

Zofia ZAŁUSKA-NOWEK

Kwasy huminowe w węglu brunatnym z rejonu Władysławów—Chylin

WSTĘP

W oznaczeniu i wyodrębnieniu kwasów huminowych z węgla brunatnego napotyka się już na samym wstępie poważną trudność, jaką jest wybór właściwej metody pracy. Metody oznaczania kwasów huminowych stosowane przez różnych badaczy prowadzą do otrzymania dość rozbieżnych wyników. Przystępując do wstępnych prac nad zagadnieniem kwasów huminowych w krajowym węglu brunatnym, opracowano metodę wydzielania kwasów huminowych z torfu podaną przez Arnolda L. (1935). Do badań użyto węgla brunatny z rejonu Władysławów — Chylin z trzech otworów: Ignacew I, Stefania II, Leonia I A.

BUDOWA, WYSTĘPOWANIE I ZASTOSOWANIE KWASÓW HUMINOWYCH

Kwasy huminowe definiowano przez dłuższy czas, począwszy od Odena S. (1922), jako ciemnobrunatne substancje, powstałe przez rozkład ciał organicznych, dające się wyekstrahować roztworami alkaliów z torfu lub węgla brunatnego i strącalne z tych roztworów za pomocą kwasów nieorganicznych. Ostatnio Kettner H. i Thiele H. (1954) określili kwasy huminowe jako polimery polifenoli o systemie pierścieniowym, podobnym do benzenu i o ciężarze micelli około 1000. Ta definicja rozciąga się również na kwasy hmatomelanowe i fulwokwasy z tą różnicą, że ciężar micelli lub stopień polimeryzacji maleje w szeregu: kwas huminowy → kwas hmatomelanowy → fulwokwas.

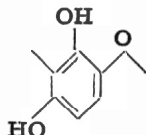
Trudno jest ustalić wzór chemiczny kwasów huminowych, ponieważ stanowią one mieszaninę związków chemicznych o zbliżonych właściwościach chemicznych i fizycznych. Jako koloidalne, spolimeryzowane substancje składają się z polyonów, polyony z mononów, te zaś z „mikrocegiełek“. Mikrocegiełka zawiera: jądro, mostek, grupy reaktywne. Rdzenie mogą się składać z prostych albo skondensowanych pierścieni lub z cyklicznych połączeń zbliżonych do benzenu. Mostki łączące rdzenie mogą być następujące:



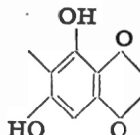
Grupy reaktywne znajdują się przy rdzeniu i wpływają na kwasowość, hydrofilność, charakter garbnikowy i możliwość wymiany zasad. Należą do nich:



Najprostszy model mikrocegiełki byłby następujący:



lub



Kwasy huminowe występują najobficiej w torfie i w węglu brunatnym, niewiele w węglu kamiennym, wcale nie występują w antracycie. Otrzymuje się je z powyższych surowców przez wyługowanie alkaliami i następnie wytrącenie kwasem mineralnym. Sztucznie kwasy huminowe otrzymano z różnych produktów jak: celuloza, lignina, cukry proste. Kettner i Thiele odtworzyli proces uwęglenia związków monomerycznych do węgla działając na glukozę stężonym kwasem siarkowym w temp. 10°C. Na podstawie identyfikowania powstających kolejno produktów otrzymali oni następujący szereg: glukoza → fulwowy kwas → kwas hymatomelanowy → kwas huminowy → huminy → węgiel amorficzny. Przypuszczają oni, że podobny proces zachodzi w przyrodzie.

Kwasy huminowe mogą być czynnikiem charakteryzującym węgiel brunatny, poza tym coraz liczniejsze stają się badania nad możliwościami zastosowania ich w praktyce. A. Fürth (1951) podaje, że sole alkaliczne kwasów huminowych stosuje się jako zaprawy stolarskie, czyli tzw. bejce. Według patentu duńskiego Nr 60236 (1941) zawartość kwasów huminowych decyduje o możliwości zastosowania torfów i węgla brunatnych przy produkcji tworzyw sztucznych, zapewniając im wymaganą plastyczność. Zakłady Meister Luzius-Brüning polecają emulsję kwasów huminowych z CS₂ jako środek do niszczenia szkodników roślinnych. Metodę otrzymywania emulsji opisuje patent niemiecki D.R.P. 389324 (1921). Patent F.P.P. 1054808 (1952) opisuje metodę otrzymywania masy kauczukowej przy dodatku kwasów huminowych, który zwiększa wytrzymałość masy plastycznej. G. Cohn (1930) podaje liczne patenty na zastosowanie kwasów huminowych w przemyśle jak: wiązanie amoniaku z gazów, wiązanie H₂S z gazów w obecności amoniaku, otrzymywanie barwników przez działanie HNO₃ na kwasy huminowe, otrzymywanie karbidu, klejenie papieru, otrzymywanie garbników, zmiękczenie wody, otrzymywanie farb i pokostów wodoodpornych. Węgiel o dużej zawartości kwasów huminowych stosuje się również do produkcji węgla aktywnego. Przypuszcza się, że kwasy huminowe znajdują zastosowanie również w lecznictwie, ze względu na stosunkowo dobrą rozpuszczalność w wodzie ich soli wapniowej. Ostatnio D. Augustyn (1956) opracowała metodę zastosowania roztworów amoniakalnych kwasów huminowych jako upłynniaczy do mas ceramicznych, zamiast sody lub szkła wodnego. Zastosowanie ich powoduje mniejsze zniszczenie form gipsowych.

