás mértékét [6]. A kovalencia növekedtével csökken a kvadrupólus felhasadás is [5].

Amint az 1., 2. és 3. táblázat adatai mutatják, a különböző tőzeghuminsavakban a vas-ionok *vas(II)-oxidációs* állapotnak megfelelően kötnek



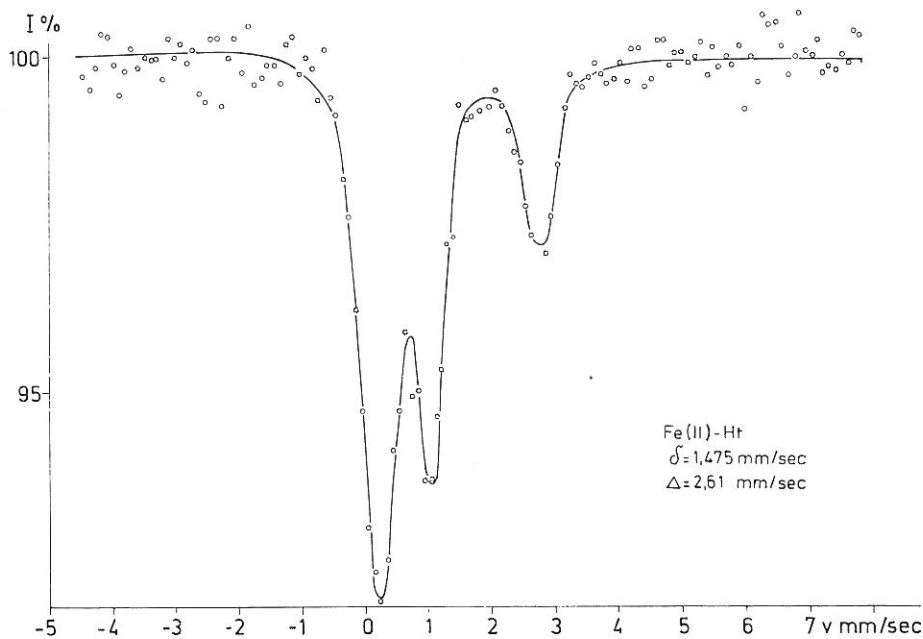
4. ábra

0,06 M vas(II)-klorid és szulfát vizes oldatának elege nagy feleslegű L-aszkorbinsavval redukálva.

be. A létrejött vas(II)-humátok *ionos, nagy spinszámú elektronelrendeződésű* központi vas(II)-ionokat tartalmaznak. A dehidratált mintákban a központi vas(II)-iont első koordinációs zónájában karboxilát és fenolos, ill. alkoholos hidroxil csoportok koordinálják. Hasonlóak a kötésviszonyok a poliuronátok, a pektátok és alginátok esetében is. A nagy kvadrupólus felhasadási értékek ( $\Delta = 2,9$  mm/s) az oktaéderes elrendeződés torzulására, és pedig az oktaéder  $z$ -tengely irányba történő megnyúlására utalnak. Viszont a nagy vonalszélesség

értékek arra mutatnak, hogy többféle koordinációjú vas(II)-ionnal kell számolni.

