

## A huminsavak komplexképzésének vizsgálata potenciometrikus módszerrel

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

A potenciometrikus módszert alkalmazták már a talajból, tőzegből és barnaszénből kinyert huminsavak fizikai-kémiai tulajdonságainak vizsgálatában PURI [7], KAWAGUCHI és KYUMA [4] PUUSTJÄRVI [8], ROY [9], HIMES és BARBER [2], van DIJK [1]).

Ez a módszer lehetővé teszi a disszociációs állandók értékének, valamint a savas, vagy bázisos csoportok mennyiségének meghatározását abból a célból, hogy megbecsüljük, milyen mértékben vesznek részt az ionogén csoportok a különböző, molekulán belüli szerkezetekben.

A potenciometrikus titrálással voltaképpen a molekulák ionizációs fokának az oldatban levő hidrogénion koncentrációtól való függését tanulmányozzuk [3, 5, 6]. A potenciometrikus titrálási módszer a „fém — fémsó oldat” határfelületen létrejövő potenciál mérésén alapul. A potenciál nagyságának és a fémionok aktivitásának kapcsolatát a NERNST-egyenlet írja le:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_M, \quad (1)$$

ahol  $E_0$  a standard potenciál,  
 $R$  az univerzális gázállandó,  
 $T$  az abszolút hőmérséklet,  
 $F$  a Faraday-szám,  
 $n$  az elektronok száma (a fémion vegyértéke),  
 $a_M$  a fémion aktivitása.  
 25 °C-ra az egyenlet a következő:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg [M] \quad (1a)$$

Az oldatok pH értékének meghatározására is ugyanezt az egyenletet használják:

$$E_H = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln (H^+),$$

vagy

$$E_H = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{H^+},$$

de mivel a standard potenciál ( $E_0$ ) értékét hidrogénelektróddal mérik, a hidrogén-elektrod potenciálját pedig megállapodás szerint nullának lehet venni, az egyenlet a következő alakra hozható:

$$E_H = \frac{RT}{nF} \ln(H^+), \quad (2)$$

és 25 °C-on:

$$E_H = 0,059 \lg [H^+], \text{ vagy } E_H = 0,059 \lg a_{H^+}. \quad (3)$$

Kalomel elektródot használva, melynek  $E_K$  potenciálja ismert, meghatározható a vizsgálandó oldat  $E_x$  értéke:

$$E_x = E_K - E_H$$

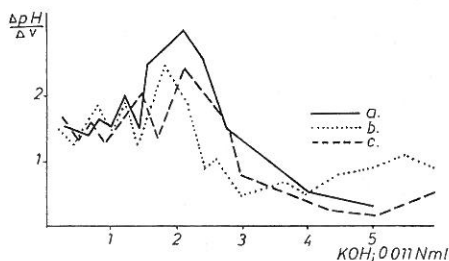
$$E_H = 0,059 \lg [H^+]$$

és akkor

$$-\lg [H^+] = \text{pH} = \frac{E_x - E_K}{0,059}. \quad (4)$$

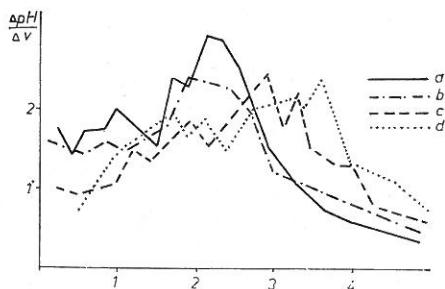
A titrálásra elhasznált lúghoz viszonyított  $\Delta E/\Delta V$  érték adja a potenciometrikus titrálás differenciál-görbéjét, melyen világosan láthatók az ekvivalencia-pontokhoz tartozó maximumok.

A vizsgálatokhoz ukrainai lelőhelyekről származó néhány fajta tőzegből és barnaszénből kinyert huminsavat választottunk.



