

## BARNASZENEK KÉMIAI VIZSGÁLATAI

Írták: SIPOSNÉ KEDVES ÉVA ÉS SIPOS SÁNDOR

A kis kalóriájú gazdaságosan el nem tüzelhető barnaszemek mezőgazdasági felhasználására több évtizede folynak vizsgálatok. Az irodalom tanulmányozása során megállapítható, hogy míg a kőszemek általában hatástalanok voltak mezőgazdasági szempontból, addig a fiatalabb szemetek részben trágyaként alkalmazva jelentős terméstöbbletet értek el, bizonyos mezőgazdasági terményeknekél [1, 2] más esetekben különböző típusú szikesek talajjavítására bizonyultak alkalmasnak [3, 4, 5].

Arra vonatkozóan, hogy a szén milyen hatást fejt ki a talajban igen megoszló véleményeket találhatunk a szakirodalomban. A KISSEL [6] szerint elsősorban a talaj fizikai tulajdonságai változnak meg, barnaszén, vagy lignit trágyázás esetén. R. LIESKE vizsgálatai [7] azonban nem igazolták azokat a feltételezéseket, amelyek a talaj fizikai tulajdonságainak kedvező megváltozásában keresték a magyarázatot. A hőkapacitás, a vízmegkötőképesség, az abszorpcióval összefüggő tulajdonságok jelentéktelen megváltozása elkülöníthető volt az alkalmazott lignit hatásától. V. VOUK szerint [8] a szemekben lévő nitrogén-vegyületeknek tulajdonítható a lignit trágyázás esetenkénti hatásossága. A lignitporok nitrogén tartalma azonban igen csekély így ez nem jelentheti a probléma megoldását. HERKE [9] vizsgálatai szerint a lignitpor a rizs fejlődését elősegíti, tenyészidejét 5—15 nappal megrövidíti. Megállapította, hogy a Duna-völgyi meszes szikesek kémiai és fizikai tulajdonságai gipszel, lignitporral megváltoztathatók. A lignitpor javító hatása főleg abban van, hogy a benne lévő kén szulfáttá oxidálódik, ezért a lúgosságot még nagyobb fokban csökkenti, mint a gipsz. PRETTENHOFFER [10] Tiszántúl különböző típusú mésztelen szikes gyepeinek javítása során azt tapasztalta, hogy a különböző javítóanyagok közül a leggyorsabb hatása a lignitpornak volt. A lignitporos parcellák gyepe már kora tavasszal a fű haragos zöld színével és gyorsabb fejlődésével tűnt ki. A kísérleteket 7,5—8 fentalaj pH-jú és az altalajban erősen sós, átmeneti jellegű, kb. 50%-os zártságú mésztelen szikes gyepeken végezték ahol a lignitpor, mész+lignitpor, és mész+gipsz alkalmazása esetén értek el igen jelentős eredményt.

R. LIESKE [7] mutatott rá arra, hogy a barnaszemekben található huminsavak és azok különböző sói okozzák az alkalmazott fiatalokorú szemek hatékonyságát. Ugyanakkor megállapította azt is, hogy a különböző lignitek, különböző hatást fejtenek ki, kiemelte a lignit kémiai összetételének fontosságát. S. S. DRAGUNOV [11] és munkatársai foglalkoztak a tőzegeknek a mezőgazdaságban trágyakénti felhasználásával, akik a tőzegeből úgy készítettek humintrágyát, hogy ammóniát kötettek meg a tőzeg-huminsavakkal. Sok esetben ilyenkor célszerűnek találták a nyersanyagnak nitrózus gázokkal való előkezelését. A. G. IVANOV és N. I. TRUSKINA [12] pedig a barnaszemeknek trágyaként való felhasználását tanulmányozta. J. NIKLEWSKI [13] szenekből kivont huminsavaknak különféle mezőgazdasági növények gyökérzetének fejlődésére kifejtett hatását vizsgálta. Megállapította, hogy a huminsavak azoknak a növényeknek a gyökérfejlődésére gyakorol pozitív hatást, amelyeknek alapvető tartalék tápanyagai a szénhidrátok. Jelentős hatást értek el a terméshozam növelésében is. Ezzel ellentétben azok a kultúrnövények, amelyeknek tartalék tápanyaga a fehérje és a zsír gyengén reagálnak a huminsavakra. HRISZTYEVA [14] azt állítja, hogy a huminsavak iondízperz állapotban a növényi szervezetbe jutva a növény anyagcseréjében fejtenek ki közvetlen hatást. KUTHY [15] vizsgálatai szerint hormonális tulajdonságon alapul serkentő hatásuk. A növény nem közvetlenül használja fel, csak a talaj fizikai-kémiai tulajdonságait változtatja meg az adagolt szem olyan irányban, hogy a tápanyagfelvétel könnyebbé válik, végül pedig a huminsavak a növényi sejtek fejlődését segítik elő.

