

NÉHÁNY HAZAI LIGNITMINTA INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA

Írták: SIPOS SÁNDOR, SIPOSNÉ KEDVES ÉVA, SZÉLL TAMÁS

Előző cikkeinkben [1, 2] xilitek kémiai összetételével, s a belőlük előállítható cellulóz vizsgálatával foglalkoztunk. E kísérletek során felmerült azonban az egyes alkotórészek részletesebb vizsgálatának fontossága. Főleg a funkciós csoportok meghatározása vált a további szerkezetkutatások szempontjából szükségessé.

A második világháború után, különösen az elmúlt évtizedben, szerkezetek vizsgálatánál tért hódított a kémiai módszerek mellett az infravörös spektroszkópiai módszer. Különösen eredményesek voltak ezek a vizsgálatok a kismolekulájú vegyületeknél. Sokkal bonyolultabb problémákkal találkoztak azonban az egyes kutatók nagymolekulájú vegyületek esetében. Itt ugyanis az egyes komponensek abszorpciós spektrumai keverék spektrumot eredményeztek, melyeknek értékelése sok nehézségbe ütközött. Sikerült azonban olyan karakterisztikus frekvencia értékeket találni, melyeknél a megjelenő abszorpciós vonalak nagysága segítségével adott csoportok és kötések jelenléte, valamint ezeknek kvantitatív összefüggései is megállapíthatók.

A köszenekkel kapcsolatban számos irodalmi adat ismeretes, mely azoknak infravörös vizsgálatával foglalkozik. Az első ilyen vizsgálatok C. G. CANNON és G. B. B. SUTHERLAND-tól [3] származnak.

A következő években G. BERGMANN és munkatársai hasonlóan köszeneket végezett infravörös spektroszkópiai vizsgálatokról tudósítottak.

A huminsavak ilyen jellegű vizsgálatáról részben ugyanezen kutatók, továbbá R. H. ELOFSON [4], U. SCHOBINGER [5], K. KUMADA és K. AITZAWA [6], valamint W. ZIECHMANN [7] közöltek adatokat.

A barnaszemek spektroszkópiai vizsgálatára igen kevés irodalmi utalás található. Jelenlő E. PREU [8] munkája, amely xilitek és átalakulási termékeiknek infravörös spektroszkópiai vizsgálatával foglalkozik.

Nevezett kutatók vizsgálatai szerint 680 és 885 cm^{-1} hullámhossz tartományban található olyan szénhidrogén kötésekre jellemző karakterisztikus vonalak, amelyek a szubsztituált benzolgyűrűre adnak jelentős felvilágosításokat. Különösen a 820 és 860 cm^{-1} tartományban található abszorpciós maximumok fontosak a xilitek szempontjából, amelyekben a lignin rész helyettesített benzolszármazékai jönnek számításba. A $900\text{--}910\text{ cm}^{-1}$ tartományban található a xilitek cellulóztartalmára jellemző karakterisztikus vonalak, amelyek a cellulózmolekulában található β -1,4 glükozidos kötésre vezethetők vissza. Az 1020 és 1075 cm^{-1} tartományban található a szimmetrikus —C—O—C— kötésekre jellemző értékek, s ezek hasonlóan a cellulóz-tartalomra engednek következtetni. Az 1100 és 1300 cm^{-1} tartományban jelennek meg az asszimmetrikus —C—O—C— kötések abszorpciós maximumai. Különösen 1230 cm^{-1} és 1270 cm^{-1} maximumok jellemzők aromás vagy telítetlen éterkötésben levő —C=C—O—C— felépítésű vegyületekre. Egyes ligninféleségeknél az 1230 cm^{-1} tartomány elnyelési maximuma nagyobb, míg másoknál az 1270 cm^{-1} tartományé. Vannak olyan ligninféleségek is, ahol egyik vagy másik maximum teljesen hiányzik.