1. ábra

A balahovi szénből nyert huminsav differenciális titrálási görbéje: a) huminsav +  $Zn^{2+}$ , b) huminsav +  $Ca^{2+}$ , c) huminsav +  $Mn^{2+}$



2. ábra

A balahovi szénből nyert huminsav differenciális titrálási görbéje: a) huminsav, b) huminsav +  $Co^{2+}$ , c) huminsav +  $Cu^{2+}$ , d) huminsav +  $Fe^{3+}$

Az átmeneti fémet is tartalmazó huminsavak titrálásakor a titrálási görbe alacsonyabb volt, mint a tiszta huminsav esetében. Ez azzal magyarázható, hogy a huminsav és a fém kölesönhatásakor a hidrogén megfordítható kiszorítása játszódik le. A titrálási görbék az 1., 2. és 3. ábrán láthatók.

A huminsav jelenléte az oldatban a fém-hidroxid képződésének gátlásához vezet. A huminsav és fém együttes vizes titrálásakor a differenciál-görbé-

nek a fém-hidroxid kicsapódásához tartozó maximumai eltolódnak, ha fémfelesleg van az elegyben. Abban az esetben, amikor az elegyben fém-hiány van, a fémhidroxid kicsapódási pillanatához tartozó maximum egyáltalán nem jelenik meg.

Még a huminsavhoz viszonyítva kis mennyiségű mangán, cink és kalcium is hidroxidot képez a lúgos titrálásakor és ez a maximum-hely megegyezik a huminsav ekvivalencia-pontjával.

A huminsavak vas és réz jelenlétében történő titrálásakor a differenciális görbén az összes maximum-sáv eltűnik.

A huminsavak komplexképzésének vizsgálatakor a következő módszert alkalmaztuk. Az egyik elektródot a fém-só oldatába helyeztük, a másikat pedig ugyanilyen fém-só és ligandum (huminsav) oldatába. A mérésekhez olyan oldatokat készítettünk, amelyekben a fém koncentrációja azonos, a ligandum pedig növekvő. Meghatároztuk a potenciált a sorozat valamennyi oldatában, ami 25 °C-on a következő képletel fejezhető ki:

$$E = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_M}{[M]}, \quad (5)$$

ahol  $C_M$  a fém össz-koncentrációja,  $[M]$  a szabad fém-ionok egyensúlyi koncentrációja.

A logaritmus jel utáni mennyiség a FRONEUS-függvény ( $\Phi$ ), azaz:

$$\Phi = \frac{0,059}{n} \lg \Phi$$

$$\Phi = \frac{C_M}{[M]}. \quad (6)$$

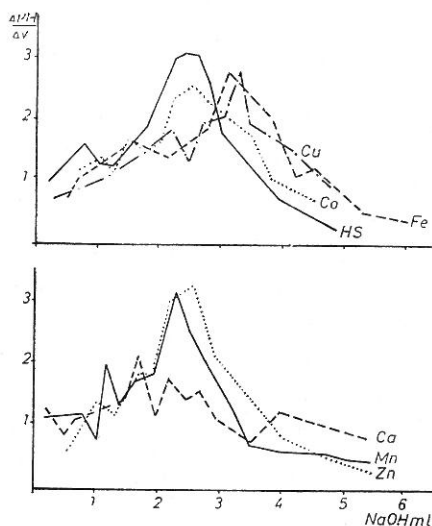
Megmérve valamennyi oldatra az  $E$  értéket, meg lehet határozni a  $\Phi$  függvényt, majd a LEDEN-módszert alkalmazva elvégezhető a stabilitási konstans kiszámítása a következőképpen.

A ligandum egyensúlyi koncentrációját a következő képlettel számíthatjuk ki:

$$[R] = C_R - n(C_M - [M]). \quad (7)$$

A  $\Phi$  függvény és  $[R]$  ismeretében az

$$F_1 = \frac{\Phi - 1}{[R]} = \beta_1 + \beta_2[R] + \dots \quad (8)$$

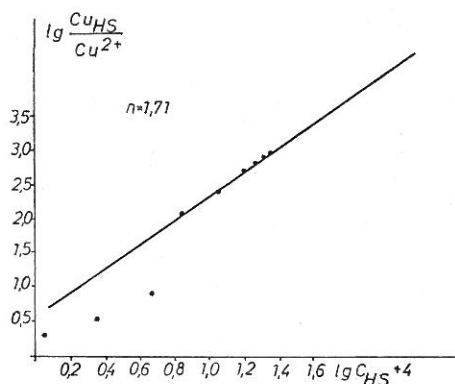


3. ábra

A zamglajevi tőzegtől nyert huminsav differenciális titrálási görbéje

összefüggés alapján meghatározható a  $\beta$  stabilitási állandó.  $[R] = 0$  esetében, vagyis amikor az összes ligandum molekula komplexet képez, az  $F_1$  függvény  $\beta_1$ -et ad.

