

**Biopolimer-fém komplex rendszerek**  
**III. Humuszanyagok és fémkomplexeik**  
**infravörös abszorpciós**  
**spektroszkópiai vizsgálata**

VINKLER PÉTER, LAKATOS BÉLA és MEISEL TIBORNÉ

MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest

A humuszanyagok szerkezetének kutatására spektroszkópiai módszerek is használatosak [21]. Ezek közül az infravörös abszorpciós színekpek vizsgálatából nyerhető információk a leglényegesebbek.

A talajból származó humuszanyagok heteropolikondenzáltak, ezért infravörös színekpekben kevés, többnyire széles és egymásbaolvadó sávot láthatunk. Ez a tény igen megnehezíti a spektrumok analizését. Az egyes elnyelések hozzárendelését a különböző funkciós csoportokhoz a következő eljárásokkal lehet elősegíteni:

1. A vizsgálandó anyag szerkezetének kémiai reagensekkel történő megváltoztatása.
2. Fizikai, kémiai vagy biokémiai lebontás alkalmazása.
3. Ismert szerkezetű vegyületekből „mesterséges humuszanyagok” felépítése.
4. Számított frekvenciaadatok használata.

A különböző dolgozatokban a humuszanyagok infravörös elnyelési színekpeinek elemzéséből levont következtetések, csakúgy, mint az egyes sávhozzárendelések között számos ellentmondás van.

Ennek legfőbb oka a vizsgált humuszanyagnak rosszul definiált volta, vagyis az, hogy a különböző forrásokból más-más előállítási úton nyert humuszanyagok egymástól többé-kevésbé különböznek.

STEVENSON és GOH [24] a huminsavak és fulvósavak között infravörös színekpsávjaiknak intenzitásarányai alapján három típust különböztetett meg. Ugyanakkor más kutatók szerint [6, 30, 31, 32] a különböző helyekről származó humuszanyagok, így például a huminsavak, az egyes funkciós csoportok számának arányában eltérnek egymástól, de színekpek hasonlósága hasonló felépítésű anyagokra mutat.

Az egyes feltárási módok eredményezte huminsav készítmények közti különbségeket BUTLER és LADD [3] részletesen elemzi. Megállapítják, hogy a 0,5 N nátrium-hidroxiddal feltárt minták spektrumában az 1650 és 1510  $\text{cm}^{-1}$ -nél levő két sáv (az amid I- és amid II sáv) peptidek jelenlétére mutat. Sem a hidrolizált, sem a nátrium-pirofoszfáttal extrahált anyag színekpében nincsenek meg az említett sávok [6, 10, 11].

A humuszanyagok metilezett, hidrolizált és acetilezett származékainak, valamint a fulvósavak sóinak színekpét elemezve, az *ismert* változást szenvedő

funkciós csoportok elnyeléseinek alapján SCHNITZER [18] megállapította, hogy a kisebb molsúlyú mind alkálikus, mind pedig savas közegben is oldódó fulvósav az  $1725\text{ cm}^{-1}$ -nél látható  $\nu\text{CO}$ -sávjának relatív intenzitása alapján több karboxilcsoportot tartalmaz, mint a huminsav. SCHNITZER [18] a színképek fő sávjainak asszignációját is megadta. Szerinte az  $1630\text{ cm}^{-1}$ -nél levő elnyelés aromás gyűrűk és erős hidrogénhidban levő ketoncsoportok vegyértékrezgéseitől származik. A  $3400\text{ cm}^{-1}$ -es sáv:  $\nu\text{OH}$ —, a  $2900\text{ cm}^{-1}$ -es  $\nu\text{CH}$ —, az  $1200$ — $1000\text{ cm}^{-1}$ -nél levő pedig  $\nu(\text{C—O})$ —,  $\beta\text{OH}$ - és  $\nu(\text{Si—O})$ -rezgések eredménye. WAGNER és STEVENSON [33] vizsgálatai szerint a huminsavak karboxilcsoportjainak egyharmada olyan közeli pozíciót foglal el, hogy gyűrűs anhidridet képezhet. THENG és POSNER [29] az általuk vizsgált huminsavak spektrumában az  $1610\text{ cm}^{-1}$ -nél levő elnyelést enolos  $\beta$ -diketon,  $\alpha,\beta$ -telítetlen- $\beta$ -hidroxi-keton szerkezeti egységek  $\nu\text{CO}$ -, valamint aromás gyűrűk  $\nu\text{CC}$ -sávjaként értelmezte. STEVENSON és GOH [25] rámutatnak arra, hogy a huminsav és fulvósav kémiai reakciói (metilezés: diazometánnal, metanolos sósavval, dimetil-szulfáttal) nem specifikusak az egyes funkciós csoportokra nézve, és mellékreakciók is felléphetnek. Megállapítják, hogy a humuszanyagok igen sokféle, különböző saverősségű hidroxil- és karboxilcsoportot tartalmaznak. A fulvósavak színképeinek  $1640\text{ cm}^{-1}$ -es sávját kinon-, enolos  $\beta$ -diketon-,  $\alpha,\beta$ -telítetlen keton-, valamint  $\alpha,\beta$ -telítetlen- $\beta$ -hidroxiketoncsoportok  $\nu\text{CO}$ -rezgéseinek, a huminsavak  $1600\text{ cm}^{-1}$ -nél található elnyelését pedig aromás gyűrűk  $\nu\text{CC}$ -, illetve erős hidrogénhid kötésben levő ketoncsoportok  $\nu\text{CO}$ -rezgéseinek tulajdonítják.

A humuszanyagok színképeinek  $1660$ — $1600\text{ cm}^{-1}$  közötti tartományában feltűnő egy vagy két sáv hozzárendelése okozza a legnagyobb nehézséget. RASHID [17] szerint a huminsavak redukív acetilezésével nyert anyag színképeinek  $1740$  és  $1215\text{ cm}^{-1}$ -nél levő sávjai fenolos acetátcsoport létrejöttét és ezzel az eredeti anyagban kinonok, mint szerkezeti egységek jelenlétét bizonyítják, amelyek  $\nu\text{CO}$ -sávjai  $1650\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkeznek. Kinonok jelenlétét nagyon sok szerző [18, 29, 33] tagadja, de MATHUR [13] vizsgálatai szerint a huminsavak és a fulvósavak savas ónkloridos kezelésének eredményeképpen kapott anyag színképében az  $1635$ - és a  $3400\text{ cm}^{-1}$ -nél látható elnyelések a kinoncsoportok redukciójával létrejött aromás gyűrűk  $\nu\text{CC}$ -, illetve hidroxilcsoportok  $\nu\text{OH}$ -sávjai. A különböző kinoidális szerkezetek  $\nu\text{CO}$ -sávjaira számított frekvenciaadatok is megerősítik azt a feltevést, hogy a vitatott  $1600\text{ cm}^{-1}$  körüli elnyelés — legalábbis részben — a humuszanyagok kinoncsoportjaihoz rendelhető [4, 5].

SCHNITZER és OGNÉR [15, 22] fulvósavakból szerves oldószerekkel 14—36 szénatomot tartalmazó n-alkánokat, elágazó láncú és gyűrűs szénhidrogéneket, valamint zsírsavakat extrahált.

SCHNITZER és DESJARDINS [20] fulvósav permanganátos oxidációjával benzol polikarbonsavakat nyert, STEVENSON és SWABY [26] pedig huminsav és fulvósav nitrozálásának termékanalíziséből azt a következtetést vont le, hogy ezeknek az anyagoknak a felépítésében a hidroxil és karboxil szubsztituenseket tartalmazó aromás gyűrűk, mint szerkezeti egységek vesznek részt.

WILDENHAIN és HENSEKE [34] tőzegfulvósavak meleg vizes extrakciójának termékeiként különböző hidroxil, metoxi és karboxil szubsztituenseket hordozó aromás vegyületeket (vanillinsav, protokatechusav, p-hidroxifahéjsav stb.) mutatott ki.

GOH és STEVENSON [8] megállapította, hogy pirokatechin, p-benzokinon vagy protokatechusav, glükózzal és glicinnel készített szintetikus polimerjei

a természetes eredetű huminsavakhoz teljesen hasonló infravörös elnyelési színképpel rendelkeznek, így a természetes huminsavak számára a polimerekéhez hasonló szerkezetet kell feltételeznünk.

Az eddigiekben leírt infravörös spektroszkópai vizsgálatok eredményei alapján valószínűnek látszik, hogy a huminsavak és a fulvósavak polikondenzált heteroaromás gyűrűk alkotta maggal, ill. magokkal rendelkeznek — a magok fontos szerkezeti egységei a kinoidális gyűrűk — az aromás gyűrűk szubsztituensei főleg hidroxil-, metoxi- és karboxilcsoportok; a magokhoz pedig hosszú normál és elágazó láncú alifás szénhidrogének kötődnek, ill. a magokat összeköthetik, amelyekhez karboxilcsoportok kapcsolódnak.