1378 és 1380 cm^{-1} , valamint $1436\text{--}1438\text{ cm}^{-1}$ tartományok jellemzők a —CH_3 és $\text{—CH}_2\text{—}$ csoportok hidrogénatomjaira, amelyek egy lineáris alifás szénhidrogénláncban helyezkednek el. Ezekben a tartományokban az abszorpciós vonalak xilitek és huminsavak

esetében a $-\text{OCH}_3$ csoportok jelenlétére vezethetők vissza, maximumuk pedig a $-\text{OCH}_3$ tartalom százalékos összetételével van jó összhangban.

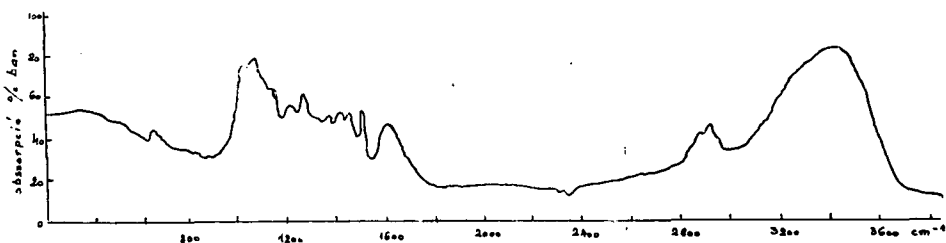
A cellulóz spektrumában is található ugyanezen hullámtartományban erős abszorpciós vonal, amely azonban nyilvánvalóan nem vezethető vissza a $-\text{OCH}_3$ csoportok jelenlétére. Ezen esetben a szóban forgó duplávonal $-\text{CH}_2-$ csoportok jelenlétét igazolja.

1480–1500 cm^{-1} , valamint 1590–1610 cm^{-1} tartomány abszorpciós vonalai aromás szénhidrogének jelenlétére utalnak, míg az 1640 cm^{-1} tartomány kelát szerkezetet, keto-enol tautóméria esetét vagy egy chinoid formát jelent a molekulában. Az 1650–1820 cm^{-1} tartományban további karbonil szerkezet gyanítható, azonban ennek identifikálása még nem egészen tisztázott okokból kifolyólag nehézkes.

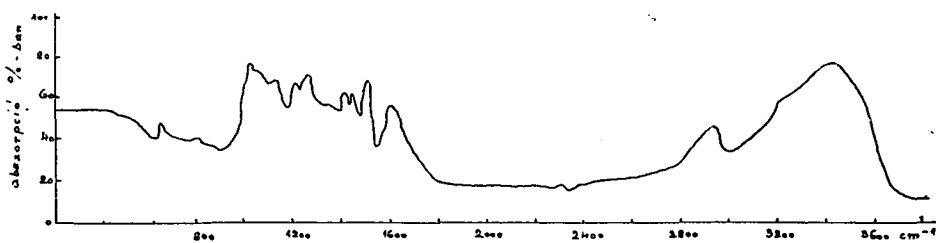
Xiliteknél, valamint izolált ligninnél 1710–1720 cm^{-1} tartományban abszorpciós maximum jelenik meg. Ezen belül 1707 cm^{-1} , 1710 cm^{-1} , 1715 cm^{-1} , és 1720 cm^{-1} maximumok aromás aldehid, telített karbonsav, telített keton és telített aromás egyértékű karbonsav jelenlétére utalnak.

2750–3100 cm^{-1} tartományba eső görbék szénhidrogének, míg 3200–3600 cm^{-1} tartományba esők a $-\text{OH}$ csoportok jelenlétének bizonyítékai.