A gyakorlatban  $F_1$ -et grafikus extrapolációval kapjuk meg, mint az  $F_1 = f(R)$  által az ordinátából lementzett szakaszt. Lépcsőzetesen lejátszódó komplexképzés esetén  $\beta_1$  ismeretében az összes többi konstans ( $\beta_2, \beta_3, \dots, \beta_n$ ) is kiszámítható hasonló, grafikus függvény-ábrázolással. Végül a legbonyolult-



3a. ábra

A  $\lg([\text{Cu}(\text{HS})_n^{2-n}]/[\text{Cu}^{2+}])$  érték függése a jurkovi barnaszénből nyert huminsav koncentrációjának logaritmusától.  $C_{\text{HS}} = 0,11 - 2,31 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

tabb,  $MR_n$  típusú komplexre vonatkozó  $F_n = f(R)$  függvény az abszcisszával párhuzamos egyenest ad.

Az összes többi  $F_i = f(R)$  függvény olyan egyenessel, vagy görbével ábrázolható, amely az abszcisszához képest szöveget zár be.

A potenciometrikus mérések eredményeit egyszerűbb módszerrel is fel lehet dolgozni.

Legyen az oldatban képződő komplex  $MR_n$  típusú, amelynek a disszociációs állandója:

$$\frac{[MR_n]}{[M]} = \frac{[R]^n}{K}, \quad (9)$$

vagy logaritmikusan alakban:

$$\lg \frac{[MR_n]}{[M]} = n \cdot \lg [R] - \lg K.$$

Ebben az egyenletben (egy egyenes egyenlete)  $n$  és  $K$  kivételével minden mennyiség ismert. Ha azonos koordináta-rendszerben ábrázoljuk a  $\lg([MR_n]/[M])$  értéket  $\lg [R]$  függvényében, egy egyenest kapunk, melynek iránytangense  $n$ -nel egyenlő. Az egyenes az ordináta tengelyt a  $\lg K$  értéknél metszi.

Ebben a munkában a jurkovi barnaszénből nyert huminsav és réz(II) között lejátszódó komplexképzés eredményeit mutatjuk be. A vizsgálatokat

I. táblázat

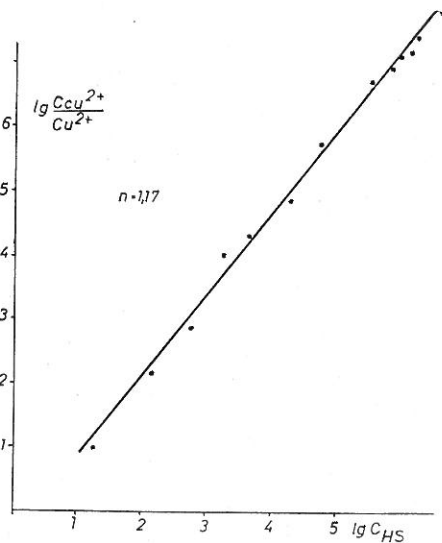
## A Cu(II)-huminsav komplex rendszer nevezetes állandói