A humuszanyagok fémekkel alkotott rendszereinek infravörös spektroszkópai vizsgálatával igen kevés közlemény foglalkozik. Általánosan elfogadott tény, hogy a huminsavak és fulvósavak a fémeket elsősorban karboxilcsoportjaik segítségével kötik meg. A karboxil mellett fenolos hidroxil- és  $\beta$ -diketoncsoportok is részt vehetnek az egyes fémek komplexbe vitelében ([16] és a közleményben levő hivatkozások). SULMAN és munkatársai [27] a kalcium-, a cink- és a rézhumát színképeiben levő két karboxilát vegyértékfrekvencia hullámszámainak különbségét számították ki. Megállapították, hogy ez a különbség az említett sorrendben nő: 195, 200 és 215  $\text{cm}^{-1}$ . Ez a tény a szerzők [27] szerint azzal magyarázható, hogy a fém-oxigén kötések a rézhumátban inkább kovalensek, mint a cinkvegyületben, és méginkább azok, mint a kalcium-humát megfelelő kötése. Ezzel szemben BANERJEE és MUKHERJEE [1] azt találta, hogy a karboxilát antiszimmetrikus vegyértékfrekvenciát csak csekély mértékben és az adott sorrendben befolyásolják olyan fémek, mint  $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} \approx \text{Fe(II)} > \text{Co(II)} \approx \text{Mn(II)}$ . Viszont eltolódást észleltek a hidroxil vegyértékrezgési sáv hullámszámában a  $\text{Mn(II)} > \text{Co(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Fe(II)} < \text{Zn(II)}$  sorrendnek megfelelően.

### Anyag és módszer

A dolgozatban vizsgált anyagok előállítását és fizikai-kémiai tulajdonságait e cikksorozat első részében közöltük [12].

A színképeket Perkin-Elmer 225 típusú infravörös spektrométerrel az anyagok kálium-jodidos pasztilláiról készítettük. A 7. ábrán levő, és a 3., valamint a 4. táblázatban szereplő származékok spektrumát viszont az anyagok egységesen három percig tartó, KBr-al vibrátorban történő elegyítés után préselt tablettáiról Carl Zeiss Jena, UR 10 jelzésű műszerrel vettük fel.

### Vizsgálati eredmények és azok értékelése

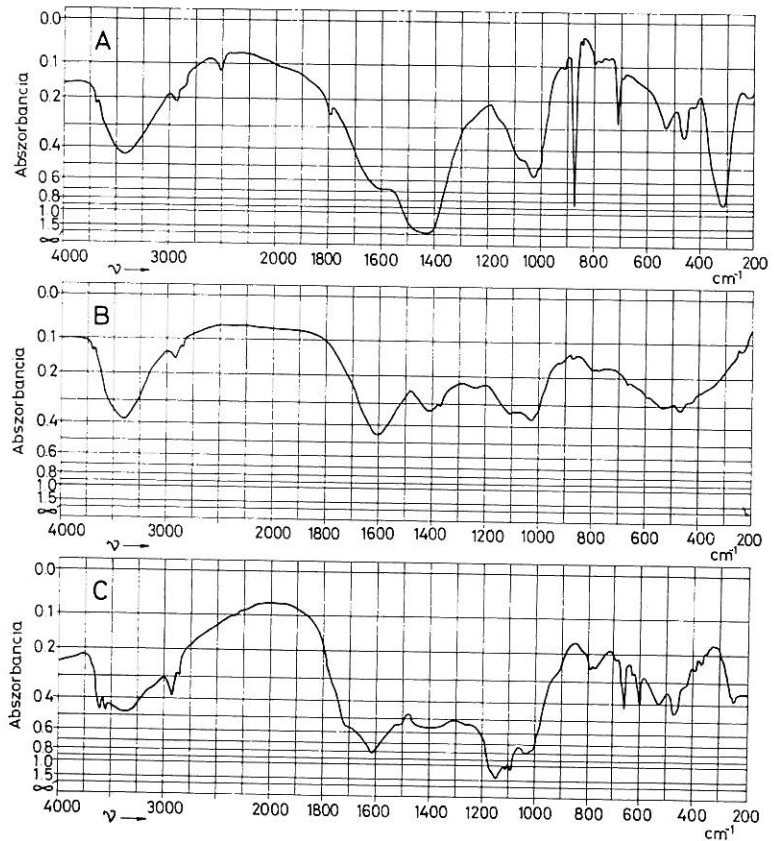
#### 1. A kiindulási nyersanyagok spektruma

Annak eldöntésére, hogy a síkláp tőzegeből lúgos feltárással izolált és tisztított humuszanyagok azonosak-e a még kezeletlen tőzegeben levő humuszanyagokkal, felvettük a nyers tőzegminták spektrumát.

Az 1A. és B. ábra két keszthelyi úsztatómajori,  $A_0$  és  $B_1$ -szintből származó tőzegminta spektruma. Az 1A. ábrán az 1430-, 873- és 712  $\text{cm}^{-1}$ -nél

látható három jellegzetes sáv az  $A_0$ -szintből nyert anyag jelentős karbonát-tartalmára utal. A két minta többi elnyelése megegyezik. Az 1600- és 1400  $\text{cm}^{-1}$  körüli két intenzív elnyelés ( $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  és  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$ -sáv) azt mutatja, hogy a lápok humuszanyag-tartalma főként sóformában van. A 3400  $\text{cm}^{-1}$ -nél levő széles sávok hidroxilcsoportokhoz, a 2930- és 2870  $\text{cm}^{-1}$ -nél láthatók pedig metil- és metilénecsoportokhoz rendelhetők. A széles, alig tagolt sávok nyilvánvalóan sok és sokféle funkciós csoport elnyeléseinek egybeolvadásából alakulnak ki. Megjegyezzük, hogy az 1B. ábrán levővel csaknem azonos színképet közöl SCHNITZER és DESJARDINS [19] is.

Az előző két színképnél sokkal sávgazdagabb egy más területről, Pöttrétéről származó síkláp tőzeg spektruma (1C. ábra). Az 1720  $\text{cm}^{-1}$ -nél levő intenzív oldalsáv alifás karboxilcsoportok  $\nu\text{CO}$ -elnyelése. A 3600—3000 hullámszám tartomány két keskenyebb és egy szélesebb sávja többféle hidroxil- és aminocsoport vegyértékregéseihez tartozik. Az 1B. és 1C. ábra 800—300  $\text{cm}^{-1}$ -es tartománya (deformációs sávok) teljesen azonos, csupán



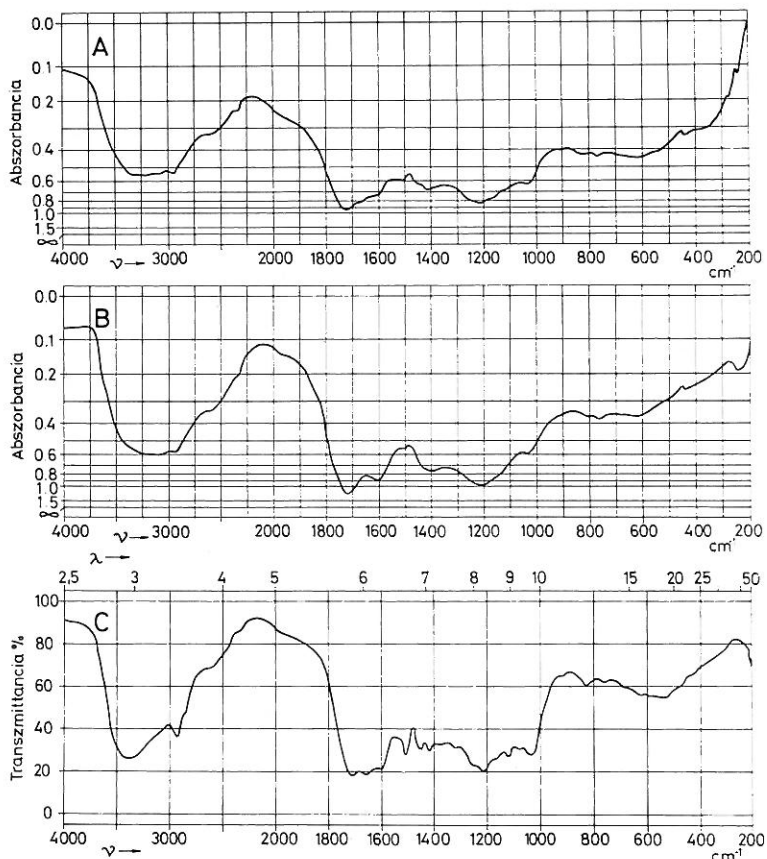
I. ábra

Síkláp tőzeg infravörös abszorpciós spektruma. A) Keszthelyi úsztatómajori  $A_0$ -szint. B) Keszthelyi úsztatómajori  $B_H$ -szint. C) Pöttréte  $B_H$ -szint.

az utóbbi spektrum sávjainak intenzitása nagyobb. Ez a tény arra mutat, hogy a két anyag szerkezete igen hasonló! Mindhárom spektrum 1200–1000  $\text{cm}^{-1}$  közötti elnyelési  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ - és  $\nu(\text{Si}-\text{O})$ -rezgésekhez rendelhetők. A 800–700  $\text{cm}^{-1}$  között feltűnő sávok valószínűleg  $\gamma(=\text{CH})$ -elnyelések.

