

A barnaszenekből kinyert huminsavak komplexképzési folyamatának vizsgálata

A. JU. BRATASEVSKIJ, O. I. GAJDAROV, SZ. A. GORDIENKO
és F. D. OVCSARENKO

Az Ukrán Tudományos Akadémia Mikrobiológiai Intézete,
Kiev (Szovjetunió)

A huminsavak tulajdonságait és fémekkel való kölcsönhatásukat már többen tanulmányozták [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Mind ez ideig nincs pontos elképzelésünk a huminsavak komplexképzésének mechanizmusára vonatkozóan, nincs a képződő komplex vegyületek meghatározására szolgáló közvetlen módszer. Ebben a munkánkban a jurkovi (Ukrán SzSzk) barnaszénből kinyert, különböző mennyiségű mangánt tartalmazó szilárd halmazállapotú huminsav minták ESR vizsgálatának eredményét tárgyaljuk. A vizsgálatnak alávetett huminsav mintákat az ismert módszerrel készítettük [8, 9].

A gél formájában előállított huminsavra különböző mennyiségű 0,5 M-os $MnCl_2$ oldatot öntöttünk. Az egyensúlyi állapotban levő oldattól elválasztottuk a huminsav—mangán összetételű csapadékot és meghatároztuk az oldat Mn^{2+} tartalmát.

Ezután 3 cm-es ESR-készülékkel szobahőmérsékleten és a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén is összetett EPR színeképet kaptunk, amely hat széles és egy keskeny sávból állt. Az 1. ábrán a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén felvett ESR színeképek láthatók. A spektrum egyik része, amely hat széles sávból áll, az Mn^{2+} -ra jellemző hiperfinom szerkezetet mutatja [1, 3, 4].

Amint a [2, 4, 14] munkákból következik, a viszonylag nagy — 95 Ø értékű — hiperfinom felhasadás a kétvegyértékű Mn-ion párosítatlan d-elektronjainak nagyfokú lokalizációjáról tanúskodik. A mangán-iont torzítatlan tetraéder formájában veszik körül az első koordinációs szférában elhelyezkedő ligandumok, amelyeknek gyakorlatilag nincs kovalens hozzájárulásuk a mangán kémiai kötéséhez. Többet észlelték hasonló típusú spektrumot a mangán hidratált, kétvegyértékű $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ ionja esetében [2, 13].

A 2. ábrán látható az ESR spektrumok alapján meghatározott Mn^{2+} koncentráció a minta készítésekor felhasznált mangán-ion mennyiségének függvényében.

Az általunk észlelt spektrum másik része egy egyedülálló keskeny vonal, amely — amint az 1. ábrán látható — a minta készítéséhez felhasznált mangán mennyiségének növekedésével csökken. Az említett vonalhoz tartozó g-faktor a mérési hibahatáron belül (ami 0,0002) megegyezett a difenil-pikril-hidrazinnal (DFPH) kalibrált ESR sáv g-faktorával. A g-faktor értéke, izotróp jellege, valamint a vonal kis sáv szélessége és a párosítatlan spinek koncentráció-

jától való függetlensége lehetővé teszi, hogy ennek a vonalnak a természetét a huminsavban levő szabad gyökökkel hozzuk kapcsolatba.

A szabadgyök koncentráció változása, azaz csökkenése a mangán koncentrációjának növekedésével arról tanúskodik, hogy a szabad gyökök párosítatlan elektronjai kémiai kötést hoznak létre a mangánnal.

Az említett koncentráció-függés jó közelítésben egyenest ad (2. ábra). Ennek alapján felírhatjuk:

$$n_{sz} = n_0 \cdot e^{-N/C}, \quad (1)$$

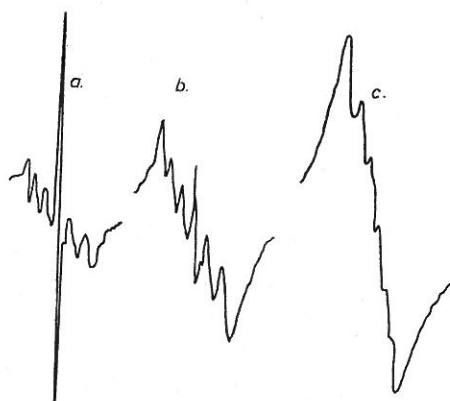
ahol n_{sz} a szabad gyökök koncentrációja,
 n_0 a szabad gyökök kezdeti koncentrációja a mangán távollétében,
 N a minta készítéséhez felhasznált mangán koncentrációja,
 C a folyamatra jellemző, koncentráció dimenziójú konstans.
 n_0 értéke 10^{20} g^{-1} , C pedig $2 \cdot 10^{-19} \text{ g}^{-1}$ volt.