$C_{HS}^*$ (M)	E(V) Cu/Cu <sup>2+</sup>	[Cu <sup>2+</sup> ] (M)	$\lg \frac{C_{Cu^{2+}}}{[Cu^{2+}]}$	$\lg IIS^0$	K
0	114	$1,96 \cdot 10^{-1}$	0	0	
$0,1155 \cdot 10^{-3}$	108	$8,92 \cdot 10^{-3}$	0,333	-3,937	$8,77 \cdot 10^{-8}$
$0,231 \cdot 10^{-3}$	102	$8,69 \cdot 10^{-3}$	0,542	-3,636	$1,77 \cdot 10^{-7}$
$0,462 \cdot 10^{-3}$	92	$6,02 \cdot 10^{-3}$	0,882	-3,336	$2,5 \cdot 10^{-7}$
$0,693 \cdot 10^{-3}$	86	$2,79 \cdot 10^{-3}$	2,092	-3,159	$3,22 \cdot 10^{-8}$
$1,155 \cdot 10^{-3}$	74	$9,29 \cdot 10^{-4}$	2,432	-2,937	$3,49 \cdot 10^{-8}$
$1,617 \cdot 10^{-3}$	68	$7,56 \cdot 10^{-4}$	2,702	-2,791	$3,29 \cdot 10^{-8}$
$1,848 \cdot 10^{-3}$	66	$6,99 \cdot 10^{-4}$	2,782	-2,733	$3,45 \cdot 10^{-8}$
$2,07 \cdot 10^{-3}$	64	$6,34 \cdot 10^{-4}$	2,852	-2,684	$3,7 \cdot 10^{-8}$
$2,31 \cdot 10^{-3}$	64	$6,36 \cdot 10^{-4}$	2,852	-2,636	$4,24 \cdot 10^{-8}$

\*\*  $K_{\text{átlag}} = 3,565 \cdot 10^{-8}$

vizes dimetil-formamidos oldatban végeztük. A huminsavat nagy koncentráció-intervallumban vizsgáltuk; a réz koncentrációja a különböző kísérletekben változott, egy kísérleten belül állandó volt. Az ion-erősséget állandó szintre állítottuk be (1 M KCl). A kísérlet körülményei között a CuCl<sub>2</sub> oldat  $E$  értéke + 0,114 V volt. A potenciál értékének (+ 0,114 V) ismeretében a NERNST-egyenlet (1a) alapján könnyen kiszámítható  $E_0$ :

$$E_0 = E - \frac{0,058}{n} \lg 1,96 \cdot 10^{-1} = + 0,138 \text{ V.}$$



1. ábra

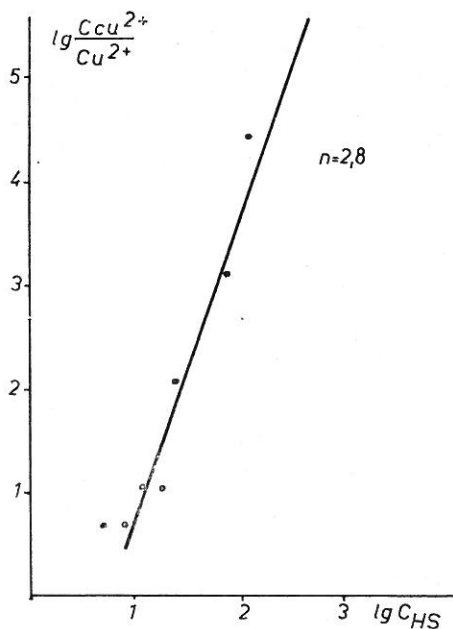
Logaritmikus függés a huminsav esetében.  $C_{HS} = 0,9 - 9 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