## 2. Huminsavak spektruma

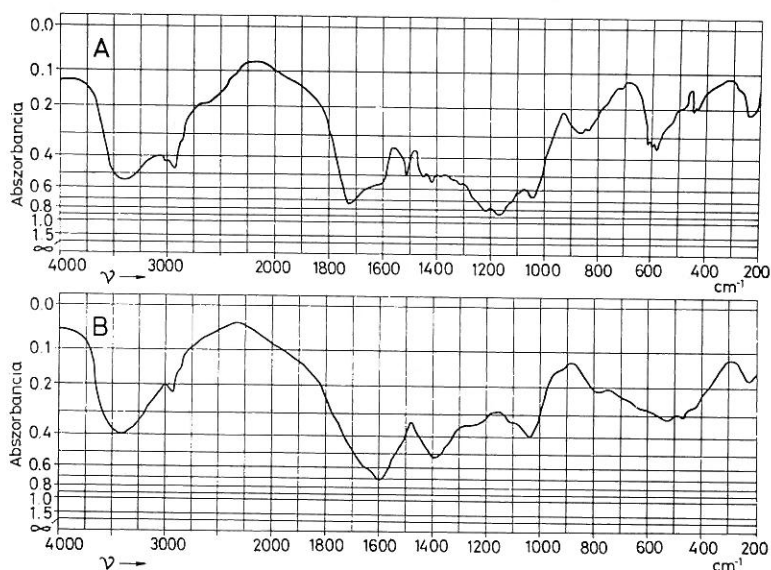
Az  $A_0$ - és  $B_n$ -szintből származó keszthelyi síkláp tőzeg nátrium-hidroxidos feltárása teljesen azonos színképű anyagokat, proteo-huminsavakat, eredményezett (2A. ábra), csakúgy, mint a nátrium-pirofoszfátos extrakció azonos piro-humátokat (2B. ábra). A 2A. ábrán az 1660  $\text{cm}^{-1}$  és 1540  $\text{cm}^{-1}$ -nél levő az un. amid I és amid II sávok azt mutatják, hogy vizes nátrium-hidroxidos feltárással a síkláp tőzegekben levő proteinek, ill. peptidek nem távolíthatók el.



2. ábra

Keszthelyi úszatómajori tőzeg barna huminsavak infravörös abszorpciós spektruma.  
 A) Proteo-huminsav. B) Piro-huminsav. C) Ammon-huminsav

Egyébként a kétféle feltárószerezrel kapott anyagok színképe teljesen azonos. Az ammónium-hidroxidos extrakcióval nyert ammon-huminsav spektruma (2C. ábra) a nátrium-hidroxiddal feltártéhoz lényegében teljesen hasonló, csupán néhány sáv intenzitása és egymástól való tagoltsága különböző. Különösen jól észlelhetők az 1450- és 1420  $\text{cm}^{-1}$ -nél levő — részben alifás szénhidrogének deformációs rezgéseivel rendelhető — sávok, valamint az 1505  $\text{cm}^{-1}$ -nél látható, aromás gyűrűk vázvegyértékrezgésének eredményeképpen létrejövő elnyelés. Az 1650—1660  $\text{cm}^{-1}$  közötti sáv nagyobb intenzitása nem magyarázható csupán peptidek jelenlétével. Valószínű, ebbe az elnyelésbe olvad bele az ammónium-hidroxidos feltárás eredményeképpen keletkező ketimidek  $\nu\text{C}=\text{N}$  vegyértékrezgési sávja.



3. ábra

Pötrétei és keszthelyi barna proteo-huminsavak infravörös abszorpciós spektruma. A) Pötrétei barna proteo-huminsav, B) Keszthelyi nátrium-proteo-humát.

A pötrétei lápból nátrium-hidroxidos feltárással készült huminsav színképe (3A. ábra) teljesen hasonló a 2C. ábrához. A kétféle helyről származó síkláp tőzegekből tehát, nátrium- ill. ammónium-hidroxid feltáró szerrel hasonló anyagokhoz jutunk. A kezeletlen síkláp tőzegek is (1B. és 1C. ábra) csak abban különböznek egymástól, hogy a pötrétei minta szabad karboxilcsoportokat is tartalmaz, és feltehetően kisebb mértékben aggregálódott. Az utóbbira utal a színkép nagyobb mérvű tagoltsága is.

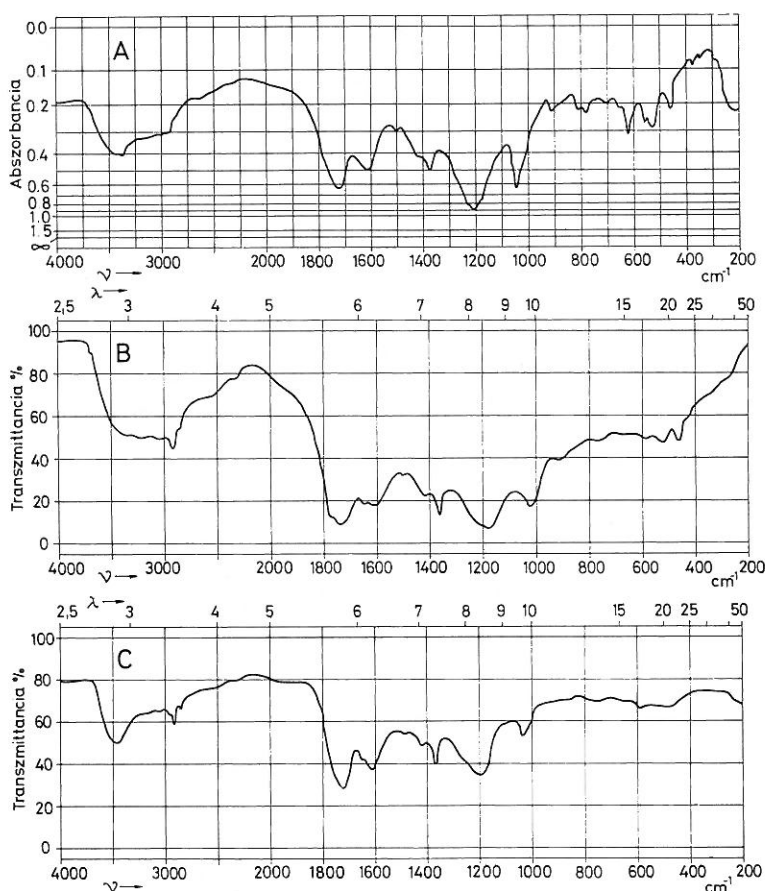
A 3B. ábrán látható a nátrium-hidroxidos feltárás útján kapott barna proteo-huminsav nátriumsójának, azaz a nátrium-proteo-humátnak a színképe. Összevetve ezt a 3B. ábrát a kezeletlen lép 1B. ábrájával, látható, hogy a két színkép csaknem teljesen azonos, amelyből az következik, hogy a feltárási

és tisztítási eljárások, valamint a sóképzési reakció az eredeti tőzegben levő huminsavakat legfeljebb csekély mértékben befolyásolhatta.

A humuszanyagoknak az előbbieken említett, kémiai reakciókkal történő feltárása az infravörös színekben a funkciós csoportok elnyeléseinek és az aggregáció mértékének befolyásolásával az egyes sávok tagoltságának, valamint intenzitásarányainak megváltozását vonja maga után.

