

A huminsavak komplexképzésének vizsgálata spektrofotometrikus módszerekkel

F. D. OVCSARENKO SZ. A. GORDIENKO és T. F. GLUSCSENKO
Az Ukrán Tudományos Akadémia Mikrobiológiai Intézete
Kiev (Szovjetunió)

A spektrofotometrikus abszorpciós módszer valamely anyag fényelnyelése és koncentrációja, illetve az elnyelő réteg vastagsága közti egyenes arányosságon alapul [3, 4, 7, 8].

A módszer alapját az általános, egyesített fényáteresztési törvény, a LAMBERT—BUGER—BEER törvény képezi:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C,$$

ahol D az optikai sűrűség (abszorpcióképesség),

ε a mólos extinkciós koefficiens (moláris abszorptivitás),

l a rétegvastagság cm-ben,

C az anyag koncentrációja mol/l-ben.

Egy színes anyag mólos extinkciós koefficiense és az oldat optikai sűrűsége, egy adott hőmérséklete, függ a színes oldaton áthaladó fény hullámhosszától.

Az elnyelési spektrum [$D = f(\lambda)$, vagy $\varepsilon = f(\lambda)$] előállítása céljából megmértük az optikai sűrűségek, vagy a mólos extinkciós koefficiensek értékeit a minket érdeklő színek tartományban.

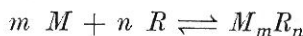
A komplexképzés spektrofotometrikus módszerrel való vizsgálatát az illető oldatok elnyelési színekének felvételével kezdtük. Különböző hullámhossz értékek mellett külön megmértük mind a koordinációs centrum, mind a ligandum szerepét betöltő ionokat tartalmazó oldatok, valamint azok keverékének optikai sűrűségét. A keverékben képződő komplexnek általában más a színe, mint a tiszta komponenseké. Komplexképzés esetén az optikai sűrűség az esetek többségében megnövekszik. Ennek alapján a vizsgálandó oldatokban a komplexképzés létrejöttére következtethetünk. Az elnyelési színek tanulmányozása során lehetett eldönteni, hogy milyen hullámhosszon célszerű a komplexképzési reakció vizsgálatát elvégezni. A komplexképzési reakció vizsgálatánál nagyon lényeges a komplex összetételének és termodinamikai jellemzőinek meghatározása. Ilyen jellemző a komplex stabilitási állandója, β_k .

A komplexképzés legelterjedtebb spektrofotometrikus vizsgálati módszere a JOB-módszer [5, 6].

Folytonos variációs módszer (JOB-módszer)

Ez a módszer a reagáló anyagok olyan izomólos koncentráció-arányának meghatározásán alapul, amely a keletkező komplex vegyület, M_mR_n maxi-

mális mennyiségének felel meg. A komplex vegyület mennyiségének a reagen-
seket tartalmazó oldat összetételétől való függésének görbéjére a következő
extrém-pont jellemző: az



reakció során keletkező $M_m R_n$ komplex vegyület lehetséges maximális kon-
centrációja; elhelyezkedése egyértelmű összefüggésben van az m és n sztöchió-
metrikus koefficienssekkel:

$$x_{\max} \frac{C_R}{C_R + C_M} = \frac{n}{n + m},$$

ahol C_M és C_R a reagáló komponensek kezdeti koncentrációja.

Az izomólos sorozat olyan oldatokból áll, ahol az M és R reagáló kompo-
nensek összkoncentrációja állandó, míg a C_R/C_M hányados értéke különböző.
A vizsgálatok kivitelezése céljából mindkét komponensből azonos mólos
koncentrációjú oldatot készítettünk, és különböző arányban elegyítettük
(általában 1 : 9-től 9 : 1-ig) úgy, hogy az oldatok összterfogata állandó legyen
($V_M + V_R = V_{\text{const.}}$). A méréseket állandó ionos erősség és pH mellett vé-
geztük. Miután megmértük az izomólos sorozathoz tartozó oldatok optikai
sűrűségét, egy grafikont készítettünk, melyen az optikai sűrűség értékeket a
komponensek koncentráció-arányának, vagy térfogat-arányának függvénye-
ként ábrázoltuk:

$$D = f\left(\frac{C_R}{C_M}\right), \quad D = f\left(\frac{V_R}{V_M}\right), \quad D = f\left(\frac{C_R}{C_M + C_R}\right).$$