Ebből már nem nehéz meghatározni az egy mangán-ionnal reakcióba lépő szabad gyökök számát:

$$m = \frac{7,7 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}}{2 \cdot 10^{19} \text{ g}^{-1}} = 3,8 \approx 4$$

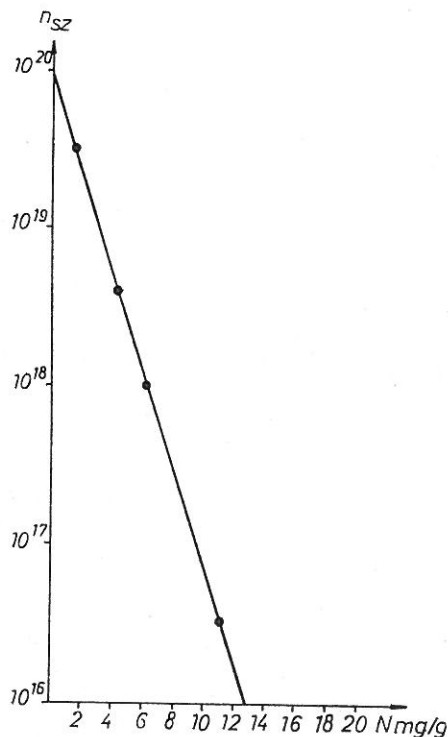
Az így kapott szám minden bizonnyal a mangán koordinációs számát adja ebben a komplex vegyületben.

A következő koordinációs szférák betöltődése valószínűleg $7,7 \cdot 10^{21} \text{ g}^{-1}$ kétvegyértékű, hidratált $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ iont eredményez.



1. ábra

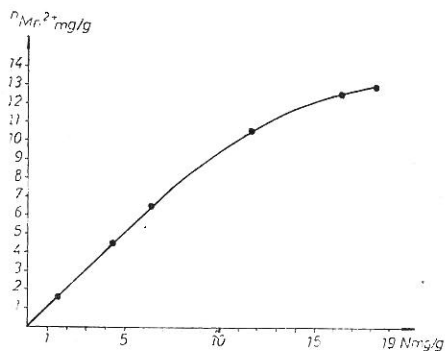
Különböző Mn-tartalmú, szilárd halmazállapotú, jurkovi barnaszénből extrahált huminsav ESR spektrumai 77°K hőmérsékleten 9000 Mhz frekvenciánál: a) Mn = 1,01 mg/g, b) Mn = 6,3 mg/g, c) Mn = 18,05 mg/g



2. ábra

A szabad gyökök koncentrációja a jurkovi barnaköszénből extrahált huminsavmintákhoz hozzáadott mangán mennyiségének függvényében, féllogaritmikus ábrázolásban

A kétvegyértékű Mn-ion tartalom koncentráció-függése nagy koncentráció értékeknél, amikor a komplexképzés gyakorlatilag már befejeződik (3. ábra), telítési görbe jellegét mutatja. Ez minden bizonnyal azzal magyarázható, hogy a mangán itt az ESR spektrumban hiperfinom szerkezetet nem mutató vegyületeket képez, mint pl. MnO , Mn^{2+} zárványok stb.



3. ábra

A kétvegyértékű Mn-ionok koncentrációja a jurkovi barnaszén mintákból extrahált huminsav-mintákhoz hozzáadott Mn mennyiségének függvényében

Összefoglalás

A jurkovi barnaszénből kinyert és mangánt tartalmazó huminsav esetében ESR spektrumok segítségével sikerült megvizsgálnunk a komplexképzés folyamatát. Az ESR-módszer nagyon hatékonynak bizonyult a komplexek koncentrációjának meghatározásában.

A mangán szerves vegyülettel alkotott komplexében meghatároztuk a mangán koordinációs számát, valamint a folyamatra jellemző C konstans értékét, amely a mangán (barnaszénből extrahált) huminsavakkal való komplexképző képességének kvantitatív mutatója.

Irodalom

- [1] ABRAGAM, A. & PRYCE, M. H. L.: Theory of the nuclear hyperfine structure of paramagnetic resonance spectra in crystals. Proc. Roy. Soc. (London) **A 205** 135–153. 1951.
- [2] AL'TSULLER, Sz. A., KOZÜREV, B. M. & SZALIHOV, Sz. G.: Dokl. AN SSSR. **71**, 775. 1950.
- [3] BLEANEY, B. & STEVENS, J. W. H.: Report on Progress in Physics. **16**, 108 1953.
- [4] CHAN, S. J., FUNG, R. M. & LÜTJE, H.: J. Chem. Phys. **47**, 2121. 1967.
- [5] DRAGUNOV, Sz. Sz. & ROZSDESZTVENSZKIJ, A. P.: Himija i himiceszckaja tehnologija. Vüp. 3 (16). Nedra. Moszkva. 1967.
- [6] FLAIG, W.: Chemical composition and physical properties of humus substances. Studies about Humus. 81–112. p. Praha. 1967.
- [7] KLEIST, H.: Acta Biol. Med. Germ. **11**, 156. 1963.
- [8] KONONOVA, M. M.: Organiceszckoe vesesesztvo pocsvü. Moszkva. Izd. AN SSSR. 1963.
- [9] KUHARENKO, G. A.: Himija tverdogo topliva. No. 4. 1968.
- [10] LARINA, N. K. & KASZATOCZSKIN, V. I.: Ionnye obnen i sztroenie guminovüeh kiszlot. Poesvovedenie. (9) 28–32. 1957.
- [11] ORLOV, D. Sz., ROZANOVA, O. N. & MATJUHINA, Sz. G.: Infrakrasznüe szpektrü pogloszesenija guminovüeh kiszlot. Poesvovedenie (1) 18–25. 1962.