2. táblázat

## A Cu(II)-huminsav rendszer komplexképzésének jellemző adatai

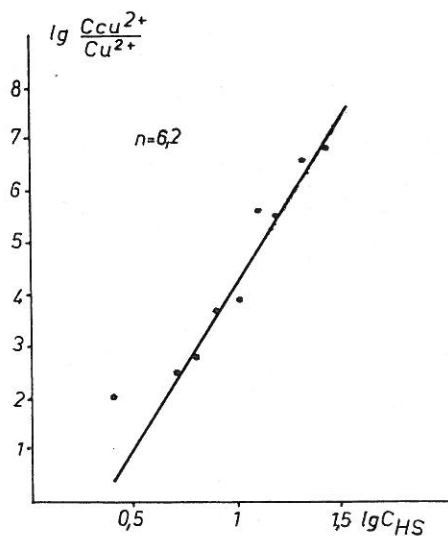
$\frac{C_{Hg}}{M \cdot 10^{-3}}$	E(V)	$\frac{[Cu^{2+}]}{(M)}$	$\lg \frac{C_{Cu^{2+}}}{[Cu^{2+}]}$	$\lg[H_2S]+4$	$K \cdot 10^{-5}$
0	115	$9,8 \cdot 10^{-2}$	0	0	—
0,9	87	$1,075 \cdot 10^{-2}$	0,909	0,952	3,251
1,35	81	$6,76 \cdot 10^{-3}$	1,130	1,130	3,237
1,8	77	$4,9 \cdot 10^{-3}$	1,279	1,255	3,17
2,25	67	$3,03 \cdot 10^{-3}$	1,496	1,352	3,505
2,7	65	$2,63 \cdot 10^{-3}$	1,559	1,432	2,7
3,6	65	$1,99 \cdot 10^{-3}$	1,684	1,557	2,855
4,5	67	$1,38 \cdot 10^{-3}$	1,845	1,654	2,515
6,3	51,5	$8,82 \cdot 10^{-4}$	2,045	1,798	2,375
6,75	50,5	$8,15 \cdot 10^{-4}$	2,077	1,839	2,475
7,2	50	$7,91 \cdot 10^{-4}$	2,091	1,858	2,535
7,65	49	$7,26 \cdot 10^{-4}$	2,127	1,884	2,5
8,55	48	$7,08 \cdot 10^{-4}$	2,138	1,932	2,735
9,00	47	$6,165 \cdot 10^{-4}$	2,200	1,954	8,942

$$K_{\text{átlag}} = 2,723 \cdot 10^{-5}$$



5. ábra

Logaritmikus függés a jurkovi szénből nyert huminsav esetében:  $C = 0,26-13 \cdot 10^{-4} M$



6. ábra

Logaritmikus függés a jurkovi szénből nyert huminsav esetében:  $C = 0,13-2,6 \cdot 10^{-3} M$

Ezután megmértük a huminsavat tartalmazó réz-só oldat  $E$  értékét. Ismerve  $E_0$ -at, kiszámítottuk a rézion egyensúlyi koncentrációját az oldatban. Első esetben

$$\lg [\text{Cu}^{2+}] = \frac{E - E_0}{0,058} - 1,05 \text{ V.}$$

Ebből az egyensúlyi koncentráció:  $[\text{Cu}^{2+}] = 8,92 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

Feltételezve, hogy az összes réz komplexet képez, elfogadtuk, hogy

$$[\{\text{Cu}(\text{HS})_n\}^{2-n}] = C_{\text{Cu}^{2+}}.$$

## 3. táblázat

A Cu(II)-huminsav rendszer komplexképzésének jellemző adatai

$C_{\text{HS}}$ (M · 10 <sup>-3</sup> )	$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)	$\lg \frac{[\text{Cu}(\text{HS})_n^{2-n}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$\lg C_{\text{HS}+5}$	E(V)	K
0,0	$4,9 \cdot 10^{-4}$	0	0	400	—
0,26	$3,02 \cdot 10^{-4}$	0,21	0,415	394	$1,1 \cdot 10^{-13}$
0,52	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,69	0,716	380	$2,57 \cdot 10^{-13}$
0,78	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,69	0,893	390	$7,77 \cdot 10^{-13}$
1,3	$4,67 \cdot 10^{-5}$	1,02	1,114	370	$1,51 \cdot 10^{-12}$
1,95	$4,26 \cdot 10^{-5}$	1,06	1,29	369	$4,37 \cdot 10^{-12}$
2,6	$4,18 \cdot 10^{-6}$	2,08	1,415	340	$8,32 \cdot 10^{-13}$
5,2	$1,15 \cdot 10^{-6}$	2,63	1,716	324	$1,74 \cdot 10^{-12}$
7,8	$3,8 \cdot 10^{-7}$	3,11	1,893	310	$1,74 \cdot 10^{-12}$
13,0	$1,58 \cdot 10^{-8}$	4,47	2,114	270	$3,02 \cdot 10^{-13}$