A görbén megjelenő maximum a képződő komplex vegyület legnagyobb
mennyiségéhez tartozik és megadja a reagáló vegyületek sztöchiometrikus
arányát. Ha a különböző koncentrációjú oldatokkal kapott

$$D = f\left(\frac{C_R}{C_M + C_R}\right)$$

görbéken a maximum helye megegyezik, akkor ez arra utal, hogy a komplex
vegyület összetétele állandó.

Az izomólos görbe adatai alapján kiszámítható a mólos extinkciós koef-
ficiens (ε_k) és a komplex stabilitási állandója (β_k):

A komplex stabilitási állandóját az izomólos görbe tetszőleges két pont-
jára a következő kifejezés adja meg:

$$\beta_k = \frac{C_K}{(C'_R - C'_K)(C'_M - C'_K)} = \frac{C''_K}{(C''_R - C''_K)(C''_M - C''_K)},$$

ahol C'_M és C''_M , illetve C'_R és C''_R az M és R komponensek kezdeti koncentrációja
a két pontban. Abban az esetben, ha $l = 1$ cm, $C_K = D/\varepsilon_k$, akkor

$$\frac{D/\varepsilon_K}{[C(1-x') - D'/\varepsilon_K](Cx' - D'/\varepsilon_K)} = \frac{D''/\varepsilon_K}{[C(1-x'') - D''/\varepsilon_K](Cx'' - D''/\varepsilon_K)};$$

ahol $x = \frac{C_M}{C}$, $C = C_M + C_R$ a komponensek összkoncentrációja az izomólos sorozatban.

Az ismeretlen ε_K értéket a fenti egyenletből kapjuk meg:

$$\varepsilon_K = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{D(D'')^2 - D'' \cdot D^2}{D''[x' - (x')^2] + D'[(x'')^2 - x'']}}$$

A huminsavak negyedik periódusbeli átmeneti fémekkel történő komplexképzésének vizsgálatához jurkovi, korosztisovi és balahovi barnaszénből, valamint szumszki, zamglajevi és kodrianszki tőzgeből extrahált huminsavakat használtunk.

A folytonos variációs módszert alkalmazva azt találtuk, hogy a $D = f(C_R/C_M)$ görbén a maximumok elmosódtak és erősen eltolódtak az izomólos sorozatok szélei felé (3. és 4. ábra). Ez arra utal, hogy vagy instabilis komplex képződik, melynél a sztöchiometriai koefficiensek hányadosa törtszám, vagy M_mR_n típusú, többcentrumos komplex képződik. A komplexképződés nevezetes állandóinak kísérleti és számított értékei az 1. táblázatban találhatóak.

1. táblázat

Folytonos variációs módszerrel huminsavak réz(II)-komplexeire nyert értékek

(1) Huminsav	ε_K	C_K	n	β_K
a) Jurkovi barnaszén	$2,72 \cdot 10^6$	$5,85 \cdot 10^{-4}$	0,11	$4,5 \cdot 10^4$
b) Szumszki tőzeg	—	$4,55 \cdot 10^{-6}$	0,69	$1,3 \cdot 10^6$
c) Korosztisovi barnaszén	$0,32 \cdot 10^4$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	0,16	$1,75 \cdot 10^2$

A folytonos variációs módszerrel meghatározott stabilitási állandó nem nagy, azonban annál nagyobb, minél nagyobb n. β_K akkor a legnagyobb, ha a fém és a ligandum aránya ≈ 1 , vagyis ilyen komponens-arány esetén jön létre a stabilis komplexképződés legoptimálisabb feltétele.