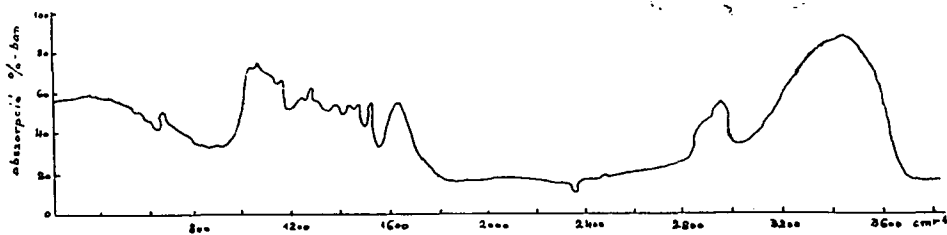
Kémiai vizsgálataink alátámasztására az előzőekben már tárgyalt [1, 2] xilimintákról, valamint a xilitek hidrolízise során kapott maradékról (amelynek zöme lignin és extrakt anyag), továbbá a lúgos feltárások úgynevezett feketelúgjából savval kicsapott huminsavakról spektroszkópiai felvételek készültek UR 10 típusú VEB Zeiss Jena gyártmányú spektroszkóppal 400–3800 cm^{-1} hullámhossz tartományban 150 cm^{-1} sebességgel 0,2%-os KBr keverék jelenlétében.



1. ábra



2. ábra



3. ábra

Az 1. ábra az ecsédi, a 2. ábra a gyöngyös—visontai, a 3. ábra a herendi xilitről készült felvételek másolata.

A spektrogramok alapján megállapítható a xilitekből levő jellemző csoportok minősége és mennyisége. A spektrogram adatai közül azokat emeltük ki, amelyekhez tartozó kémiai vizsgálatok az előzőkben már szerepeltek.

Az alábbi táblázatokban a spektrogram értékelése során kapott eredmények és a kémiai vizsgálatok eredményei együttesen láthatók.

Az 1. táblázat adatai a különböző lelőhelyekről származó xilitekből kivont százalékos cellulóztartalom és az extinkció adatait tünteti fel.

BEER-LAMBERT törvényéből ($E = \log I/I_0$) ismeretes, hogy az extinkció arányos a koncentrációval. Az extinkció ismeretében tehát a vizsgált anyagok koncentrációja kiszámítható. Az extinkció értékeit a diagramok 1060 cm^{-1} tartományához tartozó értékei alapján számítottuk ki.

Amint a táblázatból és a görbék vizsgálatából látható, nagyobb cellulóztartalomnak arányosan nagyobb extinkció felel meg.

1. táblázat

Lelőhely	Cellulóz tart. %-ban	Extinkció
Ecséd	45,52	0,456
Gyöngyös— Visonta	11,20	0,342
Herend	16,85	0,362

A 2. táblázatban az említett lelőhelyekről származó xilitek hidrolízise során kapott maradék százalékos mennyisége és az extinkció adatai láthatók.

Az extinkció adatait a diagram 1230 és 1270 cm^{-1} tartományának értékei alapján számítottuk ki.

2. táblázat

Lelőhely	Maradék meny. %-ban	Extrakt tart. %-ban	Maradék — Extrakt	Extinkció
Ecséd	45,43	7,4	38,0	0,148
Gyöngyös— Visonta	87,00	6,6	80,4	0,230
Herend	47,10	11,6	35,5	0,122

A lignin mennyiségének változása tehát az extinkció segítségével jól kísérhető.

A 3. táblázat a különböző lelőhelyekről származó xilitek százalékos $-\text{OCH}_3$ -tartalmának és az extinkció értékeinek adatait tartalmazza. A $-\text{OCH}_3$ -tartalom karakterisztikus értéke: 1436 cm^{-1} .

3. táblázat

Lelőhely	—OCH ₃ tart. %-ban	Extinkció
Ecséd	7,35	0,026
Gyöngyös— Visonta	10,40	0,085
Herend	8,80	0,036

A 3. táblázatból kitűnik, hogy a —OCH₃-tartalom változását az extinkció változása arányosan követi.

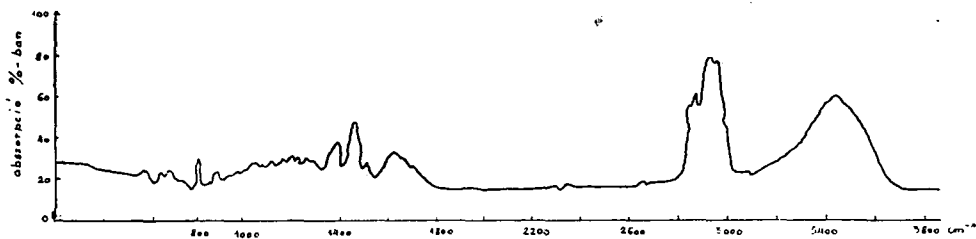
A 4. táblázatban a különböző xilitkekből kivont extrakttartalom százalékos mennyiségeinek és az extinkció értékeinek összefüggése látható.