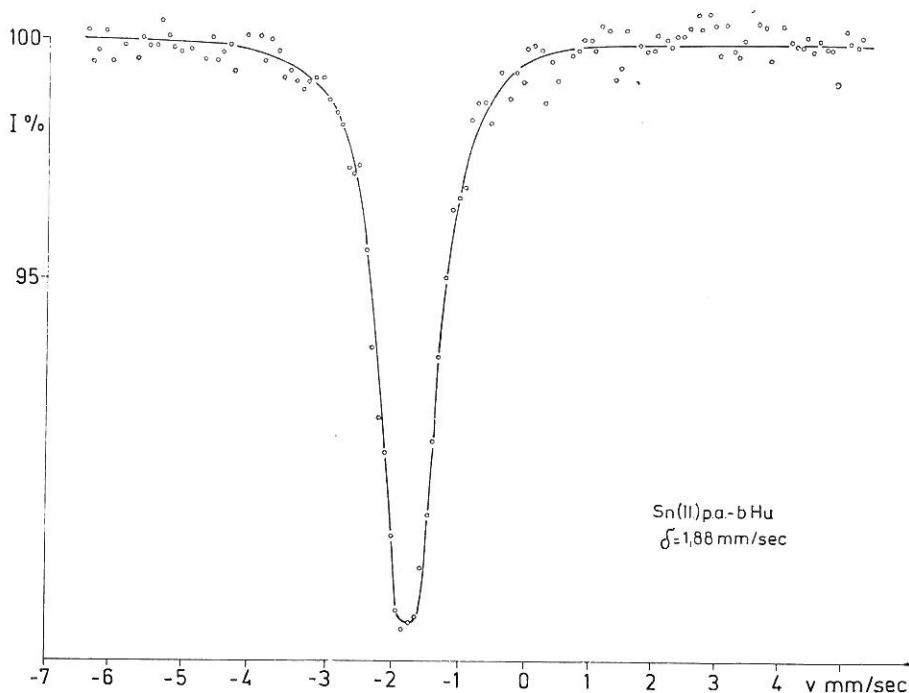
A kelát típusú gyantához kötött vas(II)-ion esetén nem lehet vízmolekula a vas(II)-ion első koordinációs zónájában. Így a MÖSSBAUER paraméterek (2. táblázat) megegyeznek a dehidratált vas(II)-humátok értékeivel. Viszont ezektől a kvadrupólus felhasadás értéke ( $\Delta \geq 3,2$  mm/s) alapján elkülönülnek a szulfon- és a karboxil-típusú gyantához kötött vas(II)-, továbbá a poligalakturonát és az alginát gélbe beépített vas(II)-, valamint a vas(II)-szulfát és klorid híg vizes oldatainak, illetve azok L-aszkorbinsav tartalmú elegyének (4. ábra), végül a melanteritnek ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) értékei. Ezek alapján valószínű, hogy mind a vizes szuszpenzió formájában lefagyasztott vas(II)-piro- és piroammonhumátok is belső szférás kelát típusú komplexeket alkotnak, és így nem a hidratált vas (II)-ion és a humát anion közti ionkötésről vagy fizikai adszorpciós kötésről van szó. Hasonló belső szférás kötéstípussal találkoztunk a paramágneses mangán(II)-, réz(II) és vanadil(II)-ionokkal dotált huminsavak EPR spektruma alapján is [25]. Megjegyezzük, hogy EPR vizsgálatok szerint [8] külső szférás komplex formájában kötődik a mangán(II)-ion a karboxil-típusú, Amberlite IRC 50 gyantához, hasonlóan, mint MÖSSBAUER méréseink szerint a vas(II)-ion is. Ezzel szemben már az erősen komplexképző réz(II)-ion közvetlenül az első koordinációs szférájában köti meg a karboxil-csoportokat [8]. Noha a vas(II)-humátok esetében is belső szférás komplex kötés a valószínű, mégis az a kvadrupólus felhasadási különbség, mely a dehidratált (130 °C) és a vizes szuszpenzióban kifagyasztott vas(II)-humátok között van, arra enged következtetni, hogy utóbbi



5. ábra  
130 °C-on szárított vas(II)-fulvát Mössbauer spektruma

esetben a huminsav negatív töltésű funkciós csoportjai a vas(II)-ion belső, első koordinációs szféráját teljesen nem telítik, és a maradék koordinációs helyekre *víz-molekulák is* bekötnek!

Megvizsgáltuk a 130 °C-on szárított vas(II)-fulvát MÖSSBAUER spektrumát (5. ábra) is, azonban a leg gondosabb kezelés (L-aszkorbinsav és nitrogén atmoszféra) ellenére a vas(II)-ionok részben vas(III)-ionokká oxidálódtak ( $\delta = 1,475$  mm/s és  $\Delta = 2,61$  mm/s). A preparátum levegőn, állás közben gyakorlatilag vas(III)-fulvattá oxidálódott, és MÖSSBAUER paramétereit ( $\delta = 0,37$  mm/s és  $\Delta = 0,76$  mm/s) megközelítették a HANSEN és MOSBAEK által [10] nyert adatokat ( $\delta = 0,38$  mm/s és  $\Delta = 0,8$  mm/s). Ezekből az értékekből aszimmetrikus környezetű vas(III)-ionokra, valószínűleg *polinukleáris* szerkezetű nagy spinszámú komplexre lehet következtetni. Hasonló a kvadrupólus felhasadás pl. a vas(III)-dextrán ( $\Delta = +0,68$  mm/s) és a vas(III)-szorbitol ( $\Delta = +0,77$  mm/s) esetén. HANSEN és MOSBAEK [10] a fenti megállapításon továbbmenve az  $\text{Fe}_3^{\text{III}}(\text{RCOO})_6(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  trinukleáris komplexek analógiájára (ahol  $\text{X} = \text{NO}_3^-$  v.  $\text{OH}^-$  és  $\text{R} = \text{H}$  v. alifás csoport), melyeknél DUNCAN és GOLDING [7]  $\Delta = 0,43 - 0,73$  mm/s nyertek, trinukleáris szerkezetet tételtek fel a vas(III)-fulvatra is. Feltételezték [10], hogy egyenlő oldalú háromszög csúcsain helyezkednek el a vas(III)-ionok, mindegyik oldalon két karboxil híddal összekötve, a centrumban pedig egy oxigén atommal. Azonban egy ilyen részletes szerkezetleírás nem következik pusztán a MÖSSBAUER spektrumból, ugyanis az ígért részletesebb szerkezetvizsgálatokat ezideig nem közölték. Valószínűbb, hogy a nagy vonal szélesség miatt



