

## HAZAI SZÉNMIN-TÁK INFRAVÖRÖS SPEKTROSKÓPIAI VIZSGÁLATA I.

Írta: SIPOSNÉ KEDVES ÉVA és SIPOS SÁNDOR

Az irodalomban található szénképződési elméletek két nagy csoportra oszthatók annak alapján, hogy a növényekben a legnagyobb mennyiségben előforduló vegyületek, a cellulóz és lignin közül melyiket tekintik a szenek alapanyagának. A kutatók egyik csoportja a cellulóznak tulajdonít döntő szerepet a szénülés folyamatában [1, 2, 3, 4.]. FISCHER és SCHRADER elméletében [5] a lignint tekinti alapanyagának, mivel a cellulóz, cellulózbaktériumok hatására könnyen elbomlik. Ez utóbbi elméletet támogatta W. ELLER [6] és S. A. WAKSMAN [7], míg C. Z. ENDERS [8] igyekezett az elméleteket összhangba hozni, megállapítva azt, hogy a huminsavak az alacsony szénülésfokú szenek legreakcióképesebb részét képezik, és ez mindkét anyag a cellulóz és lignin átalakulása útján keletkezik. A vizsgálati eredmények, tehát azt bizonyítják, hogy a szenet képező növényi anyagok szerkezetének származékai találhatóak a szénben.

Dolgozatunkban célul tűztük ki, a különböző szerkezetű és szénülésfokú barnaszekben található cellulóz és lignintartalomban bekövetkezett minőségi változások vizsgálatát. Elvégeztük a kiindulási anyagok és a kivont termékek elemi analízisét. Meghatároztuk a szénminták és az összehasonlításhoz felhasznált cellulóz-, és lignin-preparátum hidroxil-, és metoxi-csoport tartalmát. A bitumen tartalom extrakció útján történő eltávolítása után kivontuk a szénminták cellulóz és lignin tartalmát. Elkészítettük a kiindulási anyagok és a kivont termékek infravörös abszorpciós spektrumát a  $600\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$  tartományban és összehasonlítottuk a szénmintákról készített felvételeket egymással, a cellulóz-, ill. lignin-preparátumok spektrumait a megfelelő tiszta anyagokról készített felvételekkel. Az összehasonlítás során alkalmazott ábrázolásmód útján a szénülés során bekövetkezett változások kiemelésére törekedtünk.

A szenekből a fakémiából ismert módszerekkel cellulózra és ligninre emlékeztető anyagok vonhatók ki. Ezek az anyagok hasonlítanak a fából kivont megfelelő anyagokra, de kémiai összetétel, szerkezet és fizikai tulajdonságok szempontjából különböző mértékű eltéréseket mutatnak. Az eltérés magyarázható részben azzal, hogy maguk a kiindulási anyagok sem egységesek. Megállapítást nyert, hogy a fa minőségétől, ezen kívül a mintavétel helyétől függően más kémiai összetételű és szerkezetű cellulóz és lignin található. Míg a különböző fafajtákból kivont cellulózok infravörös spektrumaiban jelentős eltérések tapasztalhatók addig a vizsgált ligninkészítmények eltérő sajátosságai nem annyira kémiai felépítésbeli különbségekkel értelmezhetők, mint inkább diszperzoidológiai és szubmikroszkópos-morfológiai eltérésekre vezethetők vissza [9]. *A kiindulási anyagok különbözősége, az átalakulási folyamatok és geológiai körülmények eltérő volta magyarázza, hogy a szenekből kivont cellulóz és lignin preparátumok anyaga egymáshoz, és a fából kivonható anyagokhoz viszonyítva eltérő tulajdonságokat mutat.* Ismerve tehát az eltérést a következőkben egyszerűség kedvéért továbbra is cellulóz és lignin-tartalomról beszélünk a sze-

nektől kivont hasonló természetű vegyületek esetében, és ezeken olyan anyagok csoportjait értjük, amelyek ugyanúgy reagálnak meghatározott reakciókban, mint a fából kivonható megfelelő vegyületek.

Mivel a szenes anyagok geológiai kor, szénülésfok és szerkezet szempontjából nagymértékben különböznek egymástól, ezért méréseinket a következő egymástól eltérő szerkezettel rendelkező, különböző korú és szénülésfokú szénmintákon végeztük el.

1. *Ecsédi minta.* Felszíni fejtésből származó, szép, fásszerkezetű egyedi darab, a telep pleisztocén képződmény.

2. *Herendi minta.* Mélyművelésű, a telep alsó rétegéből származó átlagos fásszerkezetű miocén korú minta.

3. *Toronyi próbafúrásból származó földes szerkezetű xilit.* Miocén korú minta.

4. *Oroszlányi III. aknából származó felsőszeletű minta.* Fényes szén, eocén képződmény.

Az összehasonlításához gyárilag előállított tiszta cellulózt és fából kivont lignint használunk fel. A kiindulási anyagok őrlési finomsága: 0,2 mm.

A szénminták elemi analízise az 1. táblázatban látható, az eredményeket száraz és hamumentes anyagra átszámítva adtuk meg.

1. táblázat

Lelőhely	Elemi analízis					Atomviszony	
	C %	H %	N %	S %	O %	H/C	O/C
Ecséd	55,52	6,30	0,22	1,58	36,38	1,36	0,49
Herend	58,41	6,01	0,15	2,85	32,58	1,23	0,41
Torony	62,14	5,21	0,71	0,87	31,07	1,00	0,37
Oroszlány	68,85	4,98	1,12	3,31	21,74	0,98	0,23

A szénminták elemi analízise mellett szükségesnek tartottuk az összehasonlítás-hoz felhasznált cellulóz és lignin, valamint a szenekből kivont cellulóz- és ligninpreparátumok adatainak meghatározását is. Az eredmények száraz és hamumentes anyagra átszámítva a 2. táblázatban láthatók.