$$K_{\text{átlag}} = 1,326 \cdot 10^{-12}$$

## 4. táblázat

A Cu(II)-huminsav rendszer komplexképzésének jellemző adatai

$C_{\text{HS}}$ (M · 10 <sup>-3</sup> )	$[\text{Cu}^{2+}]$ (M)	E(V) Cu/Cu <sup>2+</sup>	$\lg \frac{[\text{Cu}(\text{HS})_n^{2-n}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$	$\lg C_{\text{HS}+4}$	K
0	$4,9 \cdot 10^{-4}$	414	0	0	0
0,13	$1 \cdot 10^{-4}$	394	0,69	0,114	$1,29 \cdot 10^{-25}$
0,26	$4,17 \cdot 10^{-6}$	354	2,07	0,415	$3,9 \cdot 10^{-25}$
0,39	$1,072 \cdot 10^{-5}$	366	1,66	0,591	$1,23 \cdot 10^{-23}$
0,52	$1,075 \cdot 10^{-6}$	338	2,62	0,716	$0,85 \cdot 10^{-23}$
0,65	$7,08 \cdot 10^{-7}$	332	2,84	0,813	$2,04 \cdot 10^{-23}$
0,78	$7,58 \cdot 10^{-8}$	304	3,81	0,893	$0,62 \cdot 10^{-23}$
1,04	$5,62 \cdot 10^{-8}$	300	3,94	1,019	$3,03 \cdot 10^{-23}$
1,30	$1,07 \cdot 10^{-9}$	250	5,66	1,114	$0,22 \cdot 10^{-23}$
1,56	$1,58 \cdot 10^{-9}$	252	5,49	1,193	$1,02 \cdot 10^{-23}$
2,08	$1,125 \cdot 10^{-10}$	222	6,64	1,319	$0,46 \cdot 10^{-23}$
2,6	$7,08 \cdot 10^{-11}$	216	6,84	7,415	$1,15 \cdot 10^{-23}$

$$K_{\text{átlag}} = 1,08 \cdot 10^{-23}$$

Valamennyi oldatra meghatároztuk az egyensúlyi koncentrációt és kiszámítottuk a  $\lg(C_{Cu^{2+}}/[Cu^{2+}])$  értéket, ami adott esetben  $\log \frac{C_{Cu^{2+}}}{C_{Cu^{2+}}} = 0,332$ .

Ábrázoltuk a  $\lg(C_{Cu^{2+}}/[Cu^{2+}])$  értékét  $\lg C_{HS}$  függvényében; egyenest kaptunk, ahol  $tg\alpha = n = 1,71$  (lásd a 3a ábrát).

Az egyenes az ordinátát 7,3-nél metszi, így a stabilitási konstans értéke:  $5,02 \cdot 10^{-8}$ . A stabilitási konstans értékét a (9) egyenletnek valamennyi adata való alkalmazásával még korrigálni kell.

Az 1. táblázat adatai alapján arra lehet következtetni, hogy a réz komplex vegyületet alkot a huminsavval, melyben egy rézatomra két huminsav molekula jut.

A kísérleti körülmények megváltoztatása, de mindenekelőtt a fém és a ligandum koncentrációjának változtatása különböző stabilitású komplexek keletkezéséhez vezet. Ennek megfelelően közöljük a többi kísérlet eredményét (2., 3. és 4. táblázat, valamint 4., 5. és 6. ábra).

### Összefoglalás

Potenciometrikus módszerrel megállapítottuk, hogy a huminsavak komplexképző képességgel rendelkeznek.

A huminsavak többféle komplex vegyületet képezhetnek a rézzel, melyek különböző stabilitásúak. LEDEN módszerével meghatároztuk a réznek a jurkovi barnaszénből kinyert huminsavval alkotott komplexére a stabilitási állandót. A  $K$  értékek  $2,72 \cdot 10^{-5}$  és  $1,08 \cdot 10^{-23}$  között változnak.