Igen jelentősek azok a megfigyelések, amelyek az irodalomban humát hatús néven ismeretesek. KREYBIG [5] megemlíti, hogy az istállótrágya szerves anyagai, különösen a humátok nagyban hozzájárulnak a talajban lévő foszfátok mozgósításához. TÖRÖK [16] vizsgálatai során megállapította, hogy a humátok erős szuszpendáló hatást fejtenek ki a foszfátokra, ami megakadályozza a foszfát-részecskék ülepedését és a humátoldatok szűrését. Véleménye szerint az elektropozitív apatit részecske

és az elektronegatív huminsav részecske közötti elektrosztatikus vonzás gátolja a foszfátrészecske ülepedését. R. C. JEE és S. K. DE [4] vizsgálták a szerves trágya, komposzt és humuszsva hatását a jodid-ion adszorpciójára. Megállapították, hogy mindezek a komplex szerves anyagok jelentősen elősegítik a negatív ionadszorpció pozitív irányba való eltolását. Megjegyzendő, hogy a három anyag közül legkisebb hatékonysággal a humuszsva rendelkezett.

SZABOLCS és munkatársai [17] közleményeikben a lignitporos komposztálással végzett eredményeikről számolnak be, megállapítva a lignitpor pozitív tulajdonságait. Hazánkban is folynak kísérletek a huminsavak növényekre gyakorolt hatásának megállapítására. Az 1950-es évektől kezdődően a RETEZÁR Árpád vezette munkacsoport kísérleteket folytatott annak érdekében, hogy felmérjék az ammonhumát tartalmú anyagok hatását, a növények fejlődésére, megtalálják a legmegfelelőbb alkalmazási módot. A kezdeti sikeres kísérletek után HORVÁTH és UDVARDY [18] különböző hazai ammonhumát készítmény hatását vizsgálta paradicsom jelző növényvel, de az eredmények a kontrollhoz képest nem mutattak szignifikáns emelkedést.

Összevetve a hazai ammonhumát jellegű anyagokat a külföldön használt készítmények magas terméseredményeivel az a következtetés vonható le, hogy a hazai alapanyagok nem egységesek, ezért nem sikerült egységes kémiaiailag is jól definiálható készítményeket előállítani, amely természetesen a kiindulási anyagok rendszeres kémiai vizsgálata nélkül nem valósítható meg.

Azokban a hazai kísérletekben, amelyekben a lignit vagy műtrágya lignit keverékek trágya és talajjavító hatását vizsgálták nem mutatkozott pontosan megadható lignit hatás. A legnagyobb probléma az volt, hogy a legkritikább esetekben találtak a kutatók a felhasznált lignitekről kémiai vizsgálati adatokat.

Az irodalomban található eltérő vélemények mutatják, hogy igen sok olyan probléma van, amelyeknek tisztázása csak a huminsavak kémiai alkatának, reakcióinak pontosabb megismerése útján várható.

A huminsavak vizsgálata nemcsak a szénkémia szempontjából jelentős, hanem az ipar és mezőgazdaság szempontjából is, amelyet az eddig közzétett nagyszámú szabadalom bizonyít. A huminsavak a szeneken kívül megtalálhatók többek között a talajban a talaj szerves részének, a humuszban a növényi élet szempontjából egyik legfontosabb alkotórésze. A szén és talajvizsgálatok szinte párhuzamosan jutottak el a huminanyagokhoz, majd a huminsavakhoz. A humuszban a talajtápanyag egyensúlyát biztosító szerepe egyrészt azon alapszik, hogy a mikroorganizmusoknak és penészgombáknak jó táptalajt biztosít, másrészt pedig azon, hogy a magasabbrendű növények számára szükséges tápanyagokat adszorbeálja. A humuszban ez a rendkívül fontos szerepe a huminsavak kolloid tulajdonságain alapul.

A huminsavak szerepének értelmezése szempontjából abból az alap gondolatból indultunk ki, hogy kell lenni olyan kémiai anyagoknak és folyamatoknak, amelyek az irodalomban megadott változásokat lehetővé teszik és meghatározzák azok intenzitását és időbeni lefolyását. A szénből azok mezőgazdasági felhasználása során különböző új anyagok képződnek, a talajban lejátszódó kémiai reakciók az adott körülmények között jelenlévő szerves anyagok, vagy mikroorganizmusok által termelt vegyületek közreműködésével egymástól igen eltérő irányban alakulhatnak.

Dolgozatunkban célul tűztük ki néhány mezőgazdasági hasznosíthatóság szempontjából rendelkezésre álló lignitminta kémiai vizsgálatát. Elvégeztük a minták elemi analizisét és meghatároztuk a szénben található legfontosabb funkciók csoportokat, melyeknek jelenlététől várható egyes reakciók magyarázata. Kivontuk a minták huminsav tartalmát. Mivel a vizsgálatok arra mutattak, hogy a talajban lejátszódó folyamatok értelmezése szempontjából döntő jelentőségű a huminsavak kationcseréje, különböző pH értékek mellett meghatároztuk az egyes szénminták kationcserélő képességét.