A szénminták bitumen tartalmának extrakcióját *Soxhlet* készülékkel benzol-alkohol 1:1 arányú elegyével hajtottuk végre, addig amíg az extraháló folyadék szintelenül nem folyt le. Az extrakció befejezése után az anyagot 105 °C-on szárítottuk.

A cellulóz tartalom kivonásával kapcsolatban közzétett eljárások jelentős része a szénben megtalálható cellulóz mennyiségét károsítja, ezért először E. HÄGGLUND [10] szerint a próbákon teljes hidrolízist hajtottunk végre és a kapott glükoszt SCHOORL és REGENBOGEN módszerével jodometriásan határoztuk meg. Előző vizsgálataink

2. táblázat

Kiindulási anyag	Elemi analízis					Atomviszony	
	C %	H %	N %	S %	O %	H/C	O/C
Cellulóz	44,21	6,11	0,14	0,00	49,54	1,69	0,84
Cellulóz az ecsédi mintából	52,97	5,58	0,26	0,23	40,96	1,26	0,58
Cellulóz a herendi mintából	51,84	5,31	1,14	1,88	39,84	1,22	0,57
Cellulóz a toronyi mintából	55,71	4,73	1,17	0,54	37,85	1,01	0,50
Cellulóz az oroszlányi mintából	59,11	4,57	2,93	0,85	32,54	0,92	0,41
Lignin	63,24	5,74	0,29	3,93	26,80	1,08	0,31
Lignin az ecsédi mintából	64,12	5,10	0,84	1,88	28,06	0,95	0,32
Lignin a herendi mintából	65,83	5,12	0,54	2,34	26,17	0,95	0,31
Lignin a toronyi mintából	64,12	4,31	0,58	0,70	30,29	0,80	0,35
Lignin az oroszlányi mintából	67,81	4,35	1,84	2,55	23,45	0,76	0,25

során tapasztaltuk [11], hogy a xilit mintákból nyerhető cellulóz mennyisége és minősége, nagymértékben függ a feltárást végző anyag minőségétől, és a feltárási körülményeitől. Az alkalmazható nátriumhidroxidos, klórdioxidos és salétromsavas módszerek közül az 1 n NaOH 170 °C-on 2 órás feltárási idő alkalmazásával nyert cellulózreparátum mutatta a legnagyobb polimerizációs fokot. Magasabb lúgkoncentráció, feltárási hőmérséklet, hosszabb feltárási idő, vagy más agresszívebb feltárási anyag a szénmintában megtalálható cellulóz tartalom részleges lebontását, vagy tulajdonságainak megváltozását vonja maga után. Ezért méréseinket a fent megadott körülmények között V2A autoklávban hajtottuk végre. A lignintartalom kivonását kénsavval végeztük el az irodalomban [12] megadott módszer szerint.

A 3. táblázatban az extrahálható bitumen-tartalmat, és a kivonható cellulóz és lignin-mennyiségeket tüntettük fel, száraz és hammentes anyagra átszámított %-ban.

Az összehasonlításhoz felhasznált tiszta cellulóz tartalmazott hemicellulózokat; valamint gumi és pektin anyagokat igen kis mennyiségben. A lignin főleg viaszt és festékanyagokat tartalmazott szennyezésként.

A szeneket felépítő szerves vegyületeket nem lehet teljesen szétválasztani lignin és cellulóz anyagokra, mindkét forma hasonlít egymásra és átalakulhat egymásba, ezzel magyarázható a 3. táblázatban látható aránylag magas %-os arányú előfordulás. A szénmintákból kivont cellulóz-, és lignin preparátumok hasonló típusú, lényegesen nagyobb mértékű szennyezést mutattak, mint az összehasonlításhoz felhasznált cellulóz és lignin.

3. táblázat

Kiindulási anyag	Bitumen tratalom %	Cellulóz tartalom %	Lignin tartalom %
Ecséd	7,40	45,57	45,43
Herend	11,60	33,50	47,10
Torony	4,85	23,41	54,45
Oroszlány	6,15	16,81	71,85
Cellulóz	—	97,78	1,12
Lignin	2,34	2,18	91,10

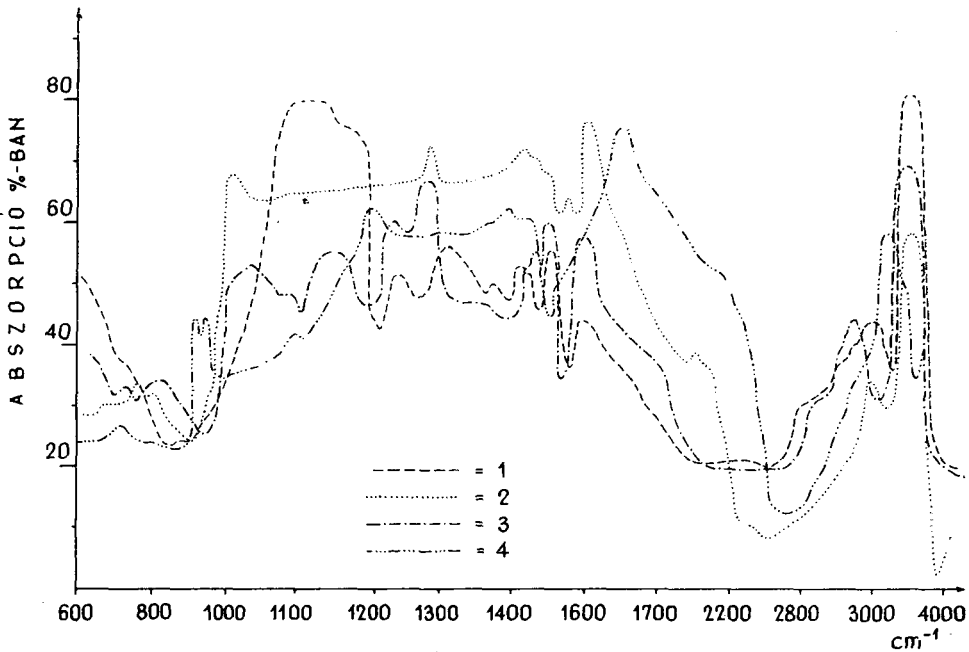
Az ismertetett szénminták oxigénfunciós-csoportjainak mennyiségét kezeletlen próbákön határoztuk meg. A metoxi-, és hidroxil-csoportok mennyiségi meghatározására alkalmazott módszerek azonosak az előző munkánkban ismertetett eljárásokkal [13]. Mérési eredményeinket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