6. ábra  
Ön(II)-piroammon-humát Mössbauer spektruma



egy-egy ilyen nagy szimmetriájú szerkezet helyett polinukleáris, kevésbé szabályos szerkezet alakul ki, ahol a nem pontosan azonos vasatomok statisztikus átlaga alakít ki szimmetrikus spektrumot és nagyobb vonalszélességet. A zérustól eltérő, viszonylag jelentős kvadrupólusfelhasadáshoz a *különböző* ligandumok, karboxilok és fenolos hidroxilok vezetnek el.

Gyakorlati (analitikai) és elméleti szempontból érdekesnek találtuk az ón(II)-humát MÖSSBAUER spektrumát is.

Miután az ónvegyületekben a gerjesztett állapotú  $^{119}\text{Sn}$ -mag sugara nagyobb, mint az alapállapotúé, az izomereltolódás értéke arányos a mag helyén az elektronsűrűséggel [4]. Így legnagyobb a  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ -konfigurációjú ionos ón(II)-ion izomer eltolódása, kisebb a referens anyagként szolgáló  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^2$ -konfigurációjú fehér óné, míg legkisebb a referens anyagokhoz képest negatív  $[\text{Kr}]5d^{10}$ -konfigurációjú ón(IV)-vegyületeké.

Az ón(II)-piroammonhumát (6. ábra) izomereltolódása  $\delta = -1,88$  mm/s egyrészt arra mutat, hogy a kötés ón(IV) formájában történt, tehát a huminsavrendszer az ón(II)-t ón(IV)-gyé oxidálta, másrészt az első koordinációs szférában karboxil és fenolos OH oxigénekkal és nitrogén ligandumokkal lehet számolni. Kvadrupólus felhasadást nem észleltünk, ami négyesnél nagyobb koordinációs számra enged következtetni [4]. MÖSSBAUER méréseinket *huminsav-vas-agyagásvány rendszerek* vizsgálatára óhajtjuk a közeljövőben kiterjeszteni.

Hálás köszönetünket fejezzük ki ABOU EL-HASSAN, ABD-EL-HAK, EL-SAGHIER, (Kairó) aspiránsoknak a méréseknél nyújtott segítségükért, valamint BECSEY LÁSZLÓNAK technikai munkájáért.

### Összefoglalás

Vas(II)-humátok MÖSSBAUER paraméterei belsőszférás kelát típusú, míg a vas(II)-poliuronátok külsőszférás komplexek képződésére mutatnak, összhangban a  $3d$ -átmeneti fém komplexek EPR vizsgálataival. Torzult, a  $z$ -tengely mentén megnyújtott oktaédes koordinációval, karboxil és fenolos, illetve alkoholos hidroxil és hidratált állapotban *víz-molekula* ligandumokkal, többféle környezetű, koordinációjú vas(II)-ionnal lehet számolni. Vas(III)-fulvát esetén valószínű a polinukleáris szerkezet. Az ón(II)-iont a huminsavak ón(IV)-gyé oxidálják és ilyen formában kötik.