Közismert tény, hogy lignitbányáink tárolóira melléktermékként évente több ezer vagonnyi lignitpor kerül. Érthető, hogy a szakembereket évek óta foglalkoztatja a probléma, hogy ezeket a lignitpor mennyiségeket célszerűen hogyan lehet felhasználni mezőgazdasági szempontból. Mintáink ilyen tárolókból származnak. Vizsgálatainkat borsodi, várpalotai, mátravidéki, hidasi és felsőgallai barnaszénpor átlagmintákon hajtottuk végre. A szénanyag szemcsenagysága 0,8 mm—5 mm között változott.

Az elemi analizis eredményei az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

Minta	C %	H %	N %	S %	O %	Hamu %	Nedves-ség %
Borsod	26,41	2,38	1,10	2,40	9,15	34,15	24,41
Várpalota	28,56	2,36	0,77	1,48	11,41	29,85	25,57
Mátravidék	32,65	2,13	0,98	1,38	8,25	40,15	14,46
Hidas	29,41	3,25	0,89	2,65	12,35	32,80	18,65
Felsőgalla	41,20	3,15	0,45	2,27	11,23	31,21	20,49

Az egyes reakciók végrehajtása szempontjából kulcskérdést jelentenek a szén-anyagban jelenlévő funkciós csoportok, ezért meghatároztuk az oxigén funkciós csoportok mennyiségét.

A funkciós csoportok meghatározására a következő módszereket alkalmaztuk. A metoxi-csoportok esetében ZEISEL jóddihidrogénsavas módszerét. A karbonil-csoportok meghatározását fenilhidrazin-hidrokloridos módszerrel végeztük el STRACHE szerint. A karboxil csoportok meghatározására UBALDINI eljárását alkalmaztuk. Az összes hidroxil-csoport meghatározására a hidroxil-csoportokat ecetsav-anhidriddel piridines és indifferens közegben acetileztük, majd az acetilezett terméket elszappanosítva ezen termékből az ecetsavat acidimetriásan határoztuk meg. Az alkoholos-hidroxil csoportok meghatározása ftálsavanhidriddel történt, a keletkezett savat acidimetriásan mértük. A fenolos-hidroxil meghatározása általában közvetett módszerrel történik, az össz-hidroxil és az alkoholos hidroxil különbségként. Eredményeinket a 2. táblázatban tüntettük fel.

2. táblázat

Minta	Metoxi tart. %	Karbonil tart. %	Karboxil tart. %	Össz. hidroxil tart. %	Alkoholos hidroxil tart. %	Fenolos hidroxil tart. %
Borsod	1,11	2,01	2,84	3,50	1,43	2,07
Várpalota	2,10	2,67	2,03	4,80	1,64	3,16
Mátravidék	1,46	4,37	3,16	2,94	1,17	1,77
Hidas	3,11	3,11	2,63	5,15	1,61	3,54
Felsőgalla	0,87	4,88	3,10	3,83	1,41	2,42

A minták metoxi-tartalma 0,87% és 3,11% között változott, lényegesen kevesebb ez, mint a xilit mintákra jellemző, mivel a lignin a humifikálódás folyamán metoxi-tartalmának jelentős részét elvesztette. A karbonil csoportok mennyisége 2,01—4,88% között változott, amely összhangban van előző vizsgálatainkkal [19]. A karboxil-csoportok mennyisége kapcsolatban van a szénüléssal, növekszik a szén

képező anyag huminná történő átalakulása során, de a szénülés előrehaladásával fokozatosan csökken. A hidroxil-tartalom csökken az elszénesedés előrehaladtával, értéke mintáink esetében 2,94—5,15% között változott.

A 2. táblázatban megadott funkciós csoportok a szénanyagot felépítő vegyületek összességére jellemző. A vizsgált barnaszén minták jelentős mennyiségű huminsav tartalommal rendelkeznek, amelyeknek mezőgazdasági szempontból fontos szerepe vitathatatlan. A lignitporok hatásában szerepet játszik a vízben oldható huminsav tartalom, meghatároztuk ezért ezek mennyiségét, valamint a nátrium-hidroxiddal kivonható huminsav tartalmát.

Nátriumhumát oldatokat állítottunk elő mintáink 1%-os nátrium-hidroxiddal történő kezelése útján. A munkamódszerrel az volt a célunk, hogy olyan alkalikus humát-oldatból lecsapott huminsavat vizsgáljunk, amelyet közvetlenül és lehetőleg kémleletes körülmények között állítottunk elő. Vizsgálataink során azt tapasztaltuk, hogy a sósavval történő leválasztással és szárítással előállított huminsav lúgoldhatósága éppen e szárítással együttjáró változások miatt csökkent.

