

NÉHÁNY HAZAI BARNASZÉNMINTE OXIGÉN-FUNKCIÓS CSOPORTJAINAK MEGHATÁROZÁSA

Írták: SÍPOSNÉ KEDVES ÉVA és SÍPOS SÁNDOR

A szénanyagot felépítő nagyszámú, sokszor eltérő, más esetekben egymáshoz igen hasonló tulajdonságokat mutató szerves vegyület elkülönítésére számos vizsgálati eredmény található a szakirodalomban.

A szénvizsgálati módszerek tekintélyes része ezen vegyületcsoportok elkülönítésére, ill. vegyület egyedek meghatározására törekszik. Más kutatók a szénanyagban megtalálható vegyület-csoportok közzétett leírását tűzték ki célul. A kutatók nagy csoportja munkáiban a szeneket és széntermékeket felépítő vegyületek rendkívül érzékenysége miatt, valamint ezen anyagok szerkezetének megállapítása céljából az egyes funkciós-csoportok mennyiségi meghatározási módszereit dolgozta ki és végezte el.

A vizsgálatok [1, 2] azt bizonyították, hogy a szén és a széntermékekben levő oxigén, metoxi-, hidroxil-, karbonil-, karboxil-, éter, vagy heterociklusos kötésben fordul elő. Az egyes funkciós-csoportok mennyiségi aránya hidrolízis, valamint keto-enol tautóméria következtében megváltozhat [3] az oxigén-tartalom megváltozása nélkül. A szénanyag oxidációjakor keletkezett savak vizsgálata során FUCHS és munkatársai [4] megoszlási kromatográfiai módszer segítségével mintegy 70 féle savat identifikáltak.

A szenek és szénoxidációs termékek egyes funkciós-csoportjainak meghatározására a szerveskémiai analitika egyéb területein használt vizsgálati módszerek általában módosítás nélkül nem alkalmazhatók. Tekintettel arra, hogy az alkalmazott módszer minőségétől függően igen eltérő eredmények kaphatók, a különböző funkciós-csoportok mennyiségi meghatározására, a szakirodalomban számos publikáció található az egyes módszerek helyességével és megbízhatóságával kapcsolatban [5—11].

Ebben a dolgozatunkban a különböző lelőhelyekről származó, egymástól részben képződési körülményekben, részben szénülésfokban különböző kezeletlen szénminták oxigén-funciós-csoportjainak mennyiségét határoztuk meg. Mintáink enyhe oxidációja után megismételtük méréseinket annak érdekében, hogy a vizsgált funkciós-csoportok mennyiségében bekövetkezett változásokat megállapíthassuk.

Méréseinket az alábbi funkciós-csoportok meghatározására terjesztettük ki:

1. Metoxi-csoport meghatározása.
2. Karbonil-csoport meghatározása.
3. Karboxil-csoport meghatározása.
4. Összes-hidroxil-csoport meghatározása.
5. Alkoholos hidroxil-csoport meghatározása.

A méréseket a következő szénmintákon hajthattuk végre:

1. Ecséd. Felszíni fejtésből származó szép fásszerkezetű minta, a telep pleisztocén képződmény.
2. Gyöngyös-Visonta. Átlagos fásszerkezetű pleisztocén korú minta.

3. Herend. A miocén korú telep alsó rétegéből származó átlagos fásszerkezetű minta.
4. Torony. Próbafúrásból származó átlagos földes xilit, miocén korú minta.
5. Oroszlány. III. aknából származó felsőszeleti minta, +195 fényesszén, eocén képződmény.
6. Oroszlány. III. aknából származó alsószeleti minta, +191 égőpala, eocén képződmény.
7. Tatabánya. VI. akna Ny-i bányamező +68 szint, alsó eocén barnaköszén.
8. Tatabánya. XV. akna D-i bányamező —83 szint alsó eocén barnaköszén.
9. Dorogi szénmedence. T 421 sz. fúrás 324,6—325,2 m. magminta, alsó eocén palás, szenes márga.
10. Iszkaszentgyörgy. V/3 j. alsó eocén barnaköszén.