Kiindulási anyag	Metoxi tartalom %	Össz. hidroxil tartalom %	Teljes oxigén tartalom %
Ecséd	7,35	7,49	36,38
Herend	8,80	8,44	32,58
Torony	6,75	9,71	31,07
Oroszlány	2,21	5,72	21,74
Cellulóz	—	3,94	49,54
Lignin	12,92	9,11	26,80

A vizsgált szénmintákról és a szenekből kivont cellulóz és lignin preparátumokról spektroszkópiai felvételek készültek UR. 10 típusú VEB Zeiss Jena gyártmányú spektroszkóppal  $400\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$  hullámhossz tartományban  $150\text{ cm}^{-1}$  sebességgel 0,2%-os KBr keverék jelenlétében. A felvételekről olyan másolatokat készítettünk, amelyeken azokat a hullámhossz tartományokat emeltük ki, amelyek a szenekre, ill. a kivont termékekre jellemzők. Tekintettel arra, hogy a szénmintákról felvett spektrumokat egymással kívántuk összehasonlítani, ezért ezeket az 1. ábrában foglaltuk össze.

A szénmintákból kivont cellulóztartalom esetében a szénülés során bekövetkezett minőségi változásokat kívántuk nyomon követni az egyes hullámhossz tartományokban mérhető abszorpció útján. Ezért a cellulóz preparátumokon kívül, felvételt készítettünk a tiszta cellulózzal is. A kapott abszorpciós görbéket a 2. ábrában foglaltuk össze.



1. ábra. 1=az ecsédi szén minta, 2=a herendi szén minta, 3=a toronyi szén minta, 4=az orosz-lányi szén minta infra vörös abszorpciós spektruma

A lignin esetében, hasonlóan a cellulózhoz a szénülés során bekövetkezett változásokat kívántuk megvizsgálni. Erdei fenyőből kivont lignin preparátumról készített felvételhez hasonlítottuk a különböző szerkezetű és szénülésfokú szenekből kivont ligninről készített felvételeket, amelyek a 3. ábrán láthatók.

### Az eredmények értékelése

Az 1. és 2. táblázatban feltüntetett eredmények alapján látható, hogy *jelentős eltérés tapasztalható elemi összetétel szempontjából a tiszta cellulóz és a szenekből kivont cellulóz preparátumok között*. Összehasonlítva a cellulóz és a lignin elemi analizisének adatait, látható, hogy a cellulóz sokkal kevesebb C-t tartalmaz, több H-t és majdnem felével több O-t mint a lignin. Ez az eredmény a két vegyület különböző jellegéből adódik. A különbségek a fás és a földes szerkezetű xilit esetében még jobban megmutatkoznak, mert az ezekből kivont cellulózok kisebb C tartalommal, valamivel nagyobb H tartalommal és jelentősen nagyobb O tartalommal rendelkeznek. Ezzel szemben ugyanezen mintákból kivont lignin preparátumok széntartalma lényegesen magasabb, H és O tartalma alacsonyabb.

*A magasabb szénülésfokú szeneknél látható különbség a C és az O tartalomban van.* Az ezekből kivont ligninek kémiai összetétel szempontjából jobban hasonlítanak a megfelelő szenekre, a kivont cellulózok esetében ez nem érvényes. Az 1. és 2. táblázat adatainak összehasonlítása alapján látható, hogy a kivont cellulóz magasabb N tartalommal, rendelkezett mint a kiindulási szénminta, amely a kivonási reakció során lejátszódó egyéb reakcióval is magyarázható.

A tiszta cellulóz elemi összetétele alapján kiszámított H/C és O/C atomviszony jól mutatja a cellulóz szénhidrogén jellegét. Ugyanez a viszony tapasztalható az alacsony szénülésfokú ecsédi mintákból kivont cellulóz esetében is, amelyek összetétele nagymértékben különbözött a szénminta elemi összetételétől. A kiindulási anyagok és az ezekből kivont cellulóz H/C és O/C atomviszonyainak egymással történő összehasonlítása alapján követhető a cellulóz anyagában bekövetkezett reakciók iránya.