A huminsav előállítása úgy történt, hogy a finoman porított alapanyagot 1%-os nátriumhidroxid oldattal nagy lúgfelesleget alkalmazva visszafolyó hűtővel ellátott lombikban forrásban lévő vízfürdőbe helyeztük és 3 órán át melegítettük. Az oldatlanul maradt részből az alkalikus oldatot leszűrtük és a szüredékből tömény sósavval leválasztottuk a huminsavakat. A kapott huminsav készítmények kolloidális természetűek miatt nagyon nehezen tisztíthatók. Erős adszorptív kötésben különböző anyagokat tartanak kötve és a teljes kimosás csak igen ritkán távolítja el ezeket az adszorbeált anyagokat. A huminsavak vizsgálati eredményeinek értékelésénél azt is figyelembe kell venni, hogy a vizsgált anyag az eredeti anyagnak a levegő oxigén tartalma következtében részleges oxidáció útján jött létre. A huminsavak ugyanis a levegő oxigénje hatására, különösen lúgos közegben könnyen változnak, amit a világosbarna színek a sötétbarnára történő átalakulása is mutat.

A vízben oldhatatlan huminsavakat alkoholban való oldékonyságuk szerint két főcsoportra osztották, az alkoholban oldható rész a himatomelánsav és az alkoholban oldhatatlan a humuszsav.

E. MERCK acidum huminicum nevű anyaga is humuszsav és himatomelánsav keveréke. A himatomelánsav csokoládébarna és valószínűleg a humuszsav elbomlása útján képződik. A humuszsav sötétbarna, csaknem fekete színű, egyenértékűsúlyú is nagyobb.

A minták vízben oldható, és 1% nátrium-hidroxiddal extrahálható huminsav tartalmát a 3. táblázatban tüntettük fel.

3. táblázat

Minta	Vízben oldódó huminsavak %	Huminsav tartalom	
		eredeti anyag %	száraz anyag %
Borsod	2,73	20,70	22,97
Várpalota	1,41	33,12	38,41
Mátravidék	2,64	26,48	27,75
Hidas	12,10	29,85	32,05
Felsőgalla	3,11	17,90	19,53

A káliumpermanganáttal történő oxidációs módszer alkalmas az alkalikus huminsav oldatok huminsavtartalmának meghatározására. A 3. táblázatban található eredményeket a MERCK-féle acidum-humicum görbe alapján számítottuk ki.

Amint a 3. táblázatban látható, a legmagasabb vízben oldható huminsav tartalommal a hidasi minta rendelkezett. Mezőgazdasági kísérleti eredményeket találunk, amely szerint várpalotai, mátravidéki és hidasi mintákat tekintve a lignitporok sorrendjével megegyezett az oldható huminsav-tartalom növekvő sorrendje, s egyben ilyen sorrendben növekedett a minták mezőgazdasági hatásfoka. Mivel a hidasi lignit mindössze 12,10% vízben oldható huminsavat tartalmazott, feltehető, hogy nagyobb hatékonyság csak ennél nagyobb oldható huminsav tartalommal rendelkező lignitektől várható.

A tőzegek magasabb huminsav tartalommal rendelkeznek, ezért célul tűztük ki a következőkben hazai tőzegeink huminsav tartalmának vizsgálatát, illetve megvizsgálni azokat a reakciókat, amelyek segítségével a vízben oldódó huminsavrést növelni lehet. A vizsgálatok folyamatban vannak, eredményeinkről a későbbiek során kívánunk beszámolni. A megadott körülmények között kivonható jelentős huminsav tartalom amely 19,53%—38,41%-ig változott nagyszámú funkciós csoportja következtében számos különböző irányú reakció létrehozására alkalmas. Vizsgálatainkat a tápanyagcsere legfontosabb tényezőjére a kationcserére korlátoztuk.

A huminsavak kationcserélő képessége, régóta ismert tény. A részproblémák tisztázását nehezíti az, hogy nem sikerült napjainkig pontosan meghatározni a huminsavak kémiai alkatát. A vizsgálatokat nagyon megnehezíti, hogy a huminsavak sajátos makromolekuláris képződmények. Rendkívüli nehézséget okoz teljesen tiszta állapotban való kinyerésük (eddig még megoldatlan feladat) éppen a molekula kiterjedtsége és adszorpciókészsége miatt. Még a legmodernebb vizsgálati eszközökkel elvégzett kísérletek kontroleredményei is ellentmondásosak lehetnek.

A huminsavak molekulaformájának és méretének meghatározására W. FLAIG és H. BEUTEL-SPACHER [20] végeztek jelentős kutató munkát. Az elvégzett viszkozimetriás mérések szerint a huminsavak gömbkolloidok, az elektron mikroszkópos felvételen fűrt alakú csoportosulásban egyesülnek. A huminsavak liofil kolloidok. A huminsav részecskék nem képezhetnek tömör gömböt, hanem a részecske belsejében nagyon sok pórusnak és hézagnak kell lenni. A belül nyugvó építőkövek ugyancsak hidratáltak. Ezeket a feltevéseket elektronmikroszkópos felvételekkel sikerült némiképp alátámasztani.