Mólarány-módszer

A mólarány-módszer a komplexek vizsgálatának legáltalánosabb módja. A módszer lényege, hogy megállapítjuk D (vagy $\Delta D = D_{C_M} - D_M - D_R$) értékének az egyik komponens koncentrációjától való függését, miközben a másik komponens koncentrációját állandó értéken tartjuk.

A görbén levő töréspont a sztöchiometriai koefficiensek olyan arányának felel meg, amely a reagáló komponensek koncentráció arányával egyenlő.

Egycentrumú komplexek esetében a C_R/C_M érték a töréspontban egész értéket ad (1, 2, 3), a C_M/C_R érték ennek megfelelően 1,0,5, és 0,33. M_mR_n típusú többcentrumos komplexek esetében a C_R/C_M értéke nem egész szám.

Az n és m sztöchiometriai koefficienseket a látszólagos mólos extinkciós koefficiensek hányadosa alapján határozzuk meg:

$$n = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{D_{\text{lim}}/(C_M \cdot 1)}{D'_{\text{lim}}/(C_R \cdot 1)}; \quad m = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{D'_{\text{lim}}/(C_R \cdot 1)}{D_{\text{lim}}/(C_M \cdot 1)}$$

Ha l valamennyi esetben azonos, akkor

$$n = \frac{D_{\text{lim}} \cdot C_R}{D'_{\text{lim}} \cdot C_M}; \quad m = \frac{D'_{\text{lim}} \cdot C_M}{D_{\text{lim}} \cdot C_R}$$

Az előző képletekben ε és ε' a látszólagos mólos extinkciós koefficiens $C_M = \text{const.}$, illetve $C_R = \text{const.}$ esetében.

$$\varepsilon_{\text{látsz.}} = \frac{\Delta D^\circ}{1 \cdot C_K}, \quad \text{míg} \quad n\varepsilon_{\text{látsz.}} = \varepsilon_K;$$

Ismerve a komplex ε_K értékét és összetételét (M_mR_n), megállapítható C_K és β_K :

$$\varepsilon_K = \frac{n\Delta D_{\text{lim}}}{1 \cdot C_K},$$

ahol n a sztöchiometrikus koefficiens, C_R az R komponens koncentrációja, amely a $C_M = \text{const.}$ esetben a ΔD_{lim} határértéknek felel meg;

$$C_K = \frac{\Delta D}{1(\varepsilon_K - m\varepsilon_M - n\varepsilon_R)},$$

$$\beta_K = \frac{C_K}{(C_M - mC_K)^m (C_R - nC_K)^n}$$

BABKO [1] kimutatta, hogy kis stabilitású, egycentrumú (MR_n) komplexek rendszerében az ε_K és β_K közelítő értékét kiszámíthatjuk két oldat optikai sűrűség mérése alapján, ha a komplexképző anyag (M) koncentrációja azonos. Eközben teljesül a $C_R \geq C_K$ feltétel és $(C_R - nC_K) = C_R$, és akkor

$$\beta_K = \frac{C_K}{(C_M - C_K) \cdot C_R^n},$$

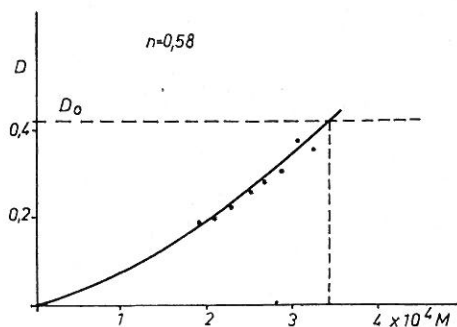
$$\varepsilon_K = \frac{1}{l} \cdot \frac{D''[(C_R^n) - (C'_R)^n]}{C_M[(C''^n) - \frac{D''}{D}(C_R^n)]}$$

$$\varepsilon'_K = \frac{D'}{\varepsilon_K \cdot l}$$

Ha az R és M komponensek abszorbeálnak, akkor a D' , D'' és ε_K mennyiségek helyett a $\Delta D'$, $\Delta D''$ és $\Delta \varepsilon$ különbségek értékét használják fel, ahol

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_K - \varepsilon_M - n\varepsilon_R.$$

Az 1. ábrán a szumszki tőzegeből kinyert huminsavak telítési görbéje látható.