METODY OZNACZANIA KWASÓW HUMINOWYCH

METODA OCTANOWA

W celu oznaczenia kwasów huminowych, opracowano metodę opierającą się na schemacie Arnolda, Lowy'ego i Thiessena. Posługując się tym schematem i poddając go jednocześnie drobnym modyfikacjom przeprowadzono kilka równoległych oznaczeń, zmierzających do ustalenia szczegółów wykonania analizy oraz powtarzalności wyników. Na podstawie tych prac przyjęto niżej opisany przebieg oznaczenia i wyodrębnienia kwasów huminowych z węgla brunatnego.

Zasada wydzielenia kwasów huminowych z węgla brunatnego polega na przeprowadzeniu ich za pomocą alkaliów w sole alkaliczne, łatwo rozpuszczalne w wodzie i ponowne ich wytrącenie kwasem mineralnym. Jako środki ekstrahujące można stosować: LiOH, NaOH, NH_4OH , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CH_3COONa , NaF, cytrynian i pirofosforan sodu, pirydynę itd. W niniejszej pracy zastosowano octan sodu. Ma on tę zasadniczą zaletę, że na skutek słabo kwaśnego środowiska reakcji, nie powoduje utleniania kwasów huminowych, jak to ma miejsce przy użyciu np. ługu sodowego, o czym pisze W. Fuchs (1931).

Czynność wstępną stanowi rozłożenie nierozpuszczalnych huminianów zawartych w węglu (np. huminianu wapnia) rozcieńczonym kwasem solnym. Następnie oddziela się poszczególne frakcje przez gotowanie próbki kolejno z benzenem, alkoholem i wodą i przystępuje do ekstrakcji kwasów huminowych 1% roztworem octanu sodu oraz wytrącenia ich 18% kwasem solnym.

Zastosowane szkło i aparatura, potrzebne do wykonania jednego oznaczenia: waga analityczna; waga techniczna o dokładności $\pm 0,01$ g; eksykator do podgrzewania wg Rupp'a z podłączoną poziomo chłodnicą Liebiga; aparat Graefe'go (kolba Erlenmeyer'a o pojemności 750 ml); tygiel Goocha-G4; tulipan; krystalizatory o \varnothing ok. 60 mm — 2 sztuki; kolba ssawkowa o poj. 750 ml; zlewki o poj. 400 ml — 2 sztuki; zlewki o poj. 2000 ml — 2 sztuki; łaźnia piaskowa ogrzewana elektrycznie lub kryta maszynka elektryczna; suszarka próżniowa z pompą wodną lub olejową, podłączona poprzez butlę Woolfa z kranem do regulacji ciśnienia; wirówka na 6 próbek, poj. próbki 250 ml.

Odczynniki: kwas solny 0,2%; kwas solny 2%; kwas solny 18%; roztwór octanu sodu 1%; benzen; alkohol etylowy 96%.

Wykonanie oznaczenia: Odważa się 3g węgla powietrzno-suchego¹, sproszkowanego do ziarna poniżej 0,2 mm z dokładnością $\pm 0,0002$ g i umieszcza w kolbie aparatu Graefe'go, zalewając go 150 ml 2% kwasu solnego. Po dwugodzinnym gotowaniu na łaźni piaskowej pod chłodnicą zwrotną i ostudzeniu sący się mieszaninę przez tygiel G4 do kolby ssawkowej, połączonej z pompą próżniową. Tygiel z węglem przemywa się trzykrotnie 2% kwasem solnym, a następnie wodą aż do zaniku jonów Cl^- w przesączu (reakcja z AgNO_3). Pozostałą w tyglu próbkę, po wyschnięciu, przenosi się do kolby aparatu Graefe'go. Po dodaniu 150 ml benzenu gotuje się próbkę pod chłodnicą zwrotną, w celu przeprowadzenia do roztworu bituminów. Ekstrakcja trwa około 3 godz. i kończy się po powtórnym kontrolnym

¹ W tej samej sproszkowanej próbce oznacza się równocześnie zawartość wilgoci i popiołu.