A lignin elemi összetétele alapján kiszámított H/C és O/C atomviszony jól mutatja a lignin aromás jellegét. Ugyanez tapasztalható az alacsony szénülésfokú ecsédi minta esetében. A szénülésfok növekedésével a szenekből kivont lignin elemi összetétele egyre jobban hasonlított a kiindulási szénminta elemi összetételéhez. *A kiindulási anyagok és a szenekből kivont lignin preparátumok atomviszonyainak összehasonlítása alapján nyomon követhető a lignin anyagában a szénülés során bekövetkezett reakciók iránya.*

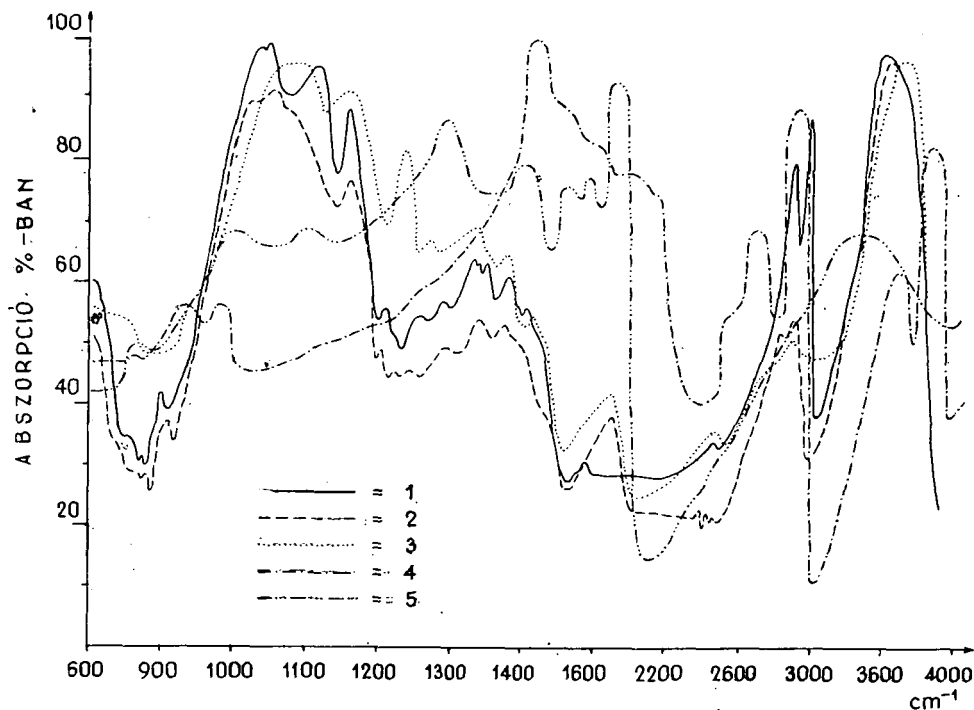
Amint a 3. táblázatban feltüntetett adatok alapján látható, a vizsgált szenek között a fás szerkezettel rendelkező ecsédi minta rendelkezett a legmagasabb cellulóz tartalommal. A kinyert cellulóz mikroszkópos vizsgálata alapján [11] megállapítást nyert, hogy ez a xilit telep főtömegében fenyőfából képződött és a belőle kivont cellulóz nem egyéb, mint fenyőfa tracheidák tömege. A farész szűk lumenű őszi pásztájának tracheidái maradtak meg többé-kevésbé ép állapotban, a vékony falú tavaszi fa tracheidái a szénülés folyamán jórészt dezorganizálódtak. Az összehasonlításhoz ezért erdei fenyőfából nyert cellulózzal készített abszorpciós spektrumot használtunk fel. A megvizsgált szénminták közül a legnagyobb lignin tartalommal az oroszlányi fényesszén minta rendelkezett, amelyben már a fás szerkezet nyomai sem fedezhetők fel.

A szénmintákban és az összehasonlításhoz felhasznált tiszta cellulóz és lignin preparátumokban meghatározott metoxi-, és hidroxil-csoportok mennyiségét a 4. táblázatban foglaltuk össze, feltüntetve az anyagok teljes oxigén tartalmát száraz és hamumentes anyagra átszámított %-ban. A táblázat adatai alapján látható, hogy a nem szénből származó lignin preparátum mutatja a legmagasabb metoxi tartalmat, a tiszta cellulózban ez a funkciócsoport nem fordul elő. A táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a fiatal barnaszenekben található viszonylag magas oxigén tartalom jelentős része metoxi csoportok formájában fordul elő.

*Az infravörös abszorpciós felvételek értékelése során a szenek és az azokból kivont cellulóz-, és lignin preparátumok szempontjából jelentős hullámhossz tartományokkal kívánunk foglalkozni.*

Amint a mellékelt felvételek az 1. és 3. ábrán mutatják abszorpció észlelhető mind a kiindulási szénminták, mind az azokból kivont lignin preparátumok esetében a 680 és 885  $\text{cm}^{-1}$  hullámhossz tartományban. Ezek olyan szénhidrogén kötésekre jellemző karakterisztikus vonalak, amelyek a szubsztituált benzol gyűrűre adnak jelentős felvilágosításokat. Különösen a 820–860  $\text{cm}^{-1}$  tartományban található abszorpciós maximumok fontosak a xilitek szempontjából, amelyeket a lignin rész helyettesített benzolszármazékai okoznak.

A 2. ábrán a tiszta cellulóz és a szenekből kivont cellulóz preparátumok abszorpciós görbéi láthatók. A  $900\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$  tartományban a cellulóz abszorpciós maximumának kettős sávja található a  $900\text{--}913\text{ cm}^{-1}$  sávban, amely a cellulózmolekulában található  $\beta\text{--}1,4$  glükozidos kötésre, és az  $1020\text{--}1074\text{ cm}^{-1}$  tartományban amely az acetál kötésre jellemző. Az összehasonlításhoz felhasznált tiszta cellulóz spektrumában mutatkozó jellemző maximumok értékei jól megfigyelhetők. A barnaszénből kivont cellulóz preparátumok abszorpciós görbéin széles és egymástól gyengén szétváló abszorpciós sáv látható az  $1000\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$  tartományban. A szénülésfok növekedésével egyre gyengébb maximum mérhető az adott tartományban.