Az ismertetett szénminták oxigénfunktciós-csoportjainak mennyiségét először kezeletlen próbákön határoztuk meg a kísérleti részben röviden ismertetett módszerek alkalmazásával. Mérési eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Minta	Metoxi-tartalom %	Karbonil-tartalom %	Karboxil-tartalom %	Össz. hidroxil-tartalom %	Alkoholos hidroxil-tartalom %	Fenolos hidroxil-tartalom %
Ecséd	7,35	6,01	2,59	7,49	2,25	5,25
Herend	8,80	6,21	2,01	8,44	3,30	5,14
Gyöngyös-Visonta	10,40	5,58	1,35	8,75	4,15	4,60
Torony	8,25	4,92	2,25	8,44	3,00	5,44
Oroszlány (barnaszén)	1,70	5,15	2,98	4,75	1,12	3,63
Oroszlány (égőpala)	2,79	6,41	2,85	4,85	1,88	2,97
Tatabánya (VI. akna)	0,68	5,75	3,10	3,88	1,44	2,44
Tatabánya (XV. akna)	1,23	3,15	3,25	4,12	1,81	2,31
Dorog	1,55	2,25	2,41	3,15	1,15	2,00
Iszkaszentgyörgy	1,80	2,28	3,44	4,83	1,95	2,88

Amint az 1. táblázat adataiból látható, a megvizsgált minták esetében a metoxi-tartalom a xilit minták esetében lényegesen magasabb, 7,35—10,40%, mint a magasabb szénülésfokú barnaszén minták esetében, melyeknek értéke 0,68—1,80%. Ez magyarázható azzal a ténnyel, hogy a metoxi-csoportok mennyisége az eleszenezedett szerves anyag lignin-tartalmából marad meg. A metoxi-csoportoknak ez a változása a szénképződési elméletekkel összhangban van, mely szerint a lignin

a humifikálódás folyamán metoxi-tartalmának jelentős részét elveszti az éterifikált hidroxilok nagyrésze felszabadul, miáltal sok fenolos hidroxilt, valamint karbonil csoportot is tartalmazó képződmény keletkezik.

A karbonil-csoport a szenekben és szénoxidációs termékekben mint aldehid-karbonil, keton-karbonil és kinoid karbonil-csoport képzelhető el [12—14]. A vizsgált minták esetében a karbonil-csoport tartalom 2,25—6,41%-ig változott. Összefüggés az adatok, a szenek szénülésfoka, valamint származása között nem állapítható meg.

Az 1. táblázat adatai arra mutatnak, hogy a különböző barnaszéneknél a karboxil-csoportok mennyisége összefüggésben van a szénülésfokkal, növekszik a szenet képező anyag huminná történő átalakulása során, de a szénülés előrehaladásával fokozatosan csökken.

A fenolos hidroxil-csoportok megtalálhatók a barnaszén alapanyagában, ez azonban fokozatosan csökken az elszénesezés előrehaladtával (1. 1. táblázat). A meghatározott xilit minták esetében 4,60—5,44%-ig változott a fenolos hidroxil-tartalom, amíg magasabb szénülésfokú mintáink esetében nem haladta meg a 3,63%-t. Az alkoholos hidroxil-tartalom mennyisége hasonló lefutást mutat, azaz növekvő szénülésfokkal csökken. Mennyisége a xilitek esetében 2,25—4,15%-ig változott, míg a többi minta esetében nem érte el a 2%-ot.