A kísérleti eredmények azt mutatták, hogy a különböző barnaszenekekből kinyert huminsavak között különbségek vannak. Elvégeztük a huminsavak elemi analizisét, eredményeink a 4. táblázatban láthatók.

4. táblázat

Minta	Huminsavak elemi analizise				
	C %	H %	N %	S %	O %
Borsod	67,25	5,01	3,12	1,76	22,86
Várpalota	62,81	5,31	2,23	2,10	27,55
Mátravidék	69,17	4,72	0,78	1,71	23,62
Hidas	64,13	5,46	2,11	1,87	26,43
Felsőgalla	60,31	5,33	2,20	0,97	31,19

Az analízis eredményeket száraz és hamumentes anyagra számítottuk.

Amint a 4. táblázat adataiból látható a huminsavak széntartalmának növekedése irányában csökken a hidrogén tartalom. Minél jobban előrehaladunk a szenezedési sorban, annál jobban növekszik a széntartalom a hidrogén tartalom rovására, vagyis annál inkább közeledik a vegyületek jellege az aromás jelleg felé. A nitrogén és kén tartalomban különböző változások következtek be, helyenként növekedés, helyenként csökkenés tapasztalható, ha ezeket az eredményeket a megfelelő szenek száraz és hamumentes anyagra számított analízis értékeivel hasonlítjuk össze. Mivel a szenet képező huminsavak különböző kiindulási anyagokból képződtek, s a szénülés során számos tényező befolyásolta átalakulásukat így természetes, hogy összetételük is különböző.

A huminsavak kationcserélő képessége több tényezőtől függ. A különböző fémionokkal végrehajtott vizsgálatok során a szorpciókapacitás az alkalmazott kicserélő oldatoktól függően változott.

A hidasi mintából extrahált huminsavak kationcserélő képességét különböző bázicitású oldatokkal vizsgálva tapasztalható, hogy a mért szorpciókapacitás egymástól erősen eltérő eredményt mutatott, amelyek az alábbiakban láthatók.

Kicserélő oldatok	Szorpciókapacitás mg. e. é./100 g
$\text{NH}_3(\text{CH}_3\text{COO})$	470
NaOH	335
KOH	276
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	402
$\text{Ba}(\text{OH})_2$	332
$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	171
$\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$	84

A mérést befolyásolta az a tény is, ha egymás után alkalmaztuk a különböző oldatokat.

Igen nagy problémát jelentett az, hogy az erősen pozitív tulajdonságú fémekkel a kationcsere vizsgálata szinte lehetetlenné válik, mert ezekkel a huminsavak peptizálódnak. A reakciók során sóképződéshez hasonló folyamat játszódik le. A kálium-humátok erősebben disszociálnak, mint a kétértékű ionok sói, ennek következtében könnyen ki is cserélhető. A kalcium-humátok jelentős savmegkötő képességgel rendelkeztek. Különböző töménységű színezék oldatokkal vizsgálva tapasztalható, hogy a 0,001—0,025%-os töménységi tartományba eső oldatokat (pl. metilénkék) a kalcium-humátok teljesen elszíntelenítették. Az ennél töményebb oldatokat csak halványította. A huminsavak figyelemre méltó tulajdonsága, hogy a ritka földfémeket adszorbeálja. A feltételezések szerint ezek az elemek a huminsavakkal komplex vegyületet képeznek. Megállapították többek között a ritka földfémek huminsavkomplexből való deszorpciósorrendjét, a komplex-stabilitást.

A hidofil huminsavak savas közegben aggregálnak, lúgos közegben diszpergálódnak. Ez a tény vizsgálataink szempontjából azért jelentős, mert a szorpciókapacitás függvénye a diszperzitásfoknak.

A huminsavak kationcserélő képessége a pH értékkel együtt növekszik. A hidasi mintából nyert huminsav szorpciókapacitása különböző pH értékeknél

	szorpciókapacitás mg. e. é./100 g
pH = 4,4	355
pH = 6,5	470
pH = 8,0	550 ha a méréseket L. N.

ALEXANDROVA szerint ammonium-acetáttal hajtjuk végre. Tekintettel arra, hogy még a gyengén lúgos huminsav oldatok sem mutatnak stabil pH-t, a pH változások megállapításakor minden esetben figyelembe kell venni magának a huminsav oldatnak a pH változását. A megjelölt szénmennyiségeknek mezőgazdasági felhasználását igen megdrágítaná az a tény, ha azokból előzetesen huminsavat kellene előállítani, ezért meghatároztuk a szénminták kationcseréjét is.