2. ábra. 1=a tiszta cellulóz, 2=az ecsédi mintából kivont cellulóz, 3=a herendi mintából kivont cellulóz, 4=a toronyi mintából kivont cellulóz, 5=az oroszlányi mintából kivont cellulóz infra vörös abszorpciós spektruma

Az  $1000\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$  tartományban erős abszorpció található a ligninek esetében, amint az a 3. ábrán látható, amelyen erdei fenyőből kivont lignin spektrumához kívántuk hasonlítani a különböző szénmintákból kivont ligninpreparátumok spektrumait. Az  $1040, 1075, 1140\text{ cm}^{-1}$  hullámszámoknál mutatkozó abszorpciót az alkoholos hidroxil csoportok és a heterociklusos szén-oxigén csoportok nyújtott rezgései okozzák. Az erdei fenyőfából kivont lignin spektrumában erős abszorpció látható az  $1040\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál, amely az éter kötés szimmetrikus rezgéseinek felel meg és 5 vagy 6 tagú éterkötésben levő aromás gyűrűk jelenlétét bizonyítja. Összehasonlítva az erdei fenyőfából kivont lignin spektrumát lomblevelű fákból kivont ligninek spektrumaival tapasztalható, hogy ez utóbbiaknál  $1125\text{ cm}^{-1}$  hul-

lámhossz környezetében jelentős abszorpció látható, amit a túlevelű fákból kivont ligninek spektruma nem mutat. Az  $1230\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$  tartományban erős abszorpció tapasztalható, amely az aromás asszimétrikus rezgéseknek, vagy a telítetlen éterkötésben levő csoportoknak felel meg. Az összehasonlításhoz felhasznált lignin preparátum spektrumában a túlevelűekre jellemző erős abszorpció található az  $1270\text{ cm}^{-1}$  tartományban és valamivel gyengébb az  $1230\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál. Az  $1265\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál mutatkozó abszorpció oka karbonil csoport és fenolos hidroxil csoport lehet. Ugyanezek az abszorpciós sávok jelentek meg a vizsgált szénmintákból kivont lignin preparátumok spektrumában, valamivel gyengébben. Jól megfigyelhető, hogy az *abszorpció gyengülése, a maximumok elhúzódása a szénülésfok növekedésével áll egyenes arányban*. Az ecsédi mintából kivont lignin spektrumában az  $1200\text{--}1270\text{ cm}^{-1}$  sávban a két maximum nem jelenik meg, helyette elnyúlt görbe látható, amelynek maximuma azonban az  $1270\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál van. Lényegesen gyengébb abszorpció mellett ehhez hasonló lefutást mutat az orosz-lányi mintából kivont lignin spektruma ebben a hullámsávban. A kettős maximumot jól mutatja a herendi és a toronyi mintából kivont lignin spektruma. A herendi minta esetében az abszorpciós maximum a  $1270\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál magasabb, mint az  $1230\text{ cm}^{-1}$ -nél. A toronyi minta esetében az előzőeknél gyengébb egymástól jobban elvált maximum szerepel, amely az  $1270\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál gyengébb.

*A magasabb szénülésfokú szenek, valamint a belőlük kivont lignin-, és cellulóz preparátumok spektrumában abszorpciós maximumok mutatkoznak az  $1010, 1030, 1090, 1110\text{ cm}^{-1}$  hullámszámok határában*. Az irodalom szerint [14, 15] ezeket az abszorpciós maximumokat a kovaföldből származó kovavegyületek és a kénből származó szulfátok okozzák. Feltehető a továbbiakban még az, hogy az  $1030\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál mutatkozó abszorpciót az aromás kötésű éterek, az  $1090\text{--}1110\text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező maximumokat a lebomlott hidroxilcsoportok rezgései okozzák.

Az  $1520\text{ cm}^{-1}$  hullámszámnál mutatkozó abszorpció az aromás gyűrű jelenlétére jellemző. Azokban a ligninekben jelenik meg abszorpció ebben a tartományban, amelyek kivonását alkáliák segítségével végezték. A magasabb szénülésfokú minták esetében az itt mutatkozó abszorpció egyre csökken, végül eltűnik, amint az a 3. ábrán látható. A tiszta lignin spektrumában erős abszorpció láthatunk ennél a hullámszámnál, ugyancsak erős abszorpció látható a fiatalkori mintákból kivont ligninek spektrumában. A megvizsgált többi barnaszén mintából kivont lignin preparátumok spektrumában csak a szomszédos hullámhossztartományban szerepel gyengébb asszimétrikus vonal kb.  $1500\text{ cm}^{-1}$ -nél.