### 3. Acilezett humusz anyagok

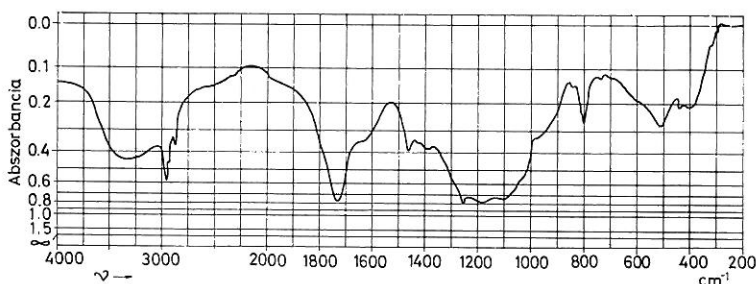
Az ecetsavanhidriddel acetilezett humuszanyagok proteo- és ammon-huminsavak, valamint fulvósavak színekpei a 4A., B. és C. ábrán láthatók. A spektrumokat a kiindulási anyagokéival (2A., 2C. és 5. ábra) összehasonlítva megállapítható, hogy az acetilezés folyamán észtercsoportok keletkeztek. 1380  $\text{cm}^{-1}$ -nél az acetilcsoport  $\delta\text{CH}_3$ -deformációs, 1200- és 1040  $\text{cm}^{-1}$ -nél



4. ábra

Acetilezett humuszanyagok infravörös abszorpciós spektruma. A) Acetilezett barna proteo-huminsav. B) Acetilezett barna ammon-huminsav. C) Acetilezett fulvósav

pedig  $\nu(\text{C—O—C})$ -vegyértékrezgési sávjai jelentkeznek. A színképekben  $2500\text{ cm}^{-1}$  körül a karboxilcsoportok igen jellegzetes  $\nu\text{OH}$ -sávjai láthatók,  $1720\text{ cm}^{-1}$ -nél pedig a  $\nu\text{CO}$ -sáv, amelynek a nagyobb hullámszámok felé eső oldalán egy váll ( $1770\text{ cm}^{-1}$ -nél) észlelhető, különösen jól a 4B. ábrán levő spektrumon. Az acetilezett anyagok színképeiben a  $\nu\text{OH}$ -sávok ( $3400\text{ cm}^{-1}$  körül) intenzitása lényegesen csökkent. Mindezek alapján valószínű, hogy ecetsavanhidriddel történő acetilezéskor nemcsak a és nem is elsősorban a karboxilcsoportok, hanem a fenolos hidroxilok, illetve, mivel az  $1600\text{—}1650\text{ cm}^{-1}$  közötti elnyelések relatív intenzitása szintén csökkent, feltehetően a kinon- és szemikinoncsoportok acetileződnek.



5. ábra

Keszthelyi úsztatómajori tőzeg fulvósav infravörös abszorpciós spektruma

Az acetileződés ilyen módon való értelmezését az a több oldalról bizonyított tény is alátámasztja, amely szerint a humuszanyagok felépítésében a kinoidális szerkezeti egységek fontos szerepet játszanak [17].

A WAGNER és STEVENSON [33] által az acetilezett huminsavról felvett színképekben az  $1840\text{ cm}^{-1}$ -nél levő váll, amely a szerzők szerint gyűrűs anhidridek jelenlétére utal, feltehetően nem az acetilezés folytán létrejövő észtercsoportokhoz tartozik, hiszen a reakció előrehaladásával a sáv intenzitása nem változik. Az általunk készített színképek egyikében sem észlelhető az említett elnyelés.

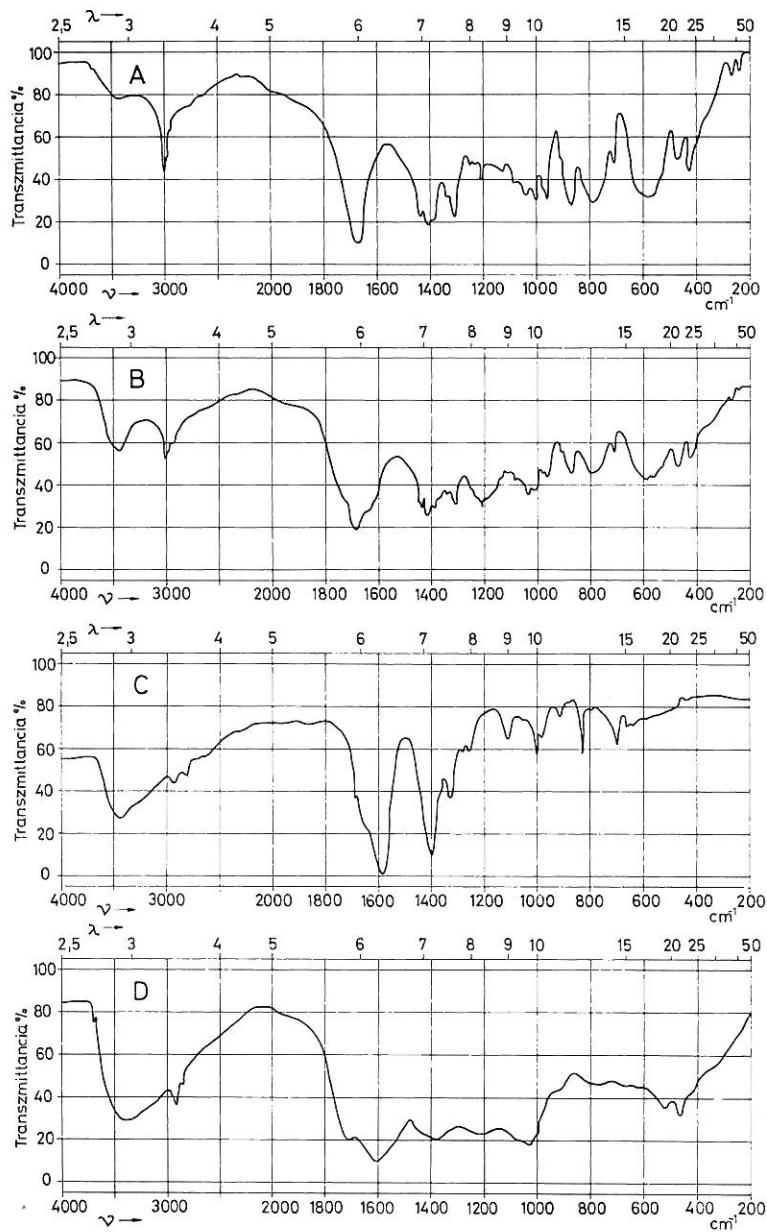
SCHNITZER [18] véleménye szerint csupán a karboxilcsoportok acetileződnek, bár a dolgozatában látható acetilezett fulvósav színképek a jelen közleményben levő 4A. és 4C. ábrához hasonlóak.

Összehasonlítva a fulvósav és a proteo-huminsav acetilezett termékének színképét (4C., ill. 4A. ábra) látható, hogy a színképsávok néhány gyenge elnyelés kivételével azonosak. Ez a tény igazolja azt az elképzelést, amely szerint a huminsavak és fulvósavak szerkezete — a spektrumjaikban látható különbségek [7, 23] ellenére is — hasonló, csupán a funkciós csoportok számában és arányában van eltérés [18].

#### 4. Hymatomelánsav

Az általunk vizsgált kis molekulású fermentációs huminsav (70%) — hymatomelánsav (30%) összetételű rendszer színképe a 6A. ábrán látható. A spektrum igen sávgazdag és alapvetően különbözik mind a huminsavak,





6. ábra

Hymatomelánsav és származékainak infravörös abszorpciós színepe. A) Fermentációs hymatomelánsav. B) Acetilezett fermentációs hymatomelánsav. C) Fermentációs hymatomelánsav nátrium sója. D) Fermentációs hymatomelánsav réz (II) komplexe.

mind a fulvósavak, mind pedig az irodalomban közölt [9, 28] hymatomelánsav frakciók színképeitől. A leglényegesebb eltérés az, hogy a karboxilcsoportok  $\nu\text{CO}$ -vegyértékrezgési sávja  $1680\text{ cm}^{-1}$ -nél látható, ami arra mutat, hogy a minta legnagyobb részben telítetlen karbonsavakat tartalmaz. Ugyancsak telítetlen szénhidrogének jelenlétére utal a  $3010\text{ cm}^{-1}$ -nél feltűnő elnyelés is. A fontosabb sávokra vonatkozó adatokat az 1. táblázat foglalja össze.