1. ábra

A szumszki tőzeg huminsavának telítési görbéje: $C_{Cu} = 6 \cdot 10^{-4} M$, $\lambda = 450,0$

A mólarány-módszerrel kapott komplexképzési konstansokat a 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat

A mólarány-módszerrel huminsavak réz(II)-komplexeire nyert értékek

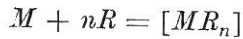
(1) Huminsav	C_{Cu}	[R]	[M]	n	β_K
a) Szumszki tőzeg	$6,03 \cdot 10^{-4}$	$0,375 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$	0,58	$3,62 \cdot 10^2$
b) Kodrianszki tőzeg	$6,03 \cdot 10^{-4}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$3,02 \cdot 10^{-4}$	0,62	$2 \cdot 10^2$
c) Korosztisovi barnaszén	$6,03 \cdot 10^{-4}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-4}$	0,16	$1,75 \cdot 10^2$

A β értéke nem nagy. Ez a legmagasabb rendű komplex stabilitási konstansa, minthogy a számítás a K pontra (telítés) vonatkozik. A görbe a K pontig homorú jellegű, ami arra utal, hogy a huminsav—réz rendszerben egy egész sor komplex vegyület képződik.

A mólarányok módszerével kapott stabilitási állandó értéke kisebb, mint a folytonos variációs módszerrel kapott β_K érték.

Korlátolt logaritmikus módszer [2]

Ez a módszer a kis stabilitású, egycentrumos komplex vegyületek összetételének meghatározására alkalmas és az oldat optikai sűrűségének az egyik komponens koncentrációjától való logaritmikus függés meghatározásán alapul (1. ábra):

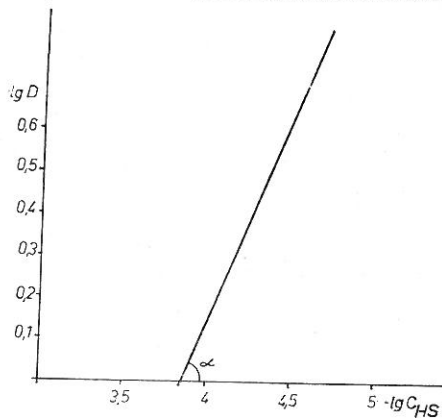


$$n \cdot \lg [R] = \lg [MR_n] - \lg \beta_K [M]$$

β_K a komplex stabilitási állandója;

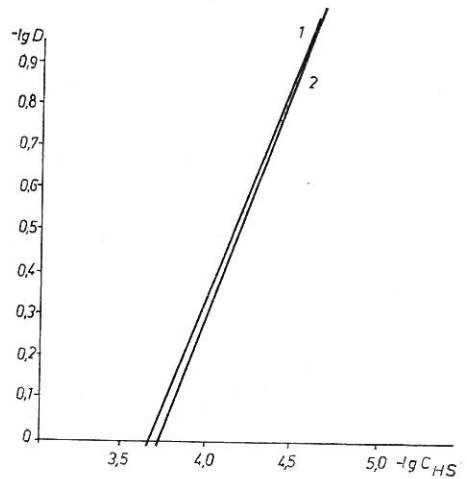
$$\lg [M] - \lg [MR_n] = -n \cdot \lg [R] - \lg \beta_K.$$

Állandó C_M koncentráció mellett a függés lineáris, ahol az egyenes iránytangense a sztöchiometrikus koefficienssel, n -nel egyenlő. Ha az oldat optikai sűrűsége egyenesen arányos a képződő komplex koncentrációjával, akkor a sztöchiometrikus koeffi-