A szenek kolloid természetének felismerése óta számos kutató utal a kőszénnek kolloidális nagyságrendű micellákból, illetve makromolekulákból álló szerkezetére. R. JODL [21] és munkatársai szerint a földes barnakőszénben csak a huminsav igazi micellás szerkezetű vagyis több, viszonylag kis, kb. 1000-nél kisebb molsúlyú molekulákból álló kolloid, melyeket mellékvegyértékek kötnek össze kolloid méretű micellává. A földes-barnakőszénben három, illetve öt kettős molekulányi egyenként 1200—1600 molsúlyú huminsav molekula kapcsolódik egymáshoz 7, illetve  $12,5 \times 25 \text{ \AA}$  méretű krisztallitá.

F. FISCHER és E. SCHRADER [22] rámutattak arra a különbségre, amely az eredeti szénben, vagy tőzegben meglévő protohuminsavak és az alkalikus szén, vagy tőzegkivonatokból előállított, de még mindig további oxidációra képes huminsavak közt fennáll. Ez a tény is szükségessé tette azt, hogy megvizsgáljuk a szénminták kationcseréjét is, amelyekben a huminsavak természetes állapotban találhatóak meg.

A huminsavak és a szénminták szorpciókapacitását ALEXANDROVA szerint határoztuk meg, 6—6,5 pH-jú ammonium-acetát oldattal, az eredmények az 5. táblázatban láthatók.

5. táblázat

Minta	Huminsavak szorpciókapacitása mg. e. é./100 g	Szénminták szorpciókapacitása mg. e. é./100 g	Oxidált szénminták szorpciókapacitása mg. e. é./100 g
Borsod	465	321	365
Várpalota	423	215	311
Mátravidék	510	393	440
Hidas	470	417	580
Felsőgalla	390	295	410

Ha a huminsavak szorpciókapacitását összehasonlítjuk a 4. táblázatban felüntetett elemi analízis eredményeivel, látható, hogy minél nagyobb a huminsav széntartalma, annál magasabb a szorpciókapacitás. A szénminták szorpciókapa-

citása valamennyi vizsgált minta esetén kisebb mint a huminsavaké a csökkenés mértéke különböző. A várpalotai, mátravidéki és hidasi mintákat tekintve, a minták sorrendjében növekedett, a szorpciókapacitás amely összhangban van azzal a megállapítással, hogy ugyan ilyen sorrendben növekedett ezeknek a szeneknek mezőgazdasági hatékonysága.

A szenek mezőgazdasági hasznosítása során igen nagy felületen érintkeznek a levegő oxigénjével. A lejátszódó oxidációs folyamatok erősen befolyásolják a szénanyagban található funkciók csoportok mennyiségét. Ezzel a változással előző munkánkban foglalkoztunk [19]. A vizsgált minták enyhe oxidatív kezelése után, amely szobahőmérsékleten 10 atmoszféra nyomású levegővel történt, ismét meghatároztuk a szorpciókapacitást. Amint az 5. táblázatban feltüntetett eredményekből látható, valamennyi oxidált minta esetén magasabb szorpciókapacitás mérhető, mint a megfelelő szénminták esetében. Igen jelentős növekedés következett be a hidasi és felsőgallai minták esetében, amelyeknél az így mért eredmények a huminsavak szorpciókapacitása fölé emelkedett. Az eredmények azzal magyarázhatók, hogy az oxidáció során létrejött kisebb molsúlyú képződmények, valamint a megnövekedett fulvósav mennyiség, a felszakadt kötések helyén képződött funkciók csoportok révén növeli a szorpciókapacitást.

A huminsavak kationcseréje a karboxil és hidroxil csoportok tulajdonságaiként írható le. A fenolos-hidroxil csoportok csak gyengén lúgos pH-nál, míg a karboxil csoportok mindenféle közegben mutatnak kationcserét. A mérések során tapasztalható, hogy nem lehet éles különbséget tenni a fenolos hidroxil és karboxil csoportok között. A fenolos-hidroxil csoportok sűrűsége bizonyos körülmények hatására megnövekedhet. Sok szerző éppen ezért munkájában csak gyenge és erős savas csoportokat különböztet meg anélkül, hogy ez speciálisan fenolos-hidroxil vagy karboxil csoportokat jelentene. W. ELLER és H. G. ERDTMANN rámutattak arra, hogy a huminsavak eddig tárgyalt savas csoportjai mellett még egy további lehetőségnek kell fennállnia és ezt az oxikinon hidroxilcsoportjai nyújtják.

A szenekben megtalálható egyéb funkciók csoportok, ( $-\text{NH}_2, =\text{NH}$ ) szintén szerepet játszanak a protolitikus reakciókban, valamint az a tény, hogy ezek a csoportok a szénanyag szerkezetében mennyire található a felületi részekben. A protonleadás mértéke attól is függ, hogy a protont leadó csoportok közelében milyen gyökök vannak, amelyek a proton kötési erősségére hatást gyakorolnak.