2. táblázat

Minta	Metoxi-tartalom %	Karbonil-tartalom %	Karboxil-tartalom %	Össz. hidroxil-tartalom %	Alkoholos hidroxil-tartalom %	Fenolos hidroxil-tartalom %
Ecséd	—	5,13	2,13	11,04	4,15	6,89
Herend	—	4,79	2,55	11,52	4,85	6,67
Gyöngyös-Visonta	—	4,25	1,20	11,36	5,17	6,19
Torony	—	3,84	1,36	10,25	4,52	5,73
Oroszlány (barnaszén)	—	2,15	3,00	6,70	2,15	4,55
Oroszlány (égópala)	—	5,45	1,56	6,11	2,70	3,41
Tatabánya (VI. akna)	—	3,58	2,44	5,65	1,80	3,85
Tatabánya (XV. akna)	—	1,75	2,80	6,95	2,85	4,10
Dorog	—	3,31	2,04	5,55	1,94	3,61
Iszkaszentgyörgy	—	2,85	2,82	7,36	2,15	5,21

A továbbiakban vizsgálat alá vettük a fenti szénmintákat abból a szempontból, hogy az oxigénfunkciós-csoportok minőségi és mennyiségi változása, hogyan alakul az oxidáció során. Oxidatív kezelés után, amely szobahőmérsékleten 10 atmoszféra nyomáson történt, megismételtük az előbbi módszerek alkalmazásával a fenti szénminták oxigénfunkciós-csoportjainak meghatározását. Eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

A metoxi-tartalmat egyik oxidált mintában sem lehetett kimutatni. Az oxidáció során tehát a metoxi-csoportok teljesen elbomlottak. Feltehetően fenol, formaldehid, ill. kinon mint primer bomlástermék, továbbá szekunder folyamatok révén hangyasav képződött.

Oxidáció hatására a karbonil-tartalomban bekövetkezett változás eltérő volt. Egyes esetekben jelentős csökkenés, míg más esetekben kismértékű növekedés tapasztalható az 1. és 2. táblázatok adatai alapján. Oxidáció hatására a kinonyűrű felhasításánál tehát a karbonil-csoportoknál szakad el a lánc és karboxil-csoportok jelennek meg a hasadási hely két végpontján. Ez a feltevés is magyarázza a karbonil-csoportok mennyiségének csökkenését, a könnyű dekarboxilezhetőség miatt azonban a karboxil-csoportokban ez a növekedés meggyőzően nem tapasztalható. Más oldalról az oxidáció révén a hidroxil-csoportoknak karbonil csoportokká történő oxidálhatósága magyarázza a funkciós-csoportok mennyiségében bekövetkező növekedést.

A karboxil-csoportok mennyisége a kezeltlen mintákhoz viszonyítva alig változott, többnyire enyhe csökkenés tapasztalható a dekarboxileződés miatt.

Összehasonlítva az 1. és 2. táblázatban az egyes minták esetében mért hidroxil-csoportokra vonatkozó eredményeket, láthatjuk, hogy oxidáció után a hidroxil-tartalom jelentősen növekedett. Összhangban a metoxi-csoportok oxidáció hatására észlelt változásának magyarázatával, a hidroxil-tartalomban bekövetkezett növekedés a fenolos hidroxilokban számottevően észlelhető, ugyanakkor az alkoholos hidroxil-tartalom is határozott növekedést mutat. Utóbbi hatás várható, hiszen közismert, hogy szerves vegyületek enyhe oxidációja alkoholok képződésére vezet.

Kísérleti módszerek

A metoxi-csoportok meghatározását a következő módszerrel hajtottuk végre. A metoxi-csoportokat először metil-jodiddá alakítottuk, amely brómmal alkilbromidot és bróm-jódot ad, ez utóbbi főleg brómmal jódsavvá oxidálódik. Az ezután még jelentkező főleg bróm hangyasavval hidrogénbromiddá redukálódik. A jódsav mennyiségét jodometriásan megtitráltuk.

A karbonil-csoportok meghatározását az ismert fenil-hidrazin-hidrokloridos módszerrel végeztük el STRACHE szerint.