2. ábra

Az oldat optikai sűrűségének logaritmikus függése a balahovi barnaszénből extrahált huminsav koncentrációjától: $\lambda = 500$, $n = \operatorname{tg} \alpha = 1$, valamennyi C_m értékre



3. ábra

Az oldat optikai sűrűségének logaritmikus függése a zamglajevi tőzegeből kinyert huminsav koncentrációjától: $\lambda = 450$, $n_1 = \operatorname{tg} \alpha_1 = 1,05$, $n_2 = \operatorname{tg} \alpha_2 = 1,0$, $C_{Cu1} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{Cu2} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

cienst (n) annak az egyenesnek az iránytangenséből határozzuk meg, melyet az egyik komponens koncentrációja logaritmusának függvényében az optikai sűrűség logaritmusa ad:

$$- \lg D = f[- \lg C_R].$$

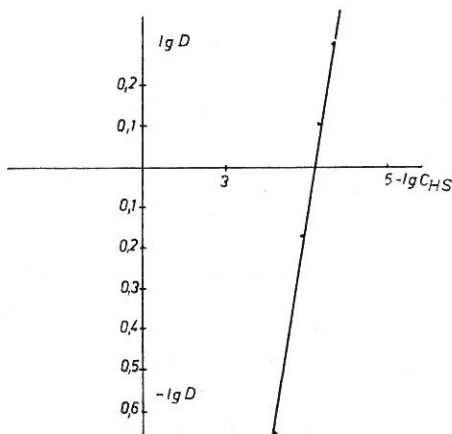
Ennek az egyenesnek az iránytangense egyenlő n -nel. Ezt a módszert, amely nem veszi figyelembe az MR_n komplex összetételében a reagáló komponensek koncentrációját, csak azzal a feltétellel alkalmazhatjuk, hogy a komponensek

3. táblázat

A barnaszemek és tőzegek huminsavjai réz(II)-vel alkotott komplexeinek stabilitási állandói

(1) Huminsav	$C_{Cu} \times 10^{-4} M$	$C_K (M)$	ϵ_K	n	β_K
a) Korosztisovi szén	10,05	$8,97 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^3$	1,17	$2,08 \cdot 10^3$
b) Balahovi szén	4,02	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$4,66 \cdot 10^3$	1,05	$1,22 \cdot 10^3$
c) Jurkovi szén	6,03	$1,78 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^3$	1,30	$1,54 \cdot 10^3$
d) Szumszki tőzeg	6,03	$3,01 \cdot 10^{-4}$	—	0,58	$3,62 \cdot 10^2$
e) Kodrianszki tőzeg	6,03	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$4,63 \cdot 10^3$	0,84	$1,75 \cdot 10^2$
f) Zamglajevi tőzeg	4,02	$9,73 \cdot 10^{-5}$	$5,66 \cdot 10^3$	1,05	$2,2 \cdot 10^3$
g) Zamglajevi tőzeg	8,60	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$4,73 \cdot 10^3$	1,0	$1,29 \cdot 10^3$

koncentrációja valamennyi kísérletben jelentősen felülmúlja a keletkező komplex koncentrációját, C_R -t, azaz, $C_R \gg nC_K$ és $C_M \gg C_K$.



4. ábra

Korosztisovi barnaszén huminsav: $C_{Cu} = 10 \cdot 10^{-4} M$, $\lambda = 500$, $n = 1,2$

TOLMACSOV [9] a következő feltételeket javasolja, melyek teljesülésekor az egyenes meredeksége ($tg \alpha$) az n valódi értékéhez közel van:

1. kis β_K érték,
2. C_M -nek nem szabad nagynak lennie,
3. C_R -nek az M komponens koncentrációjához képest jelentéktelen feleslegben kell lennie.

Kísérleteink során a huminsav oldatok koncentrációja $0,95 - 3,02 \cdot 10^{-4} M$ között változott, míg a fém koncentrációja állandó volt $6 \cdot 10^{-4} M$ érték körül. Az elegy összterfogata állandó volt (50 ml). Megmértük ezeknek az oldatoknak az optikai sűrűségét és a huminsav koncentrációjának függvényében ábrázoltuk (1 — 4. ábra).