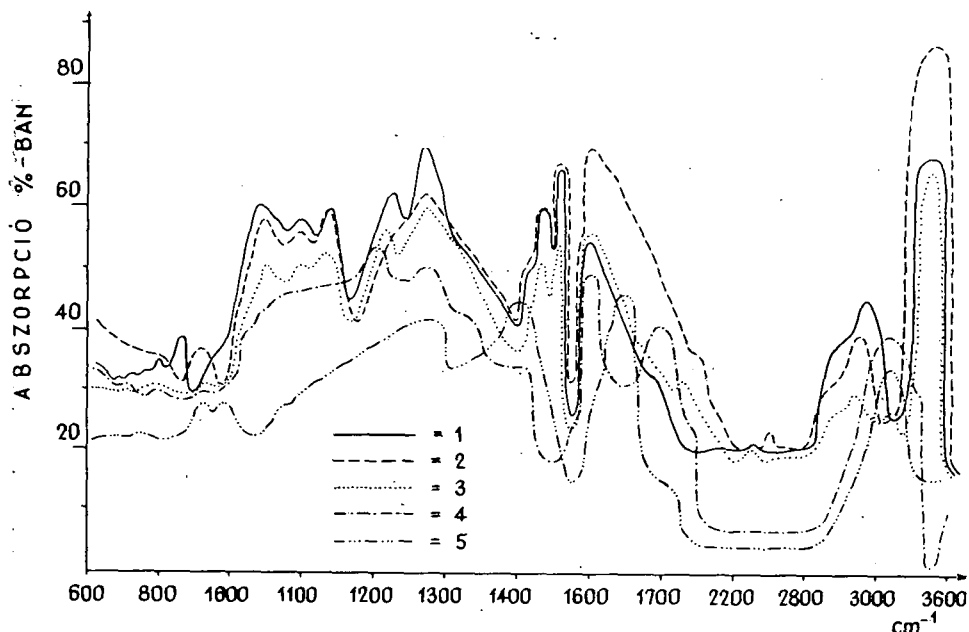
Az  $1540\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  hullámsávban nem jelenik meg abszorpció a tiszta cellulóz spektrumában. A barnaszénből extrahált cellulóz preparátumokban gyenge abszorpció tapasztalható ebben a hullámsávban. Feltehető, hogy megjelenését az oxo-csoport nyújtott rezgései okozzák.

Az  $1530\text{ cm}^{-1}$  és  $1640\text{ cm}^{-1}$  tartományban megjelenő abszorpció a kelát kötésű oxo-csoportok  $\beta$ -diketon és  $\beta$ -diketon-észter kötések, keto-enol tautóméria, valamint nem kelát kötésben levő kinonok jelenlétére mutat. Ebben a tartományban nem tapasztalható abszorpció a tiszta cellulóz spektrumában, amint az a 2. ábrán látható. Ezzel szemben a fiatal barnaszénből kivont cellulózok esetében számolnunk kell ezeknek a csoportoknak megjelenésével a spektrum alapján. Ugyanez vonatkozik a xilitekre is, amelyek abszorpciót mutatnak a fenti hullámsávban,

Az  $1600\text{ cm}^{-1}$  hullámszám szereplése az aromás gyűrűben keletkező rezgésektől származik, ezen kívül kelát kötések, keto-enol tautóméria és kinoidális szerkezetek is lehetnek okai az itt fellépő abszorpciónak, mivel gyakran következik be eltolódás a magasabb hullámhossztartomány felé. Ez a hullámszám jellemző valamennyi



vizsgált barnaszén mintára, amint az 1. ábrán látható. Ugyancsak erős abszorpció tapasztalható ebben a hullámsávban a lignin, valamint a szénmintákból kivont lignin preparátumok esetében (2. ábra). A tiszta cellulózban ennél a hullámsávnál nincs, (3. ábra) míg a szenekből kivont cellulózpreparátumok esetében már látható abszorpció, ami a cellulóz anyagának a szénülés során az aromatizálódás irányában bekövetkezett változását látszik igazolni.



3. ábra. 1=az erdei fenyőből kivont lignin, 2=az ecsédi mintából kivont lignin, 3=a herendi mintából kivont lignin, 4=a toronyi mintából kivont lignin, 5=az oroszlányi mintából kivont lignin infra vörös abszorpciós spektruma

Az  $1710\text{--}1730\text{ cm}^{-1}$  hullámhossz tartományban fellépő abszorpció az oxocsoport, aromás aldehid, telített keton, karbonsavak és más oxo-csoportok jelenlétére mutat. A vizsgált szénminták esetében a fenti hullámhossz tartományban gyenge abszorpció található. A természetes lignin spektrumában nincs abszorpció ebben a tartományban, erős abszorpciót mutatnak az alkalikus úton kivont lignin preparátumok, valamivel gyengébb abszorpciót mutatnak azok a készítmények, amelyek extrakciója savval történt. A tiszta cellulóz ebben a tartományban nem mutat abszorpciót, ezzel szemben valamennyi szénből kivont cellulóz preparátum erős abszorpciót mutat az  $1725\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$  tartományban, amint az a 2. ábrán látható. Ezen határok között mutatkozó abszorpció oka, hogy a cellulózkivonás során különböző oxidációs folyamatok játszódtak le a feltárás során alkalmazott körülményektől függően. Előző vizsgálataink során [11] mind a kémiai, mind a mikroszkópos vizsgálatok bizonyították, hogy pl. NaOH-l történő feltárás során megfelelő hőmérsékleti határ felett függetlenül a lúg koncentrációjától megkezdődik a cellulózzsotok jelentős bomlása. Egyrészt a primer sejtfal pektin anyaga oldódott fel és így a tracheidák szabaddá váltak, a lignin kioldódott a tracheida falakból, amely után hamarosan elkezdődött a cellulóz molekuláris lebomlása.

A 3200—3600  $\text{cm}^{-1}$  tartomány az erős hidrogén kötésű csoportokra elsősorban a hidroxil csoportokra jellemző. Jelentős mértékű abszorpció található ebben a tartományban, a megvizsgált kiindulási anyagokban és valamennyi kivont cellulóz és lignin preparátum spektrumában egyaránt. Igen erős az abszorpció és maximumot mutat a tiszta cellulóz és a szenekből kivont cellulóz preparátumok, valamint az erdei fenyőből, és a vizsgált szénmintákból kivont lignin preparátumok esetében. Megfigyelhető, hogy a vizsgált minták között legmagasabb szénülésfokot mutató oroszlányi minta, valamint az ebből kivont cellulóz és lignin spektruma mutatta ebben a tartományban a leggyengébb esetenként eltolódó maximumot.