4. táblázat

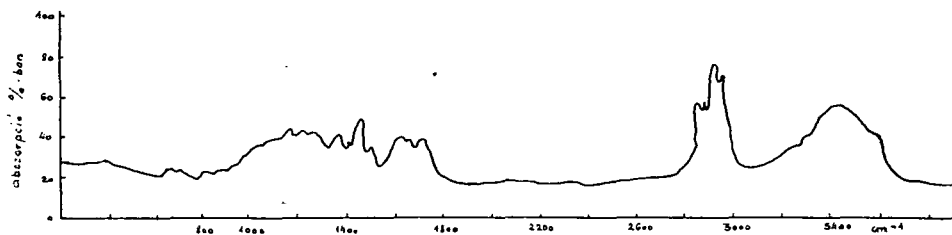
Lelőhely	Extrakt tart. %-ban	Extinkció
Ecséd	7,4	0,118
Gyöngyös— Visonta	6,6	0,109
Herend	11,6	0,185

A diagram 2925 cm⁻¹ tartományának vizsgálatából és a számított extinkcióból kitűnik, hogy az extrakt-tartalom változásával az extinkcióváltozás arányos lefutást mutat.

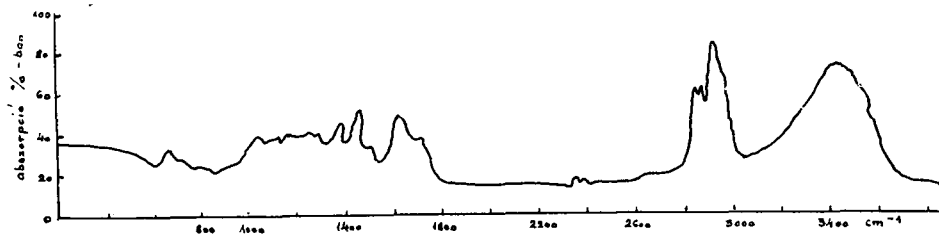
Az extrakt-tartalom spektroszkópiai vizsgálatának, a kapott eredmények helyességének ellenőrzésére ugyanezen xilitmintákból benzollal extrahált extraktok infravörös spektroszkópiai felvételei és elkészültek. Másolatuk a 4.—5.—6. ábrákon látható.



4. ábra



5. ábra



6. ábra

Ezen ábrák abszorpciós értékei és a xilitekből kapott ugyanezen hullámhossz-tartomány megfelelő értékei azonos lefutást mutatnak (5. táblázat).

5. táblázat

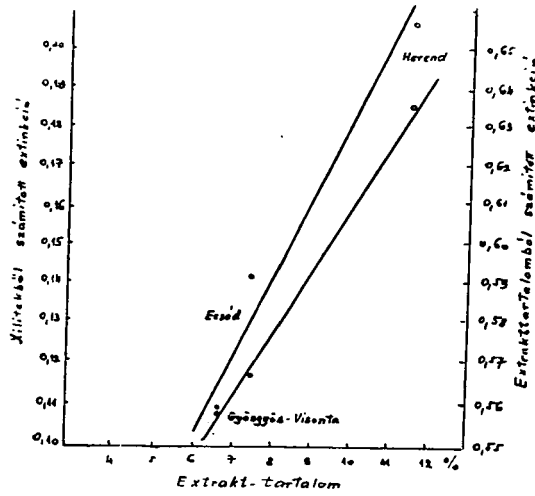
Lelőhely	Extrakt tart. %-ban	Xilitekből számított extinkció	Extrakt-tart. extinkció
Ecséd	7,4	0,118	0,591
Gyöngyös—Visonta	6,6	0,109	0,559
Herend	11,6	0,185	0,656

A továbbiakban ábrázolva az extinkciók, valamint a százalékos extrakt-tartalom megfelelő értékeit megfigyelhető az extinkciók lineáris összefüggése a százalékos extrakt-tartalomhoz viszonyítva. Mindezek bizonyítják a módszer eredményességét és egyben alátámasztják kémiai vizsgálataink helyességét is.