### Irodalom

- [1] ARAMU, F., MAXIA, V. & MUNTONI, C.: Resonant- $\gamma$ -ray absorption in iron oxalate. *Lettere. Nuovo Cimento.* **12.** 225–227. 1975.
- [2] BAUR, W. H.: On the crystal chemistry of salt hydrates III. The determination of the crystal structure of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (Melanterite). *Acta Cryst.* **17.** 1167–1174. 1964.
- [3] BURGER, K.: Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek. 4. Komplexek Mössbauer színeke. 123–177. Akadémiai Kiadó, Budapest. 1967.
- [4] BURGER, K.: A Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása a komplexkémiaiában. A kémia újabb eredményei. **9.** 90–199. Akadémiai Kiadó, Budapest. 1972.
- [5] BURGER, K., VÉRTES, A. & PAPPNÉ MOLNÁR, E.: A nefelauxetikus sorozat és vas-komplexek Mössbauer-paramétereinek sorrendje. *Magy. Kém. Folyóirat.* **74.** 365–368. 1968.
- [6] DANON, J.: Nuclear isomer shift and the nephelauxetic effect in iron complexes. *Rev. Mod. Phys.* **36.** 459–460. 1964.

- [7] DUNCAN, J. F. & GOLDING, R. M.: Correlation of Mössbauer parameters with infra-red and magnetic data. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**. 1114–1116. 1966.
- [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] GRANT, R. W. et al.: Sign of the nuclear quadrupole coupling constants in some ionic ferrous compounds. *J. Chem. Phys.* **45**. 1015–1019. 1966.
- [10] HANSEN, E. H. & MOSBAEK, H.: Mössbauer studies of an iron(III)-fulvic acid complex. *Acta Chem. Scand.* **24**. 3083–3084. 1970.
- [11] IGHE, U. & PETERSON, S.: Metabolism-linked binding of rubidium in the free space of wheat roots and its relation to active uptake. *Physiol. Plant.* **30**. 24–29. 1974.
- [12] INGALLS, R.: Electric-field gradient tensor in ferrous compounds. *Phys. Rev.* **133**. A 785–795. 1964.
- [13] JANSEN, E. F. et al.: Pectic metabolism of growing cell walls. *Plant. Physiol.* **35**. 87–97. 1960.
- [14] JOHNSON, C. E.: A Mössbauer effect study of the magnetic properties of  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . *Proc. Phys. Soc. London.* **88**. 943–955. 1966.
- [15] KAUSS, H.: Biosynthesis of pectin and hemicelluloses. *Ann. Rev. Plant. Physiol.* **24**. 191–205. 1973.
- [16] KELLER, P. & DEUEL, H.: Kationenaustauschkapazität und Pektingehalt von Pflanzenwurzeln. *Z. Pfl. Ernähr. Düng.* **79**. 119–131. 1957.
- [17] KIRKBY, E. A. & MENGEL, K.: The role of magnesium in plant nutrition. *Z. Pfl. Ernähr. Bodenk.* (2.) 209–222. 1976.
- [18] 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.
- [19] DEKOCK, P. C. & VAUGHAN, D.: Effects of some chelating and phenolic substances on the growth of excised pea root segments. *Planta (Berlin)*. **126**. 187–195. 1975.
- [20] KOHN, R. & FURDA, I.: Interaction of calcium and potassium ions with carboxyl groups of pectin. *Coll. Czechoslov. Chem. Comm.* **32**. 4470–4484. 1967.
- [21] KÖRECEZ, L. et al.: Vas–aluminium vegyes oxidok Mössbauer vizsgálata. *Magy. Kém. Folyóirat.* **73**. 508–511. 1972.
- [22] LAKATOS, B.: Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér- és ligandumtér-elméletébe. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1965.
- [23] LAKATOS, B. & MEISEL, J.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. V. Humuszanyagok proton mágneses rezonancia vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan.* **26**. 113–122. 1977.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] LEDIN, S. & WIKLANDER, L.: Exchange acidity of wheat and pea roots in salt solutions. *Plant and Soil.* **41**. 403–413. 1974.
- [27] MÖSSBAUER, R. L.: Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in  $\text{IR}^{191}$ . *Z. Phys.* **151**. 124–143. 1958.
- [28] SCHAFFER, C. E. & JORGENSEN, C. K.: The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **8**. 143–148. 1958.
- [29] SIPOS, S. et al.: Biopolimer-fém komplex rendszerek II. Humuszanyagok és fémekkel alkotott rendszereik fizikai tulajdonságai. *Agrokémia és Talajtan.* **23**. 121–139. 1974.
- [30] SOMERS, G. F.: The affinity of anion cell walls for calcium ions. *Amer. J. Bot.* **60**. 987–990. 1973.
- [31] VÉRTES, A.: Oldatszerkezeti vizsgálatok Mössbauer-spektroszkópiával. A kémia újabb eredményei. **28**. 1–263. Akadémiai Kiadó. Budapest. 1975.
- [32] VINKLER, P., LAKATOS, B. & MEISEL, J.: Biopolimer-fém komplex rendszerek. III. Humuszanyagok és fémkomplexeik infravörös abszorpciós spektroszkópiai vizsgálata. *Agrokémia és Talajtan.* **24**. 121–130. 1975.
- [33] VINKLER, P., LAKATOS, B. & MEISEL, J.: Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes. *Geoderma.* **15**. 231–242. 1976.