A karboxil-csoportok meghatározását acetátos módszerrel végeztük el. Érdekesége a meghatározásnak, hogy különböző alkáli, ill. alkáli-földfém-acetátokat használva az eredmények kissé eltértek egymástól. A táblázatokban kalcium-acetáttal történt meghatározási eredmények láthatók.

Az összes hidroxil-csoport meghatározására a hidroxil-csoportokat ecetsav-anhidriddel piridines és indifferens közegben acetileztük, majd az ecetilezett terméket elszappanosítva ezen termékből az ecetsavat acidimetriásan határoztuk meg. Az alkoholos-hidroxil-csoportok meghatározása ftálsav anhidriddel történt, a keletkezett savat acidimetriásan mértük. A fenolos-hidroxil meghatározása általában közvetett módszerrel történik, az össz-hidroxil és az alkoholos-hidroxil különbségként. Táblázatainkban ezek a számított eredmények találhatóak.

A felsorolt meghatározási módszerek vizsgálataink során jól reprodukálható eredményeket nyújtottak. Az összhidroxil-csoport mérése során megfigyelhető volt, hogy a piridin, mint acetilező ágens, valamint az acetilezés lefolytatásához szükséges indifferens közeg jelenléte, vagy elhagyása nagymértékben befolyásolta az acetilezés lefolyását, természetesen ennek következtében a kapott eredményeket. Tekintettel a kérdés fontosságára az ezzel kapcsolatos vizsgálatainkat is ismertetjük. Méréseket végeztünk annak megállapítására, hogy az acetilezést mennyiben befolyásolja az indifferens közeg, továbbá az acetilezésnél szokásos acetilező ágens, a piridin jelenléte.

A meghatározás menete a következő volt. Az acetilezésre előkészített mintához ecetsavanhidridet, piridint adtunk, a lombikot kettős hűtővel láttuk el. A lombik tartalmát 5 órán keresztül enyhén forraltuk, állandó nitrogén átbuborékoltatása mellett, a gázáram sebessége 1—2 buborék/sec volt. A szárított acetilezett termékhez $Ba(OH)_2$ -t adtunk, hűtő alkalmazása mellett 4 órán keresztül forraltuk. Az elszap-panosított terméket kvantitatíve a vízgőzdesztilláló készülék lombikjába mostuk, amelyből a cc. H_3PO_4 -1 felszabadított ecetsavat ledesztilláltuk, és acidimetriásan meghatároztuk.

A méréseket xilimintákon hajtottuk végre, mivel a magasabb szénülésfokú minták esetében a körülmények változtatása nem jelentett lényeges eltérést a mérési eredményekben. Az acetilezés paramétereit az alábbiak szerint változtattuk:

1. Indifferens közegként nitrogént alkalmaztunk piridin jelenlétében.
 2. Indifferens közegként nitrogént alkalmaztunk piridin nélkül.
 3. Piridin és levegő jelenlétében hajtottuk végre az acetilezést.
 4. Nitrogén és piridin nélkül levegő jelenlétében végeztük a reakciót.
- A vizsgálatok eredményeit a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

Az acetilezés módja	A minták hidroxil-tartalma %-ban		
	Ecséd	Herend	Gyöngyös-Visonta
1.	7,49	8,44	8,75
2.	9,02	7,85	10,48
3.	10,85	10,60	9,96
4.	11,01	8,55	10,39

Az ecsédi minta esetében a feltételeknek fent megjelölt sorrendben történő változtatása mellett a hidroxil-csoportoknak %-os mennyisége lineárisan növekedett a nitrogén áramban piridin jelenlétében végzett meghatározás eredményéhez képest.

A herendi mintánál a piridin elhagyása azt eredményezte, hogy az acetileződés nem játszódott le kvantitatíven, a számított hidroxil-csoportok értéke 8,44%-ról 7,85%-ra esett vissza. A nitrogén áram elhagyása piridin jelenlétében olyan folyamatot

eredményezhet melynek során a piridin által okozott bázikus közeg és a levegő oxigénjének jelenléte észter-cellulózok kialakulásához vezethet. Ez az észter-cellulóz a következő lépésben az elszappanosítás során elbomlik, és ilyen módon növekszik a hidroxil-tartalom százalékos aránya. Ezt a feltevést a három xilitminta esetében kapott, az eredetihez viszonyított magasabb hidroxil-tartalom valószínűsíti.