Az MR_n típusú kis stabilitású, egycentrumos komplex ϵ_K és β_K értékeinek számításakor BABKO [1] módszerét alkalmaztuk.

A vizsgálatok eredményeit a 3. és 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat

A jurkovi barnaszénből nyert huminsavak különböző átmeneti fémekkel alkotott komplexekének stabilitási állandói

(1) Fém	C_K (10^{-4})	(2) A fém koncentrációja	ϵ_K	n	β_K
Cu(II)	1,78	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^3$	1,3	$1,54 \cdot 10^5$
	0,125	$4 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^4$	0,8	$2,28 \cdot 10^5$
	0,62	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,13 \cdot 10^4$	0,8	$6,05 \cdot 10^5$
MnSO ₄		$8 \cdot 10^{-4}$		1	$6,05 \cdot 10^5$
	0,187	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,35 \cdot 10^4$	1,6	$1,6 \cdot 10^4$
MnCl ₂	1,15	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,27 \cdot 10^3$	1,3	$1,76 \cdot 10^4$
	0,46	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,82 \cdot 10^3$	1,3	$3,58 \cdot 10^3$
Mg(II)	0,384	$4 \cdot 10^{-4}$	$8,62 \cdot 10^3$	0,56	1,01
	0,715	$8 \cdot 10^{-4}$	$6,43 \cdot 10^3$	0,65	20,1
Ca(II)	1,47	$4 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^3$		
Zn(II)		$6 \cdot 10^{-4}$		1	$2,08 \cdot 10^3$
	0,617	$6 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^3$	1	$4,13 \cdot 10^2$
	0,44	$8 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^4$	0,7	$1,79 \cdot 10$
Cr(III)	0,5	$4 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^3$	~1,4	$1,5 \cdot 10^4$
	1,48	$6 \cdot 10^{-4}$	$5,57 \cdot 10^4$		$3,43 \cdot 10^4$
Fe(II)	3,13	$6 \cdot 10^{-4}$	$0,182 \cdot 10^4$	0,77	$7,95 \cdot 10^2$

* A stabilitási sor: Cu > Mn > Cr > Ca > Fe(II) = Zn > Mg.

Összefoglalás

1. A tőzezből és barnaszénből extrahált huminsavak fémekkel való komplexképzésének vizsgálatára spektrofotometrikus módszereket alkalmaztunk.

2. Meghatároztuk néhány fém huminsavval alkotott komplexének stabilitási állandóját.

3. Az említett rendszerekben a komplexképzés vizsgálatára leginkább a korlátolt logaritmusos módszer használható.

Irodalom

- [1] BABKO, A. K.: Fiziko-himieszkij analiz kompleksznüh szoedinenij v rasztvorah. Kiev. Izd. AN USSR. 1955.
- [2] BENT, H. E. & FRENCH, C. L.: The structure of ferric thiocyanate and its dissociation in aqueous solutions. J. Am. Chem. Soc. **63**. 568—572. 1941.
- [3] B'ERRUM, JA.: Obrazovanie amminov metallov v vodnom rasztvore. Izd. IL. 1961.
- [4] BULATOV, M. I. & KALINKIN, I. P.: Prakticeszkoe rukovodstvo po fotokolorimetri-ceszkimi i spektrofotometricseszkimi metodami analiza. Izd. Himija. Moszkva. 1968.
- [5] JOB, P.: Analyt. Chim. **9**. 113. 1928.
- [6] OSZTROMÜSZLENSZKIJ, I. I.: ZsRFHO, **42**. 1332, 1500. 1910.
- [7] SLEFER, G. L.: Komplekszoobrazovanie v rasztvorah. Izd. Himija. Moszkva. 1964.
- [8] SZTEPANOV, N. I.: Dokl. AN SSSR. A. **31**. 1924; Izv. AN SSSR. Szer. Him. **2**. 219. 1936.
- [9] TOLMACSEV, V. N.: Tr. Inszt. Himii HGU. **12**. 83—89. 1954.