1. táblázat

**A fermentációs kismolekulasúlyú huminsav-hymatomelánsav rendszer jellemző infravörös-abszorpciós színképsávjai**

(1) Sáv helye, $\text{cm}^{-1}$	(2) Sávtípus	(3) Megjegyzés
3700–2300	$\nu\text{ OH}$	a) alkohol, karbonsav
3010 2990 2980	$\nu = \text{CH}$	b) telítetlen szénhidro- gének
2940 2850	$\nu\text{CH}_3$ ; $\nu\text{CH}_2$	
1680	$\nu\text{C}=\text{O}$	c) telítetlen karbonsavak
1435 1410 1380	$\beta\text{OH}$ ; $\beta\text{CH}_2$ $\delta\text{CH}_2$	
1210 1000	$\nu\text{ C}-\text{O}-\text{C}$ ; $\nu\text{ C}-\text{O}$	
960 870 800 710 600	$\gamma\text{ OH}$ ; $\gamma = \text{CH}$	

Az acetilezett termék színképe (6B. ábra) azt mutatja, hogy az anyagban alifás észtercsoportok vannak, de elsősorban nem a karboxilcsoportok, hanem az alkoholos hidroxilcsoportok észtereződtek. A 6C. ábrán, a fermentációs huminsav-hymatomelánsav nátriumsójának spektrumában az  $1585$ - és  $1395\text{ cm}^{-1}$ -nél levő két intenzív sáv a karboxilátcsoportokhoz tartozik. A nátriumvegyület színképétől lényegesen eltér a réz(II)-komplexé (6D. ábra). Ezt a színképet a fémhumátok, a különböző réz(II)-humátok infravörös sávjaival összehasonlítva nagyfokú hasonlóság állapítható meg. Ebből egyrészt az következik, hogy a réz(II)-komplex képzés mindkét esetben hasonló mértékű aggregációval jár, másrészt pedig az, hogy különböző huminsav és hymatomelánsav féleségek hasonló felepítésűek, csak az aggregáció mértékében különböznek.

5. Fulvósavak spektruma

A nyers fulvósav spektrumát az 5. ábra szemlélteti. Ez az irodalomban található fulvósav spektrumokhoz hasonló [12, 18, 19]. A sávok hozzárendelését a 2. táblázatban adtuk meg. Megállapítható, hogy a fulvósavak a huminsavakhoz képest több karboxilcsoportot és több alifás szénhidrogént tartalmaznak.

2. táblázat

A fulvósav színeksávjainak lehetséges hozzárendelése

(1) Sáv helye, cm <sup>-1</sup>	(2) Sáv típus	(3) Megjegyzés
3700–2300	$\nu$ OH	
2960 2930 2875	$\nu$ CH <sub>3</sub> ; $\nu$ CH <sub>2</sub>	
1735	$\nu$ C=O	a) Karbonsav
1635	$\nu$ C=O; $\nu$ C=C	váll
1465	$\beta$ CH <sub>2</sub>	
1390	$\delta$ CH <sub>3</sub> ; $\beta$ OH	váll
1350–1000	$\nu$ C–O; $\beta$ OH	
800	$\gamma$ OH	

A síkláp tőzeg humuszanyagok infravörös színekeinek a jelen dolgozatban tárgyalt elemzése azt a feltételezést valószínűsíti, hogy a fulvó-, hmatomelán- és huminsavak szerkezetileg nagyon hasonlóak, legalábbis a belső „mag” felépítését illetően. Az egyes anyagok és származékaik elsősorban a funkciós csoportok számának arányában és az aggregáció mértékében különböznek.

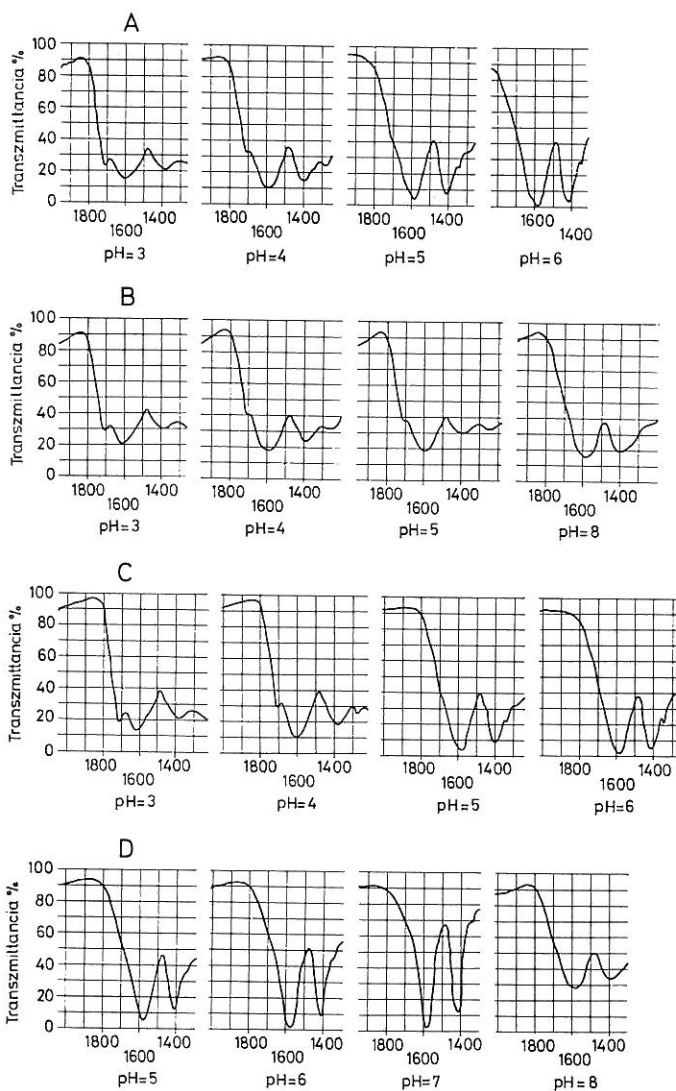
6. Fém-humuszanyag rendszerek

A huminsavak, a hmatomelánsavak és a fulvósavak fémekkel alkotott rendszereinek infravörös színekéiben az 1640–1360 hullámszám tartományban két erős sáv látható. Ez a két elnyelés karboxilátcsoportok antiszimmetrikus ( $\nu_{as}$ COO<sup>-</sup>) és szimmetrikus ( $\nu_s$ COO<sup>-</sup>) vegyértékrezgéseikhez rendelhető. Ennek alapján megállapítható, hogy a humuszanyagok a fémeket elsősorban fém-karboxilát kötésekben tartalmazzák. Más funkciós csoportoknak (fenolos hidroxilok,  $\beta$ -diketoncsoportok) az egyes fémek kötésében való részvételére nézve az infravörös vizsgálatok alapján nehéz bizonyítékot találni.

A humuszanyagok fém-megkötő képességének és a fém-karboxilát kötések természetének vizsgálata céljából különböző fémeket tartalmazó komplexek infravörös színekéjét tanulmányoztuk. A spektrumok vizsgálata során megállapítottuk, hogy a  $\nu_{as}$ COO<sup>-</sup> és a  $\nu_s$ COO<sup>-</sup> sáv hullámszáma függ attól, hogy milyen fém van a rendszerben. Ugyancsak függ a sávok helye a fém-

komplex előállítás körülményeitől. A 7A—D. ábrán néhány fémsó-huminsav rendszerből különböző, de állandó pH-knál történt lecsapás után nyert anyagok színeképe látható.

A pH = 3-nál kapott réz(II)-, cink(II)- és mangán(II)-humátok jelentős szabad karboxiltartalmát az 1720 cm<sup>-1</sup>-nél levő erős sávok mutatják. A pH növelésével a szabad karboxilcsoportok száma egyre csökken, ezzel egyidejűleg



7. ábra

Különböző pH-értékeknél nyert tiszta kétértékű fém piro-humátok infravörös abszorpciós spektruma. A) Réz(II)-humát. B) Mangán(II)-humát. C) Cink(II)-humát. D) Kalcium(II)-humát.

a nagyobb hullámszámnál levő  $\nu_{as}COO^-$ -sávok kisebb, a  $\nu_sCOO^-$ -sávok pedig nagyobb hullámszámok felé tolódnak.

A sáveltolódást az okozza, hogy a réz(II)-, cink(II)- és mangán(II)-ionok mellett nátriumionok is vannak a rendszerben — ui. a pH-t  $CH_3COONa-CH_3COOH$  rendszerrel állítottuk be — amelyek a pH növelésével egyre nagyobb mértékben épülnek be.

A  $\nu_{as}(COO^-Na^+)$ -sáv, amely  $1590\text{ cm}^{-1}$ -nél van, egyre erősebbé válik, szemben pl. a  $\nu_{as}(COO^-—Cu^{2+}X^-)$   $1610\text{ cm}^{-1}$  körüli sávjával, s így az aszimmetrikus, két sáv szuperponálásából kialakult elnyelés maximuma egyre kisebb hullámszámú lesz.

A  $pH = 5$ -nél levált kalcium-humát  $1580\text{ cm}^{-1}$ -nél levő  $\nu_{as}COO^-$ -elnyelése a pH növelésével nem tolódik el, és  $1720\text{ cm}^{-1}$ -nél csupán alig észlelhető a maradék, szabad karboxilcsoportok sávja. Valószínű, hogy a kalcium- és a nátrium-humát  $\nu_{as}COO^-$ -sávja közel azonos hullámszámú, ezért nem vándorol az elnyelés.