A huminsavak kation megkötő képességének tanulmányozásával az utóbbi időben több kutató foglalkozott. Az újabb időkben merült fel az a gondolat, hogy a huminsavak, mint kelátképző anyagok, polivalens kationokat köthetnek meg, de olyan vélemények is vannak, hogy a huminsavaknál tapasztalt polivalens kation megkötés nem a gyűrűs rendszerű komplexek számára fenntartott kelátkötés, hanem a polielektrolitoknál, a nagyszámú reakcióképes gyök miatt megnövekedett térerősség eredménye. A huminsavak fémkomplex stabilitása savanyú közegben nagyobb mint lúgos oldatban. A huminsavak komplexképző kapacitásának vizsgálatából az is kitűnt, hogy legerélyesebben a rezet és a vasat kötik meg. Nagy vasmegkötő képesség mellett tanúskodik a huminsavak hamutartalmának vizsgálata is.

A szénminták magas hamutartalma miatt nem hanyagolható el a szervesetlen alkotórészek szerepe. A szervesetlen szénrésznek viszonylag kis mennyisége származik növényi őanyagból. A jóval nagyobb rész szígenetikus és epigenetikus ásványokból, részben pedig kísérő kőzetekből áll. Némely anorganikus anyag, főként az első csoportból származó, huminsavok alakban kötött.

A talaj kationcseréjében a szerves és szervesetlen talajrészecskék, mint szorpcióhordozók vannak jelen. A humusz kationcseréjének tárgyalásánál különös tekintettel kell



lenni a huminanyagokra és szerves—szervetlen talajkomplexumokra. A talaj kationcseréje tehát összefüggésben van a szerves és szervetlen alkotórészekkel.

A kísérleti eredmények azt bizonyították, hogy a semleges és az enyhén savanyú talajokban szoros kapcsolat van a szervesanyag és a szervetlen ásványi anyag tartalom között. Előfordult olyan édekes eset, hogy humuszdúsítást csak akkor lehetett elvégezni, ha a talaj elég nagy agyagásvány készlettel rendelkezett. Más helyen viszont olyan utalás található, hogy azokban a talajokban, melyek egyébként is szegények agyagásványokban, a szervetlen és szerves anyagok közötti kapcsolat is kisebb.

*Összefoglalóan megállapítható, hogy egyes fiatal barnaszemek eredményesen használhatók mezőgazdasági szempontból. Az alkalmazást azonban mindig kémiai vizsgálatnak kell megelőznie, amely a szén anyaga mellett tekintetbe veszi a talaj tulajdonságait is.* Hasonló korú szénminták a felhasználás során igen különböző módon viselkednek, amely részben magyarázható a vízben oldható huminsavtartalom mennyiségvel. Az extráció útján kinyerhető huminsav tartalom a vizsgált mintáknál 19,53—38,41 % között változott, amelyekkel kationcsere vizsgálatokat végeztünk. A pH-tól és kicserélő oldatok fémionjaitól függő szorpció kapacitás a huminsavak széntartalmának növekedésével nőtt. A szénminták szorpciókapacitása kisebb volt, oxidáció után viszont növekedett, amely a mezőgazdasági felhasználás szempontjából jelentős.

A minták további vizsgálatai jelenleg kolloid-kémiai és fizikai-kémiai szempontból folynak. Ultracentrifugás mérésekkel a huminsavaknak különböző pH értékekhez tartozó részecskeméretét, illetve részecskeméret-megoszlását mérjük. Ezzel párhuzamosan vizsgáljuk az így meghatározott anyagok redoxpotenciál értékeit. Az eredményektől várható, hogy a még nyitva maradt kérdések megoldásához közelebb juthatunk, amelyekről a későbbiekben kívánunk beszámolni.

#### IRODALOM

- [1] KISSEL, A. D.: Brennstoffchemie: 11. 257—260. 1930., 12. 101—107. 1931., 12. 245—251. 1931.
- [2] HERKE, S.: Agrokémia és Talajtan, 8. 109—130. 1959.
- [3] HERKE, S.: Agrokémia és Talajtan. 321., 1954.
- [4] R. C. JEE és S. K. DC. Agrokémia és Talajtan. 629. 1967.
- [5] KREYBIG, L.: Agrokémia és talajtan. 67. 1954.
- [6] KISSEL, A. D.: Chim. et. Ind. 29. 705—718. 1933.
- [7] LIESKE, R.: Angew. Chem. 45. 121—124. 1932.
- [8] VOUK, V.: Gartenbauwissenschaft. 6. 55—67. 1931/32.
- [9] HERKE, S.: Agrokémia és Talajtan. 3. 321—328. 1954.
- [10] PRETTENHOFER, I.: Agrokémia és Talajtan, 165. 1955.
- [11] DRAGUNOV, S. S.: Torfjanaja pronüslennoszt' 26, 23, 1949.
- [12] IVANOV, A. G., TRUSKINA, N. J.: Narodnij komiszariat tjazseloj promüslennosztj, 127. 98. 131. 1936.
- [13] NIKLEWSKI és WOJCIESKOWSKI: Bodenkunde und Pflanzenernähr. 4. 294. 1937.
- [14] HRISZTYEVA, NOVEK-HLEBNIYKOV, ZUJEV, SZRIVAK és GUSZAK: Dokladu Vseszojuz. Akad. Szelszko Hoz. Nauk. 14., 23—8. 1949.
- [15] KUTHY, I.: Agrokémia és Talajtan. 93. 1939.
- [16] TÖRÖK, L.: Agrokémia és Talajtan. 465. 1961.
- [17] I. SZABOLCS: Agrokémia és Talajtan. 97. 1962.
- [18] HORVÁTH, I., UDVARDY, J.: Agrokémia és Talajtan. 131. 1961.
- [19] SIPOSNÉ KEDVES ÉVA, és SIPOS S.: A Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl. 71. 1967.
- [20] FLAIG, W. und H. BEUTELSPACHER: Z. F. Pflanzenern., Düngung, Bodenkunde 52. 1. 1951.
- [21] R. JODL, AGDE.: Braunkohle, XLI. 401. 1942.
- [22] FISCHER, F., SCHRADER, E.: Brennstoff.-Chemie 2. 217, 1921.

## ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ

*Штоине, Е. Кедвеш и Ш. Штои*

Авторы сделали химический опыт над некоторыми образцами лигнита с точки зрения сельскохозяйственного воспользования. После элементарных анализов определили наиболее важные функциональные группы, находящиеся в углях, от наличия которых ожидается объяснение определенных реакций. Выволакивали гуминную кислоту образцов. Так как опыты показали, что катионный обмен гуминных кислот значителен с точки зрения в почве происходящих процессов, авторы определили способность катионных обменов образцов углей при различных величинах рН.

У некоторых образцов взвешивали различные количества гуминной кислотности, растворимой в воде. Гуминная кислотность рассмотренных образцов, полученная путём экстракции изменилась между 19,53—38,41%. Ёмкость сорбции, зависящая от рН и металло-ионов обменных растворителей, при рассмотрении катионного обмена с ростом содержания углерода показала возрастающую тенденцию. Ёмкость сорбции образцов углей была меньше, чем у соответствующих экстрактов гуминных кислот, однако после окисления она увеличилась.

Из рассмотренных образцов самую большую ёмкость сорбции оказал образец из Хидаш так без его переработки, как и после окисления. После окисления в мягких условиях ёмкость сорбции у некоторых образцов значительно подъёмна.

Авторы устанавливали, что одни бурые угли можно с успехом воспользовать в сельском хозяйстве для мелиорации или для повышения урожайности культурных растений. Образцы углей одинакового возникновения при применении вели себя по разному, поэтому их предварительно надо химически рассматривать, мимо исследования материала углей необходимо иметь в виду и свойства почвы.

## CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN AN BRAUNKOHLLEN

Von

*Frau Eva Sipos und S. Sipos*

Verfasser haben einige zur Nutzbarmachung in der Landwirtschaft zur Verfügung stehende Lignitproben chemisch untersucht. Nach der elementaren Analyse wurden die in den Kohlenmustern auffindbaren wichtigsten Funktionsgruppen ermittelt, von deren Anwesenheit eine Erklärung für gewisse Reaktionen zu erwarten ist. Es wurde der Huminsäuregehalt der Proben extrahiert. Nachdem die Untersuchungen annehmen liessen, dass hinsichtlich der im Boden vor sich gehenden Prozesse der Kationenaustausch der Huminsäuren von Bedeutung ist, wurde bei verschiedenen pH-Werten das Kationenaustauschvermögen der Kohlenproben bestimmt.

Bei den einzelnen Proben wurden verschiedene Mengen wasserlöslicher Huminsäuren gemessen. Der mittels Extraktion erhaltene Huminsäuregehalt bewegte sich bei den einzelnen Proben zwischen 19,53 und 38,41%. Im Laufe der Kationenaustauschuntersuchungen zeigte die Sorptionskapazität, die abhängig ist vom pH und von den Metallionen der Austauschlösungen, mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt der Huminsäuren steigende Tendenz. Die Sorptionskapazität der Kohlenproben war eine geringere als die der entsprechenden Huminsäureextrakte, stieg aber nach erfolgter Oxydation an. Von den untersuchten Kohlenmustern zeigte die Hidas-er Probe sowohl unbehandelt als auch oxydiert die höchste Sorptionskapazität. Gelinde Oxydation ermöglicht eine bedeutende Erhöhung der Sorptionskapazität der einzelnen Proben.

Verfasser konnten feststellen, dass einige Braunkohlensorten erfolgreich in der Landwirtschaft zur Bodenverbesserung bzw. zur Steigerung des Ernteertrages gewisser Kulturpflanzen — Verwendung finden können. Da Kohlenmuster ähnlichen Alters im Laufe der Verwendung ein sehr abweichendes Verhalten zeigen können, muss ihrer Applikation stets eine chemische Untersuchung vorausgehen, wobei ausser dem Material der Kohle auch die Beschaffenheit des Bodens in Betracht gezogen werden muss.