Érkezett: 1971. január 25.

Spectrophotometric Study of the Complex-formation Processes of Humic Acids

F. D. OVCHARENKO, S. A. GORDIENKO and T. F. GLUSHCHENKO

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

Summary

Spectrophotometric methods were used for the study of the complex-formation processes of metals with humic acids extracted from peats and brown coals.

The stability constants of the complexes formed from humic acids and different metals were determined.

The limited logarithmic method was found to be most suitable for the study of the complex formation processes in the systems mentioned.

Table 1. Values for humic acid — Cu(II)-complexes determined by the continuous variation method. (1) Humic acid from a) Jurkov brown coal, b) Sumsk peat and c) Korostisov brown coal.

Table 2. Values for humic acid — Cu(II)-complexes determined by the molar ratio method. (1) Humic acid from a) Sumsk peat, b) Kondriansk peat and c) Korostisov brown coal.

Table 3. Stability constants of Cu(II) complexes formed with humic acids of brown coals and peats. (1) Humic acid from a) Korostisov brown coal, b) Balahov brown coal, c) Jurkov brown coal, d) Sumsk peat, e) Kondriansk peat and f) Zamglaev peat.

Table 4. Stability constants of complexes formed from different metals and humic acids extracted from Jurkov brown coal. (1) Metal. (2) Metal concentration.* Stability series

Fig. 1. Saturation curve of humic acid extracted from Sumsk peat: $C_u = 6 \cdot 10^{-4}M$, $\lambda = 450,0$

Fig. 2. Logarithmic correlation between the optical density of the solution and the concentration of humic acid extracted from Balahov brown coal: $\lambda = 500$, $n = \operatorname{tg}\alpha = 1$ for all the C_M values

Fig. 3. Logarithmic correlation between the optical density of the solution and the concentration of humic acid extracted from Zaglaev peat: $\lambda = 450$, $n_1 = \operatorname{tg}\alpha_1 = 1,05$, $n_2 = \operatorname{tg}\alpha_2 = 1,0$, $C_{Cu1} = 4 \cdot 10^{-4}M$, $C_{Cu2} = 8 \cdot 10^{-4}M$

Fig. 4. Logarithmic correlation between the optical density of the solution and the concentration of humic acid from Korostisov brown coal: $C_u = 10 \cdot 10^{-4}M$, $\lambda = 500$, $n = 1,2$

Méthodes spectrophotométriques pour étudier les procès de formation des complexes par les acides humiques

F. D. OVTCHARENKO, S. A. GORDIENKO et T. F. GLOUCHTCHENKO

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

Résumé

La formation des complexes entre les métaux et les acides humiques provenant des tourbes et des lignites a été étudiée par des méthodes spectrophotométriques.

Les constantes de stabilité des complexes formées entre les acides humiques et les métaux différents ont été aussi déterminées.

La méthode des logarithmes limités s'est prouvée comme la plus appropriée pour examiner les procès de formation des complexes dans les systèmes mentionnés.

Tableau 1. Valeurs des complexes d'acides humiques — Cu(II) déterminées par la méthode des variations continues. (1) Acide humique a) de lignite de Jurkov, b) de tourbe de Sumsk et c) lignite de Korostisov

Tableau 2. Valeurs des complexes d'acides humiques — Cu(II) déterminées à l'aide du rapport molaire. (1) Acide humique a) de tourbe de Sumsk, b) de tourbe de Kondriansk et c) de lignite de Korostisov

Tableau 3. Constantes de stabilité des complexes formés entre les différents métaux et les acides humiques des lignites et des tourbes. (1) Acide humique a) de lignite de Korostisov, b) de lignite de Balahov, c) de lignite de Jurkov, d) de tourbe de Sumsk, e) de tourbe de Kondriansk et f) de tourbe de Zamglav