- [12] ROY, M. M.: Electrometric titration of humic acid prepared from coal. *Kolloid Z.* **153**, 174–178. 1957.
- [13] TINKHAM, S. M., WEINSTEIN, R. & KIP, A. F.: Paramagnetic resonance in liquids. *Phys. Rev.* **84**, 848–849. 1951.
- [14] WIERINGEN, VAN J. S.: Paramagnetic resonance of bivalent manganese incorporated in various lattices. *Discuss. Faraday Soc.* **19**, 118–126. 1955.

Érkezett: 1971. január 25.

Study of Complex-formation Processes of Humic Acids Extracted from Brown Coals

JU. A. BRATASHEVSKI, O. I. GAJDAROV, S. A. GORDIENKO and
F. D. OVTCHARENKO

Microbiological Institute of the Ukrainian Academy of Sciences, Kiev (USSR)

Summary

The complex-formation processes of humic acids containing manganese and extracted from Jurkov brown coal were studied by ESR spectrum analysis. This method has proved to be very suitable for the determination of the concentrations of the complexes.

The coordination value of Mn, the value of constant C, characteristic of the processes (as a quantitative index of the complex-forming ability of Mn with humic acids extracted from brown coals) were determined in the Mn-organic compound complexes.

Fig. 1. ESR-spectra of solid humic acids of different Mn contents extracted from Jurkov brown coal, at 77°K temperature and 9000 Mhz frequency: a) Mn = 1.01 mg/g. b) Mn = 6.3 mg/g. c) Mn = 18.05 mg/g.

Fig. 2. Concentration of free radicals plotted against the quantity of Mn added to the humic acid samples extracted from Jurkov brown coal, shown in semilogarithmic scale.

Fig. 3. Concentration of bivalent Mn-ions plotted against the quantity of Mn added to the humic acid samples extracted from Jurkov brown coal.

Etude des procès de formation des complexes des acides humiques des lignites

JU. A. BRATACHEVSKI, O. I. GAJDAROV S. A. GORDIENKO et
F. D. OVTCHARENKO

Institut de Microbiologie de l'Académie des Sciences d'Ukraine, Kiev (USSR)

Résumé

Les procès de formation des complexes par des acides humiques de teneurs en manganèse et extraites des lignites de Jurkov ont été examinés à l'aide de leurs spectres ESR. Cette méthode s'est prouvée bien apte à déterminer les concentrations des complexes.

Dans les complexes Mn = composés organiques nous avons déterminé la valeur de coordination de Mn ainsi que les valeurs de la constante C, caractéristiques du procès, étant un indice quantitatif pour le pouvoir de formation des complexes de Mn avec les acides humiques extraites des lignites.

Fig. 1. ESR spectres des acides humiques solides aux teneurs différentes en Mn, extraites des lignites de Jurkov, à température de 77°K et à fréquence de 9000 Mhz: a) Mn = 1,01 mg/g. b) Mn = 6,3 mg/g. c) Mn = 18,05 mg/g

Fig. 2. Concentration des radicaux libres en fonction des quantités de Mn ajoutées aux échantillons d'acides humiques des lignites de Jurkov; représentation semi-logarithmique

Fig. 3. Concentration des ions bivalents de Mn en fonction des quantités de Mn ajoutées aux échantillons d'acides humiques des lignites de Jurkov

Исследование процесса комплексообразования гуминовых кислот бурых углей

БРАТАШЕВСКИЙ Ю. А., ГАЙДАРОВ О. И., ГОРДИЕНКО С. А. и
ОБЧАРЕНКО Ф. Д.

Институт Микробиологии Академии Наук УССР, г. Киев (СССР)

Резюме

С помощью спектров ЭПР в гуминовой кислоте юрковского бурого угля с содержанием марганца удалось исследовать процесс образования металлоорганических комплексов. Метод ЭПР оказался весьма эффективным для определения концентрации комплексов.

Определено координационное число марганца в марганцеорганическом комплексе, а также характеристическая константа S , являющаяся количественным показателем способности марганца к комплексообразованию по отношению гуминовой кислоты бурого угля.

Рис. 1. Спектры ЭПР в порошках гуминовой кислоты юрковского бурого угля с различным содержанием марганца, снятые при $T = 77^\circ\text{K}$ на частоте 9000 Мгц. а) $\text{Mn} = 1,01 \text{ мг/г}$ б) $\text{Mn} = 6,3 \text{ мг/г}$. в) $\text{Mn} = 18,05 \text{ мг/г}$.

Рис. 2. Зависимость концентрации свободных радикалов от количества введенного марганца в образцы гуминовой кислоты юрковского бурого угля, изображенная в полулогарифмическом масштабе.

Рис. 3. Зависимость концентрации двухвалентных ионов марганца от количества введенного марганца в образцы гуминовой кислоты юрковского бурого угля.