A 7. ábra a xilitek és az extrakt-tartalom extinkcióinak a százalékos extrakt-tartalomhoz viszonyított értékeit mutatja.

Ugyanezen okból vizsgáltuk meg az előző leelőhelyekről származó xilitek hidrolízisekor kapott maradék, valamint a kicsapott huminsavak megfelelő értékeit is.

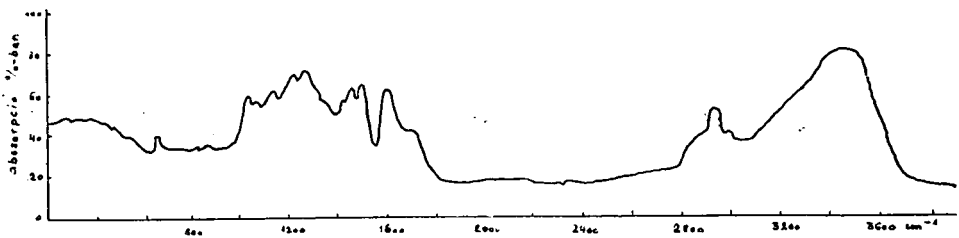
A ligninre és huminsavakra jellemző 1230 cm^{-1} , valamint 1610 cm^{-1} hullámhossz-tartomány abszorpciós maximumaiból számított extinkciós értéket a 6. táblázat mutatja.



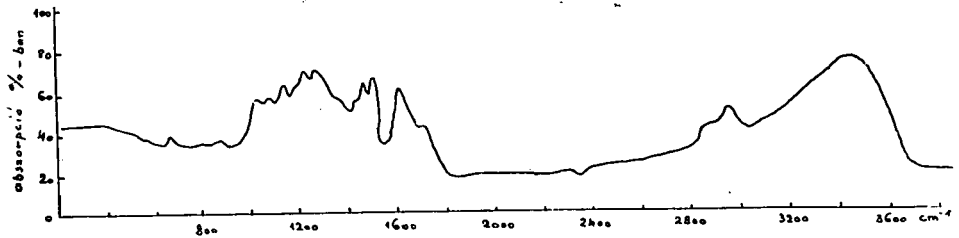
7. ábra

6. táblázat

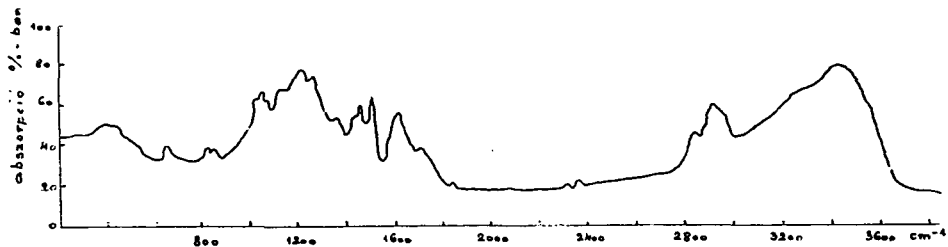
Lelőhely	1230 cm^{-1} hullámhossz tartományból számított extinkció		1610 cm^{-1} hullámhossz tartományból számított extinkció	
	Huminsav	Hidrolízis maradéka	Huminsav	Hidrolízis maradéka
Ecséd	0,109	0,091	0,239	0,260
Gyöngyös— Visonta	0,096	0,076	0,239	0,293
Herend	0,121	0,143	0,189	0,239