- [34] WALKER, L. R., WERTHEIM, G. K. & JACCARINO, V.: Interpretation of the Fe<sup>57</sup> isomer shift. *Phys. Rev. Letters*. **6**. 98-101. 1961.  
 [35] WILLIAMS, D. E. & COLEMAN, N. T.: Cation exchange properties of plant root surfaces. *Plant and Soil*. **2**. 243-256. 1950.

*Érkezett: 1976. szeptember 6.*

## Biopolymer-Metal Complex Systems VI. Comparative Studies on the Structure of Metal Complexes of Peat Humic Acids and Polyuronates by Mössbauer Spectroscopy

B. LAKATOS, L. KORECZ and T. MEISEL

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences  
 and Department of Atomic Physics Eötvös Loránd University, Budapest

### Summary

The MÖSSBAUER parameters of iron(II)-humates point to the formation of inner sphere chelate type complexes, whereas those of iron(II)-polyuronates (pectates and alginates) suggest outer sphere complexes which is in accord with the EPR (electron paramagnetic resonance) studies of their 3d-transition metal complexes. The following ligands must be taken into consideration: carboxylate and phenolic or alcoholic hydroxyl groups, nitrogen atoms and in hydrated states water molecules, resulting in various iron(II)-species with different coordinations. In the case of iron(III)-fulvate, a polynuclear structure may be assumed.

*Fig. 1.* Mössbauer spectrum-scheme of iron compounds.  $\delta$  = chemical displacement related to mm/sec iron  $\delta = 0$ .  $\Delta$  = splitting of the quadrupols.

*Fig. 2.* Mössbauer spectra of iron(II)-pyrohumates at liquid air temperature. a) Dehydrated at 130 °C, b) Dried at 25 °C in a vacuum desiccator filled with phosphorus pentoxide. c) Frozen in water suspension.

*Fig. 3.* Mössbauer spectra of iron(II)-polygalacturonates at liquid air temperature. a) Dehydrated at 105 °C. b) Dehydrated gel at 25 °C.

*Fig. 4.* Mixture of the water solutions of 0,06 M iron(II)-chloride and sulphate reduced by L-ascorbic acid added in great excess.

*Fig. 5.* Mössbauer-spectrum of iron(II)-fulvate dried at 130 °C.

*Fig. 6.* Mössbauer-spectrum of Sn(II)-pyroammon-humate.

## Biopolymer-Metall Komplexsysteme VI. Vergleichende Strukturuntersuchungen von Metallkomplexen der Torfhumusstoffe und der Polyuronsäuren mit Hilfe der $\gamma$ Kernresonanzspektroskopie (Mössbauer-Spektroskopie)

B. LAKATOS, L. KORECZ und T. MEISEL

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften  
 und Lehrstuhl für Atomphysik der Universität „Eötvös Loránd“, Budapest

### Zusammenfassung

Die MÖSSBAUER'schen Parameter von Eisen(II)-humaten weisen auf innersphärische Komplexe vom Chelat-Typ hin, während aus denjenigen der Eisen(II)-polyuronate auf aussersphärische Komplexe geschlossen werden kann, was in Übereinstimmung mit den EPR-(Elektronen paramagnetische Resonanz) Untersuchungen ihrer 3d-Übergangsmetall-Komplexe steht. Man kann mit folgenden Liganden rechnen: Karboxylat und phenolische oder alkoholische Hydroxylgruppen, N-Atome und Wassermoleküle in hydrierter Form, die mit den verschiedenartigen Fe(II)-Ionen unterschiedliche Komplexe

бilden können. Im Falle von Eisen(III)-fulvat ist eine polynukleare Struktur wahrscheinlich. Das Sn(II)-Ion wird durch die Huminsäure zu Sn(IV) oxidiert und in dieser Form gebunden.