A piridin és nitrogén áram nélkül végzett méréseknél ugyancsak az eredetihez viszonyított magasabb hidroxil-százalékok arra engednek következtetni, hogy a levegő oxigénjének hatása oxidatív úton új hidroxil-csoportokat alakít ki. Ilyen módon ez a növekedés kisebb-nagyobb mértékű. A herendi xilitnél pl. csak egészen kismértékű növekedés tapasztalható. Ez a tény arra enged következtetni, hogy ennél a mintánál a piridinnek jelentős szerepe van az acetilezés során. A megállapítás teljes összhangban van az előzőekben tapasztaltakkal, mely szerint piridin nélkül ennél a xilit fajtánál az acetileződés nem játszódott le kvantitatíve. Bár az oxigén behatása bizonyos mértékben növeli a hidroxil-csoportok százalékos értékét, ezt a növekedést kompenzálja a piridin hiánya.

Azt a feltevésünket, amely szerint acetilezésnél atmoszféra jelenlétében oxidáció játszódik le úgy kívántuk bizonyítani, hogy meghatároztuk a kiindulási szenekben és az ilyen módon acetilezett szenekben a karbonil és karboxil-csoportok mennyiségét. Mérési eredményeink a feltevést bizonyították valamennyi minta esetében kisebb-nagyobb mértékű növekedés következett be a karbonil és karboxil-csoportok mennyiségében.

A fenti mérési eredmények tehát azt bizonyították, hogy *a vizsgált szénminták összhidroxil-tartalmát, abban az esetben tudtuk reprodukálhatóan meghatározni, ha a mérések során indifferens közegként nitrogént alkalmaztunk piridin jelenlétében.*

Összefoglalás

Eredményeink alapján megállapíthatjuk, hogy a megvizsgált kezeletlen szénminták esetében a xilitek és a magasabb szénülésfokú minták között a különbség legélesebben a metoxi-csoportok mennyiségében mutatkozott meg. A karboxil-csoportok mennyisége növekedett a szén képező anyag huminá történő átalakulása során, de a magasabb szénülésfokú szeneknél már fokozatos csökkenés tapasztalható. A hidroxil-csoportok mennyiségében az elszénesezés előrehaladásával fokozatos csökkenés állapítható meg. Oxidatív kezelés után a metoxi-csoportok teljesen elbomlottak, a karbonil- és karboxil-csoportok mennyiségében különböző változások következtek be, míg a hidroxil-tartalomban határozott növekedés tapasztalható.

Megállapítható, hogy a szén szerkezete nagymértékben befolyásolja az egyes kémiai folyamatok során bekövetkező változásokat. A változások az oxidációs vizsgálatoknál általában követhetők. A nagyobb különbségtétel érdekében a klaszszikus szénvizsgálati módszereken kívül szükségesnek látszik a továbbiakban olyan jellegű vizsgálati módszerek kidolgozása, amelyek segítségével lehetővé válik a szenek finomabb szerkezetének megismerése.