8. ábra

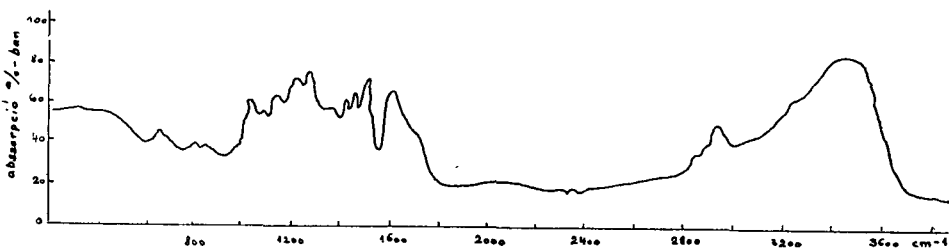


9. ábra

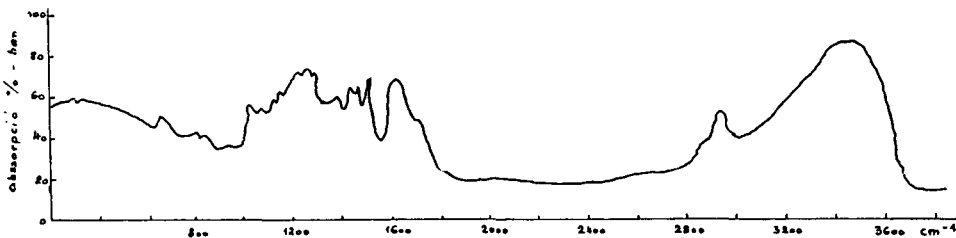


10. ábra

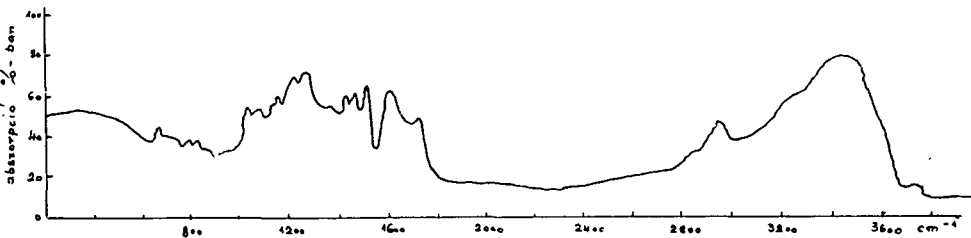
A 8., 9. és 10. ábrák az ecséi, gyöngyös–visontai és herendi xilit hidrolízise során kapott maradék, míg a 11., 12. és 13-as ábrák ugyanezen xilitek lúgos feltárása során, ezek fekete lúgjából sósavval kicsapott huminsavak spektroszkópiai felvételeinek másolatai.



11. ábra



12. ábra



13. ábra

A továbbiakban megvizsgáltuk a százalékos OCH_3 -tartalom, valamint az 1436 cm^{-1} hullámhossz tartomány maximumából számított extinkciós értékek összefüggéseit. Az adatokat a 7. táblázat mutatja.

Lelőhely	%o-os OCH ₃ tartalom			Extinkció		
	Xilit	Hidro- lízis maradék	Humin- sav	Xilit	Hidro- lízis maradék	Humin- sav
Ecséd	7,35	12,95	12,63	0,026	0,103	0,082
Gyöngyös— Visonta	10,40	13,4	13,2	0,085	0,146	0,106
Herend	8,80	12,5	12,4	0,036	0,099	0,060

A 7. táblázatból látható, hogy a kémiai vizsgálatok eredményei a spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel itt is azonos lefutást mutatnak.

Összefoglalóan megállapítható tehát, hogy *spektroszkópiai vizsgálatok útján gyors áttekintést kaphatunk xilitek kémiai alkotórészeire vonatkozóan.*

A továbbiakban célunk a xilitek szerkezetkutatása szempontjából jelentős más funkciós csoportok és ezek spektroszkópiai vizsgálatainak megismerése.