Tableau 4. Constantes de stabilité des complexes formés entre les différents métaux et les acides humiques de lignite de Jurkov. (1) Métal. (2) Concentration des métaux. * = Séries de stabilité

Fig. 1. Courbe de saturation de l'acide humique extraite de la tourbe de Sumsk: $C_{Cu} = 6 \cdot 10^{-4}M$, $\lambda = 450,0$

Fig. 2. Corrélation logarithmique entre la densité optique de la solution et la concentration de l'acide humique extraite de la lignite de Balahov: $\lambda = 500$, $n = \operatorname{tg} \alpha = 1$ pour toutes les valeurs de C_M

Fig. 3. Corrélation logarithmique entre la densité optique de la solution et la concentration de l'acide humique extraite de la tourbe de Zaglav: $\lambda = 450$, $n_1 = \operatorname{tg} \alpha_1 = 1,05$, $n_2 = \operatorname{tg} \alpha_2 = 1,0$ $C_{Cu1} = 4 \cdot 10^{-4}M$, $C_{Cu2} = 8 \cdot 10^{-4}M$

Fig. 4. Corrélation logarithmique entre la densité optique de la solution et la concentration de l'acide humique de la lignite de Korostisov: $C_{Cu} = 10 \cdot 10^{-4}M$. $\lambda = 500$, $n = 1,2$

Спектрофотометрические методы исследования комплексообразования гуминовых кислот

ОВЧАРЕНКО Ф. Д., ГОРДИЕНКО С. А. и ГЛУЩЕНКО Т. Ф.
Институт Микробиологии Академии Наук УССР, г. Киев (СССР)

Резюме

1. Применены спектрофотометрические методы для исследования комплексообразования гуминовых кислот торфов и бурых углей с металлами.

2. Определены константы стойкости некоторых комплексов гуминовых кислот с металлами.

3. Наиболее приемлемым для исследования комплексообразования в указанных системах является ограниченно-логарифмический метод

Табл. 1. Константы комплексообразования гуминовых кислот бурых углей и торфов с медью (II), определенные методом изолярических серий. (1) Гуминовая кислота. а) Юрковский бурый уголь. б) Сумской торф. в) Коростышевский бурый уголь.

Табл. 2. Константы комплексообразования гуминовых кислот бурых углей и торфов с медью, определенных методом молярных отношений. (1) Гуминовая кислота. а) Сумской торф. б) Кодрянский торф. в) Коростышевский бурый уголь.

Табл. 3. Константы комплексообразования гуминовых кислот бурых углей и торфов с медью (II). (1) Гуминовые кислоты. а) Коростышевский уголь. б) Балаховский уголь. в) Юрковский уголь. д) Сумской торф. е) Кодрянский торф.

Табл. 4. Константы комплексообразования гуминовой кислоты юрковского бурого угля с металлами переходного ряда. (1) Металл. (2) Концентрация металла. * ряд стойкости.

Рис. 1. Кривая насыщения гуминовой кислоты сумского торфа. $C_{Cu} = 6,10^{-4}M$, $\lambda = 450,0$.

Рис. 2. Логарифмическая зависимость оптической плотности раствора от концентрации гуминовой кислоты из балаховского угля: $\lambda = 500$, $n = \operatorname{tg} \alpha = 1$, для всех значений C_M .

Рис. 3. Логарифмическая зависимость оптической плотности раствора от концентрации гуминовой кислоты замглаевского торфа. $\lambda = 450$, $n_1 = \operatorname{tg} \alpha_1 = 1,05$, $n_2 = \operatorname{tg} \alpha_2 = 1,0$ $C_{Cu1} = 4 \cdot 10^{-4}M$, $C_{Cu2} = 8 \cdot 10^{-4}M$.

Рис. 4. Коростышевская гуминовая кислота: $C_{Cu} = 10 \cdot 10^{-4}M$. $\lambda = 500$, $n = 1,2$.