*Abb. 1.* Mössbauersches Spektrum-Schema der Eisenverbindungen.  $\delta$  = chemische Verschiebung auf mm/sec Eisen  $\delta = 0$  bezogen.  $\Delta$  = Aufspaltung des Quadrupols.

*Abb. 2.* Mössbauer-Spektren von Eisen(II)-Pyrohumaten bei flüssiger Lufttemperatur. a. Dehydriert bei 130 °C. b. Getrocknet bei 25 °C in einem Vakuumexsiccator über Phosphor-pentoxid. c. In wässriger Suspension eingefroren.

*Abb. 3.* Mössbauer-Spektren von Eisen(II)-polygalakturonaten bei flüssiger Lufttemperatur. a. Dehydriert bei 105 °C. b. Dehydriertes Gel bei 25 °C.

*Abb. 4.* Mischung der wässrigen Lösungen von 0,06 M Eisen(II)-chlorid und -sulphat reduziert durch in grossem Überschuss gegebene L-Ascorbinsäure.

*Abb. 5.* Mössbauer-Spektrum von Eisen(II)-fulvat, getrocknet bei 130 °C.

*Abb. 6.* Mössbauer-Spektrum von Sn(II)-pyroammon-humat.

### Комплексные системы металлических биополимеров. VI. Сравнительные исследования структуры металлических комплексов гумусовых веществ из торфа и полиурановых кислот с помощью резонансной спектроскопии ядра, используя эффект Мессбауэра

Б. ЛАКАТОШ, Л. КОРЕЦ и Т. МЕЙЗЕЛ

Государственный научно-исследовательский институт химии ВАН и Университет им. Л. Этвеша, Кафедра атомной физики, Будапешт

#### Резюме

Параметры Мессбауэра железа(II) внутрисферические, типа хелата, в то время как железо(II)-полиуронаты указывают на образование внешнесферических комплексов, в соответствии с исследованиями ЭПР  $3d$ -переходных металлических комплексов.

Можно считать с карбокислыми и фенольными, искаженной, вытянутой вдоль оси  $Z$ , октаэдрической координации, или со спиртовыми гидроксильными и с лигандами гидратированной молекулы воды, различного окружения и координации ионами железа(II). Железо(III)-фульват по всей вероятности полинуклеарной структуры. Ион олова(II) гуминовые кислоты окисляют до олова(IV) и в этой форме связывают его.

*Табл. 1.* Параметры Мессбауэра для гуматов-железа(II) при температуре капельно жидкого воздуха. (1) Образец. а) Пирогумат-железа(II); дегидратированный (130 °C); высушенный над  $P_2O_5$  (25 °C); водная суспензия (25 °C). б) Пироаммонийный гумат-железа(II). с) Протеогумат-железа(II). (2) Смещение изомера. (3) Квадрупольное расщепление.

*Табл. 2.* Параметры Мессбауэра для полиуронатов-железа(II) и аквионов-железа(II) при температуре капельно жидкого воздуха. (1) Образец. (2) Смещение изомера. (3) Квадрупольное расщепление.

*Табл. 3.* Параметры Мессбауэра для некоторых солей -железа(II) при температуре капельно жидкого воздуха. (1) Образец. (2) Смещение изомера. (3) Квадрупольное расщепление.

*Рис. 1.* Схема спектра Мессбауэра для соединений железа. Химическое смещение мм/сек железо в пересчете на 0. Квадрупольное расщепление.

*Рис. 2.* Спектры Мессбауэра для пирогуматов-железа(II) при температуре капельно жидкого воздуха. а) дегидратированный при температуре 130 °C. б) высушенный в вакуумном эксикаторе над пентоксидом фосфора при температуре 25 °C. с) замороженный в водной суспензии.

*Рис. 3.* Спектры Мессбауэра для полигалактуронов -железа(II) при температуре капельно жидкого воздуха. а) дегидратированный при 105 °C. б) гель гидратированная при 25 °C.

*Рис. 4.* Смесь водных растворов 0,06 M хлорида -железа(II) и сульфата при восстановлении L-аскорбиновой кислотой, находящейся в избытке.

*Рис. 5.* Спектр Мессбауэра для фульвата-железа(II), высушенного при температуре 130 °C.

*Рис. 6.* Спектры Мессбауэра пироаммон-гумата-олова(II).