Ezúton is köszönetünket fejezzük ki Dr. Erich PREU úrnak, a freibergi Deutsches Brennstoffinstitut osztályvezetőjének, valamint Prof. Dr. Hugo ECKHARDT úrnak, a freibergi Bergakademie Szerves Kémiai Technológiai Tanszéke vezetőjének, akik számunkra ezen vizsgálatok elvégzésében értékes segítséget nyújtottak.

IRODALOM

- [1] SIPOS, S.: Szegedi Tanárképző Főiskola Évkönyve, 1964.
- [2] SIPOS, S. és SIPOSNÉ KEDVES, É.: Szegedi Tanárképző Főiskola Évkönyve, 1964.
- [3] CANNON, C. G., und SUTHERLAND, G. B. B. M.: Trans. Farad. Soc. 41, 279, 1945.
- [4] ELOFSON, R. H.: Canad. J. of Chem. 35, 926, 1957.
- [5] SCHOBINGER, U.: Diss. Zürich, 1958.
- [6] KUMADA, K., und AITZAWA, K.: Soil and Plant Food Tokyo 3, 152, 1958.
- [7] ZIEHMANN, W.: Brennst. Chem. 39, 353, 1958; 41, 289, 334, 1960.
- [8] PREU, E.: Freib. Forsch. H. A. 236, 37—52, 1961.

ИНФРАКРАСНОЕ СПЕКТРОСКОПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕСКОЛЬКИХ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ОБРАЗОВ ИЛГНИТА

Ш. Шипош, Шипошне Е. Кедвеш и Т. Селл

Химические исследования отечественных образцов лигнита с точки зрения дальнейшего структурных исследований необходимым оказалось определение функциональных групп. С помощью ценностей известных характеристических фреквенции можно установить присутствие связей и групп, данных путём величины абсорбционных линий и их квантитативные взаимоотношения.

Авторы на основе спектрограмм сделанных о ксилитах, установили количество и качество характерных групп, находящихся в ксилитах.

Данные, полученные путём спектрограммы, авторы сравнивали с результатами химических исследований. Они рассматривали и соотношения 1. процентного количества, процентного остатка полученного путём гидролиза, 2. содержания процентного-ОСН ксилита, 3. процентного количества содержания-экстракта, выделенного из лигнита, 4. соотношение содержания целлюлоза, находящихся в ксилитах с экстинкцией.

Результаты химических исследований и экстинкции показали одинаковое сбежание. Значит, устанавливается, что путём спектроскопических исследований можно получить быстрый посмотр касающий составляющие части ксилита.

INFRAROT-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER UNGARISCHER LIGNITPROBEN

Von

S. SIPOS, FRAU ÉVA SIPOS und T. SZÉLL

An heimischen Lignitproben durchgeführte chemische Untersuchungen zwecks weiterer Strukturforschungen haben die Bestimmung der Funktionsgruppen notwendig gemacht. Mit Hilfe der bekannten charakteristischen Frequenzwerte können durch die Grösse der bei diesen erscheinenden Absorptionsbande die Anwesenheit gegebener Gruppen und Bindungen, sowie deren quantitative Zusammenhänge ermittelt werden. Die Verfasser haben auf Grund der von Xylithen hergestellten Spektrogramme quantitative und qualitative Bestimmung der in den Xylithen vorhandenen charakteristischen Gruppen vorgenommen. Die bei der Auswertung der Spektrogramme erhaltenen Ergebnisse wurden den Ergebnissen der chemischen Untersuchungen gegenübergestellt. Ferner wurde 1. die prozentuelle Menge des bei der Hydrolyse erhaltenen Rückstandes, 2. der prozentuelle $-\text{OCH}_3$ -Gehalt der Xylithe, 3. die prozentuelle Menge des aus den Xylithen gewonnenen Extraktes und 4. der Zusammenhang des in den Xylithen auffindbaren Zellulosegehaltes mit der Extinktion untersucht. Die chemischen Untersuchungsergebnisse und die Extinktionswerte zeigten gleichen Verlauf. Somit ist festzustellen, dass mittels spektroskopischer Untersuchungen ein schneller Überblick die chemischen Bestandteile der Xylithe zu erhalten ist.