A 3. táblázat a periódusos rendszer 1/A és 2/A oszlopába tartozó egy- és kétértékű alkáli és alkáli földfémek huminsavval alkotott vegyületének  $\nu_{COO^-}$ -sávjait foglalja össze.

3. táblázat

Egy- és kétértékű fémek humátjainak  $\nu_{COO^-}$ -sávjai

(1) Fém	(2) A sáv helye, $\text{cm}^{-1}$		(1) Fém	(2) A sáv helye, $\text{cm}^{-1}$	
	$\nu_{as}COO^-$	$\nu_sCOO^-$		$\nu_{as}COO^-$	$\nu_sCOO^-$
Li	1595	1390	Be	1605	1380
Na	1590	1385	Mg	1610	—
K	1590	1380	Ca	1580	—
Rb	1593	1378	Sr	1600	1385
Cs	1590	1380	Ba	1585	1380

A 4. táblázat a fulvósav, a hmatomelánsav és a piro-huminsav különböző fémekkel alkotott rendszereinek  $\nu_sCOO^-$ -sávjait, valamint az egyes fémion-sugarak értékeit tartalmazza.

A 3. és 4. táblázatban szereplő anyagokat a megfelelő fémionnal telített ioncserélő gyanta és a tiszta huminsavak segítségével állítottuk elő [12] azért, hogy az előbbieken leírt  $Na^+$  ion, ill. mellékion beépülést kiküszöböljük. A 4. táblázatban csupán a  $\nu_{as}COO^-$ -elnyelések vannak feltüntetve, mivel a  $\nu_sCOO^-$ -sáv a legtöbb esetben más elnyelésekkel összeolvadva jelenik meg, így hullámszáma nem jellemző és nem állapítható meg pontosan. A  $\nu_{as}COO^-$ -sávok igen széles elnyelések, ezért a hullámszám adatok leolvasási pontossága mintegy  $\pm 5\text{ cm}^{-1}$ .

A fém-karboxilát komplexek szerkezetét infravörös spektroszkópiai szempontból részletesen tárgyalja NAKAMOTO [14]. Megállapítja, hogy a „szabad”, ionkötésben levő  $COO^-$ -csoport  $\nu_{as}COO^-$ -sávja az  $1630-1575\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban lehet, a kovalens kötésben koordinált csoporté pedig  $1650-1620\text{ cm}^{-1}$  között.

## 4. táblázat

A huminsavak, a hymaromelánsavak és a fulvósavak fémekkel alkotott rendszereinek  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -sávjai

(1) Fémion	(2) Ionsugár Å	A sáv helye, $\text{cm}^{-1}$		
		Fulvósav	Hymaromelán- sav	Huminsav
Al(III)	0,57	1625	1630	1625
Cr(III)	0,64	1620	1625	1620
VO(II)	0,65	—	1620	1615
Co(II)	0,68	1615	1620	1615
Cu(II)	0,70	1610	1610	1610
Zn(II)	0,72	1610	1610	1610
Fe(II)	0,76	1605	—	1610
Mg(II)	0,78	1595	1605	1605
Mn(II)	0,81	—	1595	1600
Na(I)	1,12	1590	1585	1590
Ca(II)	1,18	1585	1590	1580

A 4. táblázatban közölt adatokból kitűnik, hogy a  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -frekvenciák az ionsugarak növekedésével közel párhuzamosan csökkennek. Mégsem csupán az ionsugarak nagysága határozza meg a  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -sávok hullámszámát.

A 3. táblázatban levő alkáli-fém-humátok  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -elnyelései  $1590 \text{ cm}^{-1}$  körüli értékek. Nyilvánvaló, hogy a fém-karboxilát kötések ezekben az anyagokban a leginkább ionosak, vagyis a humuszanyagok „szabad”, ionkötésben levő karboxilátcsoportjainak  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -sávjai  $1590 \text{ cm}^{-1}$  körül abszorbeálódnak. A karboxilátcsoportok fokozatos kovalens kötésű koordinációjával — akár szimmetrikus (kétfogú) bidentát, akár aszimmetrikus (egyfogú) monodentát karboxilát, mint ligandum kialakításával — amint azt a mangán(II)-, magnézium(II)-, vas(II)-, cink(II)- és réz(II)-komplexek esetében az  $1595\text{—}1610 \text{ cm}^{-1}$  körüli értékek mutatják, a  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -sáv a nagyobb hullámszámok felé tolódik. A  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -sávok a három értékű, így nyilvánvalóan a legkevésbé ionos kötések tartalmazó alumínium(III)- és króm(III)-komplexek színképeiben a legnagyobb hullámszámúak ( $1615\text{—}1630 \text{ cm}^{-1}$ ). A tárgyalt adatok elemzése útján arra a következtetésre jutottunk, hogy a fém-karboxilát kötés  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -vegyértékrezgési sáv hullámszámának meghatározásában a döntő tényező: e kötés ionos-kovalens átmenetének, a kötés polaritásának foka. Megfordítva, a  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -frekvencia értéke az egyes fém-humuszanyag rendszerek fém-karboxilát kötéseire jellemző. Ezek szerint az  $1580\text{—}1600 \text{ cm}^{-1}$  tartományban levő  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -sávok azt jelentik, hogy az illető fém-humuszanyag rendszer fém-karboxilát kötései túlnyomóan ionos, az  $1600\text{—}1615 \text{ cm}^{-1}$  között jelentkező elnyelések ionos-kovalens átmeneti jellegűek, míg az  $1615\text{—}1630 \text{ cm}^{-1}$  tartományban található  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -frekvenciák nagyobbrészt kovalens kötések kialakulására mutatnak. E megállapítások ellentétben vannak BELKEVICH és munkatársaiéval [2], akik szerint tőzeg humátok  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -sávjának helyzete független a pH-tól, a kationoktól, anionoktól és a tőzeg, ill. huminsav-típustól. Valószínű, a fent említett alkáli-ion (pl.  $\text{Na}^+$ ) hiba okozhatta a sáv állandó helyzetét.

A problémák további tisztázásához ismert szerkezetű, kisebb molekulasúlyú fém-karboxil kötést tartalmazó, valamint szintetikus huminsav-fém-komplexek IR spektrumainak vizsgálatára lenne szükség.

Köszönetet mondunk dr. Mády Györgynek a preparatív munkával, és dr. Holly Sándornak az IR spektrumok értelmezésével kapcsolatos segítségéért.

### Összefoglalás

Különböző síkláp tőzegek és a belőlük alkálihidroxidos és pirofoszfátos feltárással előállított és tisztított huminsavak, hymatomelánsavak és fulvósavak, valamint acetilezett származékaik és sóik infravörös színeképeit tanulmányoztuk. A megvizsgált síkláp tőzeg minták hasonló színeképei hasonló anyagokra mutatnak. Az eltérő helyekről és különböző eljárásokból származó huminsavak színeképe nagymértékben hasonló. A fulvósavak és a huminsavak ecetsavanhidriddel történő acetilezése elsősorban fenolos hidroxilok és kinon-csoportok reagálását eredményezte. Az egyes humuszanyagok és származékaik színeképeinek különbségei a funkciós csoportok számarányának és az aggregáció mértékének megváltozásával magyarázhatók. A humuszanyagok a fémekeket elsősorban fém-karboxilát kötésekkel kötik. Ezek ionos-kovalens karakterének mértékére jellemző a  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -sáv hullámszáma.

### Irodalom

- [1] BANERJEE, S. K. & MUKHERJEE, S. K.: Studies on the infrared spectra of some divalent transitional metal humates. *J. Ind. Soc. Soil. Sci.* **20**. 91–94. 1972.
- [2] BELKEVICH, P. I. et al.: Use of IR-spectral and EPR methods for studying ion-exchange reactions of peat and humic acids. *Khim. Tverd. Topl.* 143–4. 1973.
- [3] BUTLER, J. H. A. & LADD, J. N.: Effect of extractant and molecular size on the optical and chemical properties of soil humic acids. *Aust. J. Soil Res.* **7**. 229–239. 1969.
- [4] CZUCHAJOWSKI, L. & ERNDT, A.: Theoretical values of  $\Delta\nu_{\text{C=O}}$  of some semiquinones. Application to model structure consideration of some natural products. *Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. sci. chim.* **18**. 35–38. 1970.
- [5] CZUCHAJOWSKI, L. & KRECZEK, J.: Udział chinonów w strukturze kwasów huminowych w świetle widm absorpcyjnych w podczerwieni nowych związków modelowych. *Roczn. Glebozn.* **16**. 3–23. 1966.
- [6] DORMAAR, J. F., METCHE, M. & JACQUIN, F.: Extraction and purification of humic acids from a Rendzina Ah and a Podzol Bh horizon. *Soil Biol. Biochem.* **2**. 285–293. 1970.
- [7] DUPUIS, T. & JAMBU, P.: Etude par spectrographie infrarouge des produits de l'humification en milieu hydromorphe calcaïque. *Sci. Sol. Suppl. Bull. Assoc. Etude Sol.* **1**. 23–35. 1969.
- [8] GOH, K. M. & STEVENSON, F. J.: Comparison of infrared spectra of synthetic and natural humic and fulvic acids. *Soil Sci.* **112**. 392–400. 1971.
- [9] HERNANDO, V., ORTEGA, B. C. & FORTUN, C.: Aplicación de la espectroscopia infrarroja al estudio de la acción de los extractantes: hidróxido sódico y resina lewatisol-100 sobre la fracción humificada de la materia orgánica. *Anal. Edafol. Agrobiol.* **30**. 1137–1147. 1971.
- [10] ISHIWATARI, R.: Infrared absorption band at 1540  $\text{cm}^{-1}$  of humic acid from a recent lake sediment. *Geochem. J.* **1**. 61–70. 1967.
- [11] ISHIWATARI, R.: An estimation of the aromaticity of a lake sediment humic acid by air oxidation and evaluation of it. *Soil Sci.* **107**. 53–57. 1969.
- [12] LAKATOS, B. et al.: Biopolymer-fém komplex rendszerek I. *Agrokémia és Talajtan.* **23**. 505–522. 1974.