- [1] UNTERZAUCHER, I.: Bull. Soc. Chim. France 20, 71, 1953.
 [2] KREULEN, D. I. W.: Bull. Soc. Chim. Belgique, 56, 51, 1949.
 [3] FUCHS, W.: Brennstoff Chem. 10, 303, 1929.
 [4] FUCHS, W.: Brennstoff Chem. 39, Sonderausgabe: 1, 1958.
 [5] ODA, R.: I. Soc. Chim., Ind. Japan, 33 B, 304, 1930.
 [6] MEYER, H.: Analyse und Konstitutionsermittlung organischen Verbindungen. Springer Verlag, Berlin, 1931, 396. o.
 [7] PLUNGUIAN, M. and HILBERT, J.: J. Am. Chem. Soc., 52, 528, 1935.
 [8] UBALDINI, I.: Brennstoff Chem. 18. 273, 1937.
 [9] SIGGIA, S.: Quantitative organic Analysis of the functional groups, Wiley and Sons, New—York, 1949.
 [10] STACH, H.: Brauncholenarchiv, 40, 1, 1953.
 [11] HOUBEN, TH. and WEYL, J.: Methoden der organischen Chemie. II. Analytische Methoden, Analytik der Carbonylgruppe, Thieme Verlag, Stuttgart, 1953.
 [12] SCHMIDT, E.: Ber, Dtsch. Chem. Gesellsch. 54, 1860, 1921.
 [13] SCHMIDT, E.: Ber, Dtsch. Chem. Gesellsch. 56, 23, 1923.
 [14] SCHMIDT, E.: Ber, Dtsch. Chem. Gesellsch. 68, 542, 1935.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУПП С КИСЛОРОДНОЙ ФУНКЦИЕЙ НЕСКОЛЬКИХ ОБРАЗЦОВ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ БУРНЫХ УГЛЕЙ

Шипошнэ, Е. Кедвеш и Ш. Шипош

Авторы определили количество метоксильных-карбонильных-карбоксильных-, гидроксильных групп образцов 10 углей, происходящих из разных мест и отличающихся друг от друга в условиях образования и степени обугливания. Описывали авторы применяемые методы, рассматривали условия определения всех гидроксильных-групп. Между ксилитами и образцами с высшими степенями обугливания различие наиболее ярко показалось в количестве метоксильных групп. Количество карбонильных групп изменилось 2,25—6,41%. Невозможно было показать связи степени обугливания и места нахождения. Количество карбоксильных групп в угле с высшей степенью обугливания показывало постепенное уменьшение. Количество гидроксильных групп с продвижением вперёд обугливания уменьшилось. После небольшой окисдации образцов авторы повторили измерения чтобы определить наступившие изменения в количестве функциональных-групп. Группы-метоксильные совсем разложились, в количестве карбонильных и карбоксильных групп произошли различные изменения, а в гидроксильном содержании наблюдалось чёткое увеличение.

BESTIMMUNG DER SAUERSTOFFFUNKTIONSGRUPPEN EINIGER UNGARISCHER BRAUNKOHLNEMUSTER

Von

Frau Eva Sipos und S. Sipos

Es wurden quantitative Bestimmungen der Methoxy-Karbonyl-, Karboxyl- und Hydroxylgruppen an von zehn verschiedenen Fundorten stammenden, sich voneinander teils durch ihre Entstehungsumstände, teils in ihrem Verkohlungsgrade unterscheidenden Kohlenproben vorgenommen. Die angewandten Methoden werden geschildert und die Umstände der Gesamthydroxylgruppenbestimmung untersucht. Die Unterschiede zwischen den Xyliten und den Proben mit höherem Verkohlungsgrade zeigten sich am lebhaftesten in der Zahl der Methoxygruppen. Die Menge der Karbonylgruppen wechselte zwischen 2.25 und 6.41%. Zusammenhänge zwischen Verkohlungsgrade und Fundorten waren nicht nachweisbar. Die Menge der Karboxylgruppen liess bei den stärkeren Verkohlungsgrade zeigenden Proben allmählich nach und auch die Hydroxylgruppen wurden mit fortschreitender Verkohlung weniger. Nach milder Oxadation der Proben wurden die Messungen wiederholt, um die in den untersuchten Funktionsgruppen eingetretenen quantitativen Veränderungen feststellen zu können. Die Methoxygruppen waren vollkommen zersetzt, die Menge der Karbonyl- und Karboxylgruppen hatte verschiedene Änderungen erfahren und der Hydroxylgehalt war ausgesprochen erhöht.