A megvizsgált szénminták és a belőlük kivont cellulóz és lignin preparátumok, valamint az összehasonlításhoz felhasznált cellulóz és lignin infravörös abszorpciós spektrumainak összehasonlítása alapján a következőket állapíthatjuk meg.

A barnaszén minták abszorpciós spektrumában a 700—1300  $\text{cm}^{-1}$  hullámsávban tapasztalható görbék lefutása különösen a xiliték esetében nagy hasonlóságot mutat a cellulóz spektrumára, ami összhangban van azzal a tapasztalattal, hogy ezek a szenes anyagok jelentős cellulóz tartalommal rendelkeznek. A fiatal barnaszének spektrumában gyenge maximum található az 1520  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál, amely az aromás szerkezettől függ. Az 1600  $\text{cm}^{-1}$  hullámsávnál bekövetkező abszorpció szintén a szenekben található vegyületek aromás részére jellemző. A hidroxilcsoport és az NH-kötések sávjai erős abszorpciót mutatnak a vizsgált szenek esetében, ami jellemző a szenek spektrumára. Az abszorpció ebben a tartományban a megvizsgált szénminták esetében a szénülésfok növekedésével csökken.

A cellulózza jellemző abszorpciós maximumok legjobban a fás szerkezetű xilitből kivont cellulóz spektrumában található meg. A vizsgált cellulóz preparátumok abszorpciós görbéinek lefutása a 700—1300  $\text{cm}^{-1}$  tartományban, ezen belül különösen az 1000—1100  $\text{cm}^{-1}$  sávban hasonlít a tiszta cellulóz spektrumára. A cellulóz anyagának az aromizálódás irányában történő átalakulását igazolja az 1600  $\text{cm}^{-1}$  tartományban mutatkozó abszorpció. Ugyanezt a tényt bizonyítja a cellulóz elemi analízis értékeinek mennyiségi változása, ami abban áll, hogy az oxigén és a hidrogén tartalom csökkent, növekedett a széntartalom, ami megegyezik az előbbieken említett változás irányával. A vizsgált cellulóz abszorpciós görbéi erős és világos maximumot mutatnak a 3300  $\text{cm}^{-1}$  határában, ami azt bizonyítja, hogy -OH és NH-csoportok vannak jelen. Jelentős abszorpció található az 1720  $\text{cm}^{-1}$  és változó mértékű az 1600  $\text{cm}^{-1}$  hullámsávban. E két utóbbi sávban nem tapasztalható abszorpció a tiszta cellulóz spektrumában, a szenekből kivont cellulózok esetében ezek megjelenése igazolja a már említett oxidációs folyamatokat.

A vizsgált lignin preparátumok abszorpciós görbéi — kivéve az oroszlányi mintát — viszonylag kismértékben különböznek egymástól az 1000—1350  $\text{cm}^{-1}$  hullámsávban. A maximumok értékei az adott hullámszámoknál a szénülésfok növekedésével csökkentek. A megadott határokon belül az 1200—1300  $\text{cm}^{-1}$  sávban jelentkező jelentős abszorpció jellemző a vizsgált lignin preparátumok spektrumára. Az 1600—1730  $\text{cm}^{-1}$  hullámsávban jelentkező abszorpció jellemzi az aromás felépítést. A fiatal barnaszénből kivont ligninek spektrumában a fenti sávon felül különböző mértékű abszorpció tapasztalható az 1520  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámnál, amely szintén az aromás szerkezettől függ.

Az elvégzett kémiai vizsgálatok és az elkészített infravörös abszorpciós spektrum felvételek alapján a vizsgált szénminták és a belőlük kivont preparátumokkal kapcsolatban a következőkben foglalhatjuk össze észrevételeinket.

*A fiatal barnaszének abszorpciós spektruma együttesen tartalmaz mind a cellu-*

лözra, mind pedig a ligninre jellemző vonásokat. A magasabb szénülésfokú szenek abszorpciós spektrumára az aromás és kondenzációs struktúra jellemző.

A különböző szerkezetű és szénülésfokú szénmintákból kivont cellulóz és lignin anyagok különbözősége nagyobb, ha alacsonyabb a kiindulási anyag szénülésfoka. Ezeknek a preparátumoknak abszorpciós görbéi nagyobb hasonlóságot mutatnak a fából kivont cellulóz és lignin spektrumához, mint az a magasabb szénülésfokú minták megfelelő anyagainál tapasztalható.

A megvizsgált barnaszenek és a belőlük kivont cellulóz és lignin preparátumok analitikai és infravörös spektroszkópiai vizsgálatainak adatai azt bizonyítják, hogy a szénülésfok növekedésével homogenizálódási folyamat játszódik le. Minél magasabb a vizsgált minta szénülésfoka, annál kisebb az eltérés a szenes anyag és a belőle kivonható cellulóz és lignin preparátumok között.

Az eredmények arra engednek következtetni, hogy a vizsgált minták esetében a növények mindkét jelentős anyaga, tehát a cellulóz és a lignin részt vett a szénülés folyamatában, átalakulásuk mértéke származékaik aránya a szenes anyagban, a szénülésfokkal és a képződésmóddal áll kapcsolatban.