- [13] MATHUR, S. P.: An infrared and chemical investigation of the acid tin chloride method of determining quinones in humus. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **36**. 611—616. 1972.
- [14] NAKAMOTO, K.: *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley, New York. 1963.
- [15] OGNER, G. & SCHNITZER, M.: The occurrence of alkanes in fulvic acid, a soil humic fraction. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**. 921—928. 1970.
- [16] RASHID, M.A. : Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and tri-valent metals. *Soil Sci.* **111**. 298—306. 1971.
- [17] RASHID, M. A.: Quinone content of humic compounds isolated from the marine environment. *Soil Sci.* **113**. 181—188. 1972.
- [18] SCHNITZER, M.: The application of infrared spectroscopy to investigations on soil humic compounds. *Can. Spectr.* **10**. 121—127. 1965.
- [19] SCHNITZER, M. & DESJARDINS, J. G.: Carboxyl and phenolic hydroxyl groups in some organic soils and their relation to the degree of humification. *Can. J. Soil Sci.* **45**. 257—264. 1965.
- [20] SCHNITZER, M. & DESJARDINS, J. G.: Alkaline permanganate oxidation of methylated and unmethylated fulvic acid. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **34**. 77—79. 1970.
- [21] SCHNITZER, M. & KHAN, S. U.: Humic substances in the environment. Dekker, New York. 1972.
- [22] SCHITZER, M. & OGNER, G.: The occurrence of fatty acids in fulvic acid, a soil humic fraction. *Israel J. Chem.* **8**. 505—512. 1970.
- [23] SHURYGINA, E. A. *et al.*: Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG) of soil humus substances. *Geoderma.* **6**. 169—177. 1971.
- [24] STEVENSON, F. J. & GOH, K. M.: Infrared spectra of humic acids and related substances. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**. 471—483. 1971.
- [25] STEVENSON, F. J. & GOH, K. M.: Infrared spectra of humic and fulvic acids and their methylated derivatives: evidence for nonspecificity of analytical methods for oxygen-containing functional groups. *Soil Sci.* **113**. 334—345. 1972.
- [26] STEVENSON, F. J. & SWABY, R. J.: Nitrosation of soil organic matter: I. Nature of gases evolved during nitrous acid treatment of lignins and humic substances. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **28**. 773—778. 1964.
- [27] SULMAN, U. A., DRAGUNOV, Sz. Sz. & ERSOVA, G. F.: *Iszledovanie guminovuh kiszlot fiziko-himicseszкими metodami. Pocsvovedenie (10)* 111—114. 1969.
- [28] TAN, K. H. & MCCREERY, R. A.: The infrared identification of a humo-polysaccharide ester in soil humic acid. *Soil Sci. Plant Anal.* **1**. 75—84. 1970.
- [29] THENG, B. K. G. & POSNER, A. M.: Nature of the carbonyl groups in soil humic acid. *Soil Sci.* **104**. 191—201. 1967.
- [30] THENG, B. K. G., WAKE, J. R. H. & POSNER, A. M.: The humic acids extracted by various reagents from a soil. II. Infra-red, visible, and ultra-violet absorption spectra. *J. Soil Sci.* **18**. 349—363. 1967.
- [31] TOKUDOME, S. & KANNO, I.: Nature of the humus of some Japanese soils. *Trans. 9th Intern. Congr. Soil Sci.* **3**. 163—173. 1968.
- [32] VISSER, A.S.: A physico-chemical study of the properties of humic-acids and their changes during humification. *J. Soil Sci.* **15**. 202—219. 1964.
- [33] WAGNER, G. H. & STEVENSON, F. J.: Structural arrangement of functional groups in soil humic acid as revealed by infrared analyses. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **29**. 43—48. 1965.
- [34] WILDENHAIN, W. & HENSEKE, G.: Acide Inhaltsstoffe der Torffulvosaurefraktion. *Acta Chim. Hung.* **74**. 79—85. 1972.

*Erkezett: 1974. januar 10.*



### Biopolymer-Metal Complex Systems. III. Infrared Spectroscopic Analysis of Humus Compounds and Their Metal-Complexes

P. VINKLER, B. LAKATOS and T. MEISEL

Central Research Institute for Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

#### Summary

The infrared absorption spectra of lowmoor peats of purified humic-hymatomelanic- and fulvic acids prepared by extraction with sodium hydroxide and pyrophosphate, and of their acetylated derivatives and salts were studied. From the similar spectra of the studied lowmoor peat samples the conclusion can be drawn that they contain similar compounds. The spectra of the humic acid samples of different origin prepared by several methods were very similar. During the acetylation of the fulvic- and humic acids by acetic anhydride chiefly the phenolic-hydroxyl and quinone groups reacted. The differences in the spectra of the humic acids and their derivatives may result from the change in the number of functional groups and in the degree of aggregation. The metal ions are bonded to the humus compounds mainly in metal-carboxylate linkages. The wavenumber of the  $\text{COO}^-$ -band is characteristic of the degree of the ionic - covalent transition of this bond.

*Table 1.* Characteristic infrared absorption bands of a fermentation humic acid - hymatomelanic acid - system with small molecular weight. (1) Position of the band,  $\text{cm}^{-1}$ . (2) Type of the band. (3) Note: a) alcohol, carboxylic acid; b) unsaturated hydrocarbons; c) unsaturated carboxylic acids.

*Table 2.* Possible assignment of the bands of the fulvic acid. (1) Position of the band,  $\text{cm}^{-1}$ , (2) Type of the band. (3) Note: a) carboxylic acid.

*Table 3.*  $\nu\text{COO}^-$ -bands of the humates of mono- and divalent metal ions. (1) Metal. (2) Position of the band,  $\text{cm}^{-1}$ .

*Table 4.*  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$ -bands of the complex systems of humic-, hymatomelanic- and fulvic acids, and metal ions resp. (1) Metal ion. (2) Ion radius, Å. (3) Position of the band,  $\text{cm}^{-1}$ : fulvic-, hymatomelanic- and humic acid.

*Fig. 1.* Infrared absorption spectrum of lowmoor peat. A) Horizon  $A_0$  from Keszthely-Úsztatómajor. B) Horizon  $B_{II}$  from Keszthely-Úsztatómajor. C) Horizon  $B_{II}$  from Pötréte.

*Fig. 2.* Infrared absorption spectrum of peat brown humic acids from Keszthely-Úsztatómajor. A) Proteo-humic acid. B) Pyro-humic acid. C) Ammon-humic acid.

*Fig. 3.* Infrared absorption spectrum of the brown proteo-humic acids from Pötréte and Keszthely. A) Brown proteo-humic acid from Pötréte. B) Sodium proteo-humate from Keszthely.

*Fig. 4.* Infrared absorption spectrum of acetylated humus compounds. A) Acetylated brown proteo-humic acid. B) Acetylated brown ammon-humic acid. C) Acetylated fulvic acid.

*Fig. 5.* Infrared absorption spectrum of peat fulvic acid from Keszthely-Úsztatómajor.

*Fig. 6.* Infrared absorption spectrum of hymatomelanic acid and its derivatives. A) Fermentation hymatomelanic acid. B) Fermentation hymatomelanic acid after acetylation. C) Sodium salt of the fermentation hymatomelanic acid. D) Cu(II)-complex of the fermentation hymatomelanic acid.

*Fig. 7.* Infrared absorption spectrum of pure divalent metal-pyro-humates obtained at different pH values. A) Cu(II)-humate. B) Mn(II)-humate. C) Zn(II)-humate. D) Ca(II)-humate.