### Irodalom

- [1] DIJK, H. VAN: Electrometric titrations of humic acids. Sci. Proc. Roy. Dublin Soc. Ser. A. **1**. 163–176. 1960.
- [2] HIMES, F. L. & BARBER, S. A.: Chelating ability of soil organic matter. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. **21**. 368–373. 1957.
- [3] KAZARJÁN, I. A.: Fiziko-himieseszkie metodü analiza. Izd. Himija. Moszkva. 1964.
- [4] KAWAGUCHI, K. & KYUMA, K.: On the complex formation between humus and polyvalent cations. Soil & Plant Food. **5**. 54–63. 1959.
- [5] KRESKOV, A. P. & BÜKOVA, L. N.: Kiszlotno-osznovnoe titrovanie v nevodnüh szredah. Izd. Himija. Moszkva. 1967.
- [6] Osznovü molekuljarnoj biologii. Izd. Nauka. Moszkva. 1966.
- [7] PURI, A. N.: Soils: their physics and chemistry. Reinhold. New York. 1949.
- [8] PUUSTJÄRVI, V.: On the humic acids of peat soils. Acta Agric. Scand. **5**. 257–279. 1595.
- [9] ROY, M. M.: Electrometric titration of humic acid prepared from coal. Kolloid Z. **153**. 173–178. 1957.

Érkezett: 1971. január 25.



## Potentiometric 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

The complex-forming ability of humic acids was studied by potentiometric methods.

Several complexes of different stabilities can be formed from humic acids and Cu. The stability constant of complexes formed from Cu and humic acids extracted from Jurkov brown coal was determined by *Leden's* method. The K-values varied between  $2,72 \cdot 10^{-5}$  and  $1,08 \cdot 10^{-23}$ .

*Table 1.* Main constants in the Cu(II)-humic acid complex system. \* HS = humic acid. \*\*  $K_{average} = 3,565 \cdot 10^{-8}$

*Tables 2-4.* Characteristic data for complex formation abilities of Cu(II)-humic acid systems

*Fig. 1.* Differential titration curve of Balahov brown coal humic acid. a) Humic acid +  $Zn^{2+}$ , b) humic acid +  $Ca^{2+}$ , c) humic acid +  $Mn^{2+}$

*Fig. 2.* Differential titration curve of Balahov brown coal humic acid. a) Humic acid, b) humic acid +  $Co^{2+}$ , c) humic acid +  $Cu^{2+}$ , d) humic acid +  $Fe^{3+}$

*Fig. 3.* Differential titration curve of Zamglav peat humic acid

*Fig. 3a.* Correlation between the  $\lg([Cu(HS)^{2-n}]/[Cu^{2+}])$  value and the logarithm of the concentration of Jurkov brown coal humic acid.  $C_{HS} = 0,11 - 2,31 \cdot 10^{-3}M$

*Fig. 4.* Logarithmic correlations of humic acids.  $C_{HS} = 0,9 - 9 \cdot 10^{-3}M$

*Fig. 5.* Logarithmic correlations of Jurkov brown coal humic acids.  $C = 0,26 - 13 \cdot 10^{-4}M$

*Fig. 6.* Logarithmic correlations of Jurkov brown coal humic acids.  $C = 0,13 - 2,6 \cdot 10^{-3}M$

## Méthode potentiométrique pour étudier les procès de formation des complexes des 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

Le pouvoir de formation des complexes des acides humiques a été étudié par des méthodes potentiométriques.

Plusieurs complexes de stabilités différentes peuvent être formés entre les acides humiques et Cu. Les constantes de stabilité des complexes formés de Cu et des acides humiques extraits de lignite de Jurkov ont été déterminées par la méthode de *Leden*. Les valeurs K se sont variées entre  $2,72 \cdot 10^{-5}$  et  $1,08 \cdot 10^{-23}$ .