## IRODALOM

- [1] BERGIUS F.: „Die Anwendung hoher Drüchen bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung der Entstehung der Kohle”. Halle. 1913.
- [2] MAILLARD L. C.: Compt. rend. 154, 66, 1911. 155, 1554, 1912. 156, 1159, 1913.
- [3] MARCUSSON I.: Z. Angew. Chem. 38, 339, 1925. 39, 898, 1926. 40, 1233, 1927.
- [4] HILPERT R. S., LITTMANE.: Ber. 67 B, 1551, 1934. 68 B, 16, 1935. R. S. HILPERT, H. HELLWAGE: Ber. 68 B, 380, (1935), R. S. HILPERT, O. PETERS: Ber. 70 B, 113, 514, 1937.
- [5] FISCHER F., SCHRADER H.: „Entstehung und chemische Struktur der Kohle, Essen 1922.
- [6] ELLER W., KOCH K.: Ber. 53 B, 1473 1920.
- [7] WAKSMAN S. A.’ „Humus, Origin, Chemical Composition and Importance in Nature”, Baltimore 1938.
- [8] ENDERS C.: Z. Angew. Chem. 56, 281, 1943.
- [9] BUZÁGH A., KOMÁROMY ISTVÁNNÉ, TAR ILDIKÓ: Magyar Kémiai Folyóirat, 67, 332, 1961.
- [10] HÄGGLUND, E.: Holzchemie Z. Aufl. S. 225. Leipzig, 1939.
- [11] SIPOS S.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei 231, 1964.
- [12] MALM C. J., GENUNG L. B., WILLIAMS R. F.: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14, 935, 1942.
- [13] SIPOSNÉ KEDVES ÉVA, SIPOS SÁNDOR: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 71, 1967.
- [14] URBANSKI T., KUCZYNSKI W., HOFMAN W., URBANIK H., WITANOWSKI M.: Bull. Acad. Pol. Sci vol. VII, Nr 4, 207, 1959.
- [15] BELLAMY L. I.: „Ultrarot Spektrum u Chemische Konstitution” Darmstadt, 1955.

## УЛЬТРАКРАСНОЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЕНГЕРСКИХ ОБРАЗЦОВ УГЛЯ I.

Шопинц Э. Кедвеш и Ш. Шипош

Авторы поставили целью исследование качественных изменений в целлюлозном и одеревеселом содержании бурых углей разной структуры и разной степени обугливания.

Они проделали элементарный анализ исходных веществ и извлечённых продуктов. Они определили содержание гидроксильной и метоксильной группы в образцах угля и в целлюлозном и одеревеселом препаратах, использованных для сравнения. После удаления битумного содержания путём экстракции они выделили целлюлозное и одеревеселое содержание образца угля. Они сделали ультракрасный абсорбционный спектр исходных веществ и выделенных продуктов в положении  $600\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ , и сравнили снимки, сделанные об образцах угля, а спектры целлюлозных и одеревеселых препаратов со снимками, сделанными о соответствующих чистых веществах. В ходе сравнения, способом изображения они стремились к выделению изменений, происшедших в процессе обугливания.

Абсорбционный спектр молодых бурых углей совместно содержит черты характерные для целлюлоза и лигнина. Для абсорбционного спектра высокообугливаемых углей характерна и ароматная и конденсационная структура. Разница у целлюлозных и одеревесневших веществ, извлечённых из образцов угля разной структуры и разного обугливания, больше, если ниже степень обугливания исходного вещества. Абсорбционные кривые этих препаратов больше похожи на целлюлозные и одеревесневшие спектры, извлечённые из дерева, чем вещества образцов с высоким обугливанием. Данные об аналитических и ультракрасных спектроскопических исследованиях рассмотренных бурых углей и извлечённых из них целлюлозных и лигнинных препаратов доказывают, что ростом степени обугливания происходит процесс гомогенизации.

S P  
INFRAROT-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG UNGARISCHEN  
KOHLENPROBEN I.

Von

*Frau Eva Sipos und S. Sipos*

Verfasser haben sich die Untersuchung der qualitativen Veränderungen im Zellulose- und Ligningehalt von Braunkohlen verschiedener Struktur und verschiedenen Inkohlungsgrades zum Ziel gesetzt.

Nach der Elementaranalyse der Ausgangsstoffe und der extrahierten Produkte wurde der Gehalt der Kohlenmuster und der vergleichsweise verwendeten Zellulose- und Ligninpräparate an Hydroxyl- und Methoxygruppen bestimmt. Nach Entfernung des Bitumengehaltes mittels Extraktion wurde der Zellulose- und Ligningehalt der Kohlenproben extrahiert und dann das Infrarot-Absorptionsspektrum der Ausgangsstoffe und der Extraktionsprodukte im Bereich von  $600-3600\text{ cm}^{-1}$  angefertigt und die von den Kohlenproben hergestellten Aufnahmen miteinander, bzw. die Spektren der Zellulose- respektive Ligninpräparate mit den von den entsprechenden reinen Stoffen angefertigten Aufnahmen verglichen. Mit der beim Vergleich benutzten Darstellungsmethode sollten die im Laufe der Inkohlung stattgehabten Veränderungen hervorgehoben werden.

Das Absorptionsspektrum der jungen Braunkohlen enthält sowohl für Zellulose, als auch für Lignin charakteristische Züge. Für das Absorptionsspektrum der in einem höheren Inkohlungsstadium befindlichen Kohlenmuster ist die aromatische und Kondensationsstruktur typisch. Der Unterschied zwischen den aus verschiedenen aufgebauten und einen unterschiedlichen Inkohlungsgrad aufweisenden Braunkohlenproben extrahierten Zellulose- und Ligninstoffen ist grösser, wenn der Inkohlungsgrad des Ausgangsmaterials ein niedrigerer ist. Die Absorptionskurven dieser Präparate weisen eine grössere Ähnlichkeit mit Spektren von aus Holz extrahierten Zellulose und Lignin auf als die entsprechenden Stoffe der in einem höheren Inkohlungsstadium befindlichen Proben. Die bei der analytischen und infrarotspektroskopischen Untersuchung der obigen Braunkohlen und der aus ihnen gewonnenen Extrakte erhaltenen Daten beweisen, dass mit fortschreitender Inkohlung ein Homogenisierungsprozess einsetzt.