### Biopolymer-Metall Komplex-Systeme. III. Infrarotspektroskopische Untersuchung von Humusstoffen und ihrer Metallkomplexe

P. VINKLER, B. LAKATOS und T. MEISEL

Zentralforschungsinstitut für Chemie der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, Budapest

#### Zusammenfassung

Es wurden die Infrarotspektren von verschiedenen Niedermoor torfen, von aus ihnen durch Alkalihydroxid- und Pyrophosphataufschluss hergestellten und gereinigten Huminsäuren, Hymatomelansäuren und Fulvosäuren, sowie ihrer acetylierten Derivaten und Salzen untersucht. Aus den ähnlichen Spektren der untersuchten Niedermoor torfproben kann auf ähnliche Verbindungen gefolgert werden. Die Spektren der von verschiedenen Orten stammenden und durch unterschiedliche Verfahren hergestellten Huminsäuren sind einander sehr ähnlich. Im Laufe der Acetylierung der Fulvo- und Huminsäuren durch Essigsäureanhydrid reagierten in erster Linie die Phenylhydroxyl- und Chinongruppen. Die Unterschiede die in den Spektren der einzelnen Humusstoffe und ihrer Derivate zu beobachten sind können auf die Verschiebung in der Anzahl der funktionellen Gruppen und im Ausmass der Aggregation zurückgeführt werden. Die Metallionen werden an die Humusstoffe hauptsächlich durch Metall-Karboxylatbindungen gebunden. Kennzeichnend für das Ausmass des Ionen-kovalenten Charakters dieser Bindungsform ist die Wellenzahl der  $\nu_{as}COO^-$ -Banden.

*Tab. 1.* Charakteristische Infrarotabsorptionsbanden eines fermentierten Huminsäure-Hymatomelansäure-Systems von geringem Molekulargewicht. (1) Bandenlage,  $cm^{-1}$ . (2) Typ der Bande. (3) Bemerkung: a) Alkohol, Karbonsäure; b) ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen; c) ungesättigte Karbonsäuren.

*Tab. 2.* Mögliche Zuordnung der Infrarotabsorptionsbanden der Fulvosäure. (1) Bandenlage,  $cm^{-1}$ . (2) Typ der Bande. (3) Bemerkung: a) Karbonsäure.

*Tab. 3.*  $\nu_{as}COO^-$ -Banden der Humate von ein- und zweiwertigen Metallen. (1) Metall. (2) Bandenlage,  $cm^{-1}$ .

*Tab. 4.*  $\nu_{as}COO^-$ -Banden von Huminsäure-, Hymatomelansäure- und Fulvosäure-Metall Komplexsystemen. (1) Metallion. (2) Ionenradius, Å. (3) Bandenlage,  $cm^{-1}$ ; Fulvosäure, Hymatomelansäure und Huminsäure.

*Abb. 1.* Infrarotspektren von Niedermoor torfen. A) Horizont  $A_0$  aus Keszthely-Úsztatómajor. B) Horizont  $B_h$  aus Keszthely-Úsztatómajor. C) Horizont  $B_h$  aus Pötréte.

*Abb. 2.* Infrarotspektren der braunen Huminsäuren des Torfes aus Keszthely-Úsztatómajor. A) Proteo-Huminsäure. B) Pyro-Huminsäure. C) Ammon-Huminsäure.

*Abb. 3.* Infrarotspektren der braunen Proteo-Huminsäure von Pötréte und Keszthely. A) Braune Proteo-Huminsäure aus Pötréte. B) Natrium-proteohumat aus Keszthely.

*Abb. 4.* Infrarotspektren von acetylierten Humusstoffen. A) Acetylierte braune Proteo-Huminsäure. B) Acetylierte braune Ammon-Huminsäure. C) Acetylierte Fulvosäure.

*Abb. 5.* Infrarotspektrum der Fulvosäure des Torfes aus Keszthely-Úsztatómajor.

*Abb. 6.* Infrarotspektren der Hymatomelansäure und ihrer Derivate. A) Fermentierte Hymatomelansäure. B) Acetylierte fermentierte Hymatomelansäure. C) Natrium-Salz der fermentierten Hymatomelansäure. D) Cu(II)-Komplex der fermentierten Hymatomelansäure.

*Abb. 7.* Infrarotspektren von bei verschiedenen pH-Werten erhaltenen reinen zweiwertigen Metall-Pyro-Humaten. A) Cu(II)-Humat. B) Mn(II)-Humat. C) Zn(II)-Humat. D) Ca(II)-Humat.

**Комплексные системы биополимер-металл.**  
**III. Исследования гуминовых кислот и их комплексов с металлами**  
**методом инфракрасной спектроскопии**

*П. ВИНКЛЕР, Б. ЛАҚАТОШ и Т. МЕЙЗЕЛ*

Центральный Научно-исследовательский институт химии, В. А. Н., Будапешт (Венгрия)

**Резюме**

Были изучены инфракрасные спектры различных низинных торфов и выделенных из них гуминовых, гиматомелановых и фульвокислот (выделение проводилось обработкой гидроокисью щелочи и пирофосфатом), а также их ацетилированных производных и солей. Сходство спектров образцов низинных торфов указывает на сходство составляющих веществ. Спектры гуминовых кислот, выделенных различными способами из образцов, взятых с различных мест, показывают большое сходство. На ацетилирование фульво- и гуминовых кислот уксуснокислым ангидридом реагировали фенольные гидроксилы и хинонные группы. Различие спектров отдельных гуминовых веществ и их производных можно объяснить изменением численного отношения функциональных групп и степени агрегации. Гумусовые вещества связывают металлы металло-карбокислыми связями. Волновое число спектральной полосы  $\nu_{as}$  COO<sup>-</sup> характерно для степени ионно-ковалентного перехода этой связи.

*Табл. 1.* Характерные инфракрасные полосы поглощения систем ферментационной гуминовой кислоты малого молекулярного веса с гиматомелановой кислотой. (1) Место полосы спектра, см<sup>-1</sup>. (2) Тип полосы. (3) Примечание: а) алкоголь, карбоновая кислота; б) ненасыщенные углеводороды; с) ненасыщенные карбоновые кислоты.

*Табл. 2.* Отнесение полос спектра фульвокислоты. (1) место полосы спектра, см<sup>-1</sup>. (2) Тип полосы. (3) Примечание: а) карбоновая кислота.

*Табл. 3.* Полосы  $\nu_{as}$  COO<sup>-</sup> гуматов одно- и двухвалентных металлов. (1) Металл. (2) Положение полосы, см<sup>-1</sup>.

*Табл. 4.* Полосы  $\nu_{as}$  COO<sup>-</sup> системы, образованной гуминовыми, гиматомелановыми и фульвокислотами с металлами. (1) Металлический ион. (2) Ионный радиус, Å. (3) Место положения полос, см<sup>-1</sup>: фульвокислота, гиматомелановая кислота и фульвокислота.

*Рис. 1.* Инфракрасный спектр поглощения низинного торфа. А/Горизонт А<sub>н</sub>, Кестхей-Устатмайор. В/Горизонт В<sub>н</sub>, Кестхей-Устатмайор. С/Горизонт В<sub>н</sub>, Пётрет.

*Рис. 2.* Инфракрасный спектр поглощения бурой гуминовой кислоты из торфа, Кестхей-Устатмайор. А) Протео-гуминовая кислота. В) Пиро-гуминовая кислота. С) Аммон-гуминовая кислота.

*Рис. 3.* Инфракрасный спектр поглощения бурой протеогумановой кислоты из торфа, Кестхей и Пётрет. А) Бурая протео-гуминовая кислота, Пётрет. В) Натрий-протео-гуминовая кислота, Кестхей.

*Рис. 4.* Инфракрасный спектр поглощения ацетилированных гумусовых веществ. А) Ацетилированная бурая протео-гумановая кислота. В) Ацетилированная бурая аммон-гуминовая кислота. С) Ацетилированная фульвокислота.

*Рис. 5.* Инфракрасный спектр поглощения фульвокислоты из торфа, Кестхей-Устатмайор.

*Рис. 6.* Инфракрасный спектр поглощения гиматомелановой кислоты и ее производных. А) Ферментационная гиматомелановая кислота. В) Ацетилированная ферментационная гиматомелановая кислота. С) Натриевая соль ферментационной гиматомелановой кислоты. Д) Медный комплекс ферментационной гиматомелановой кислоты.

*Рис. 7.* Инфракрасный спектр поглощения пирогуматов двухвалентных металлов, полученных при различных значениях рН. А) Медь(II)-гумат. В) Марганец(II)-гумат. С) Цинк(II)-гумат. Д) Кальций (II)-гумат.