*Tableau 1.* Constantes principales des systèmes complexes Cu(II) — acides humiques. \* HS = acides humiques. \*\*  $K_{moyen} = 3,565 \cdot 10^{-8}$

*Tableaux 2-4.* Données caractéristiques à la formation des complexes des systèmes Cu(II) — acides humiques

*Fig. 1.* Courbe de titrage différentielle des acides humiques de lignite de Balahov. a) Acide humique +  $Zn^{2+}$ , b) acide humique +  $Ca^{2+}$ , c) acide humique +  $Mn^{2+}$

*Fig. 2.* Courbe de titrage différentielle des acides humiques de lignite de Balahov. a) Acide humique, b) acide humique +  $Co^{2+}$ , c) acide humique +  $Cu^{2+}$ , d) acide humique +  $Fe^{3+}$

*Fig. 3.* Courbe de titrage différentielle des acides humiques de la tourbe de Zamglav

*Fig. 3a.* Corrélation entre la valeur  $\lg ([\text{Cu}(\text{HS})_n^{2-n}]/[\text{Cu}^{2+}])$  et le logarithme de la concentration des acides humiques de lignite de Jurkov.  $C_{\text{HS}} = 0,11-2,31 \cdot 10^{-3}M$

*Fig. 4.* Corrélation logarithmique des acides humiques.  $C_{\text{HS}} = 0,9-9 \cdot 10^{-3}M$

*Fig. 5.* Corrélation logarithmique des acides humiques de lignite de Jurkov.  $C = 0,26-13 \cdot 10^{-4}M$

*Fig. 6.* Corrélation logarithmique des acides humiques de lignite de Jurkov.  $C = 0,13-2,6 \cdot 10^{-3}M$

### Исследование комплексообразования гуминовых кислот потенциометрическим методом

ОВЧАРЕНКО, Ф. Д., ГОРДИЕНКО, С. А. и ГЛУЩЕНКО, Т. Ф.

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

#### Резюме

Потенциометрическим методом установлена комплексообразующая способность гуминовых кислот.

Гуминовые кислоты с медью образуют несколько комплексов, отличающихся различной стойкостью. Методом Ледена определены константы нестойкости комплексов меди с гуминовой кислотой юрковского бурого угля, величины  $K$  колебались от  $2,72 \cdot 10^{-5}$  до  $1,08 \cdot 10^{-23}$ .

*Табл. 1.* Константы комплексообразования системы  $\text{Cu(II)}$  гуминовая кислота.  $\text{HS} =$  гуминовая кислота.  $K$  ср =  $3,565 \cdot 10^{-8}$ .

*Табл. 2-4.* Константы комплексообразования системы  $\text{Cu(II)}$  гуминовая кислота.

*Рис. 1.* Дифференциальные кривые титрования гуминовой кислоты балаховского бурого угля. На абсциссе: объем 0,011 нормального раствора КОН в мл. *a)* гуминовая кислота +  $\text{Zn}^{2+}$ . *b)* гуминовая кислота +  $\text{Ca}^{2+}$ , *c)* гуминовая кислота +  $\text{Mn}^{2+}$ .

*Рис. 2.* Дифференциальная кривая титрования гуминовой кислоты балаховского бурого угля. *a)* гуминовая кислота. *b)* гуминовая кислота +  $\text{Co}^{2+}$ . *c)* гуминовая кислота +  $\text{Cu}^{2+}$  *d)* гуминовая кислота +  $\text{Fe}^{3+}$ .

*Рис. 3.* Дифференциальная кривая титрования гуминовой кислоты из замглаевского торфа. (На абсциссе: объем раствора  $\text{NaOH}$  в мл).

*Рис. 3a* Зависимость  $\lg ([\text{Cu}(\text{HS})_n^{2-n}]/[\text{Cu}^{2+}])$  от логарифма концентрации гуминовой кислоты юрковского бурого угля. С г. к. =  $0,11-2,31 \cdot 10^{-3}M$ .

*Рис. 4.* Логарифмическая зависимость для гуминовой кислоты. С г. к. =  $0,9-9 \cdot 10^{-3}M$

*Рис. 5.* Логарифмическая зависимость для гуминовой кислоты юрковского бурого угля.  $C = 0,26-13 \cdot 10^{-4}M$ .

*Рис. 6.* Логарифмическая зависимость для гуминовой кислоты юрковского бурого угля.  $C = 0,13-2,6 \cdot 10^{-3}M$ .