Tabela 1

Wyniki badania węgla brunatnego z rejonu Władysławów — Chylin uzyskane przy pomocy metody octanowej i ługowej

Nr próbki	Otwory	Głębokość w m	Wilgoć w substancji powietrzno-suchej	Zawartość procentowa w substancji bezwodnej																						
				metoda octanowa										metoda ługowa												
				popiół	bituminy	produkt ekstrakcji etanolem	kwasy huminowe	pozostałość	suma składników	produkt ekstrakcji HCl, H ₂ O + straty	popiół w pozostałości	produkt ekstrakcji etanolem	kwasy huminowe	pozostałość	suma składników	produkt ekstrakcji HCl, H ₂ O + zanieczyszczenia koloidalne + straty	popiół w pozostałości									
1	Ignacew I	21,70 ÷ 22,20	6,9	59,7	2,9	0,0	8,4	0,4	27,5	0,7	55,7	1,0	94,5	5,5	90,8	0,4	10,5	0,4	30,2	0,3	49,8	0,1	90,5	9,5	94,3	0,4
2		24,20 ÷ 25,20	8,9	38,2	4,2	0,4	7,1	0,4	44,8	0,4	38,2	0,3	94,3	5,7	72,7	0,2	9,7	0,5	49,9	0,3	30,9	0,4	90,5	9,5	91,6	0,1
3		25,20 ÷ 26,20	9,5	32,5	4,2	0,3	7,5	0,3	43,8	0,7	36,6	1,1	92,1	7,9	10,3	0,2	10,8	0,4	48,4	0,3	30,3	0,6	89,5	10,5	91,2	0,3
4		26,20 ÷ 27,50	8,8	31,8	4,2	0,4	5,3	0,4	43,8	0,7	35,6	0,5	88,9	11,1	60,7	0,1	8,9	0,4	49,3	0,9	29,0	0,5	87,2	12,8	89,30	0,2
5		27,50 ÷ 28,50	10,3	13,7	6,3	0,0	8,0	0,4	49,8	0,6	31,2	0,0	95,3	4,7	24,3	0,2	13,5	0,2	56,8	0,6	13,7	0,0	84,0	16,0	43,5	0,2
6		28,50 ÷ 29,50	10,9	19,2	6,2	0,4	7,8	0,7	55,5	1,1	32,4	0,4	101,9	—	37,9	0,1	11,4	0,4	60,8	0,4	17,6	0,0	89,8	10,2	61,5	0,1
7		29,50 ÷ 30,20	7,5	46,8	3,4	0,4	4,8	0,3	34,0	0,3	50,1	0,0	92,3	7,7	81,3	0,4	7,6	0,0	36,4	0,8	42,7	0,4	86,7	13,3	86,8	0,3
8	Stefania II	8,90 ÷ 9,90	12,8	26,5	5,3	0,0	6,7	0,4	43,0	0,6	40,2	0,2	95,2	4,8	46,5	0,2	10,3	0,7	49,3	1,1	29,8	0,6	89,4	10,6	59,9	0,1
9		9,90 ÷ 11,00	14,00	20,8	6,5	0,2	9,2	0,6	53,3	0,8	24,5	0,4	93,5	6,5	47,3	0,2	13,5	0,2	55,8	0,5	17,3	0,3	86,6	13,4	61,0	0,1
10		11,00 ÷ 12,00	11,2	41,9	2,4	0,2	7,3	0,0	41,6	0,7	39,7	0,2	91,0	9,0	81,7	0,2	8,4	0,3	45,6	0,9	34,2	0,7	88,2	11,8	87,6	0,1
11		12,00 ÷ 12,90	10,1	44,4	2,2	0,0	6,5	0,4	34,6	0,8	49,4	1,0	92,7	7,3	75,4	0,1	8,5	0,0	40,4	0,6	43,4	0,5	92,3	7,7	83,7	0,1
12		12,90 ÷ 13,80	11,1	35,3	2,6	0,0	6,5	0,3	37,2	0,5	49,1	0,7	95,4	4,6	59,4	0,2	8,6	0,0	42,9	1,0	31,2	0,3	82,7	17,3	88,2	0,2
13		13,80 ÷ 15,00	10,6	38,9	3,7	0,0	6,1	0,3	35,4	0,1	48,8	0,1	94,0	6,0	62,8	0,1	8,0	0,4	42,2	0,1	33,4	0,2	83,6	16,4	90,2	0,2
14		Leonia I A	25,50 ÷ 26,50	9,0	50,7	1,8	0,0	7,5	0,4	33,9	0,7	49,3	0,4	92,5	7,5	84,8	0,2	8,7	0,2	35,1	0,4	41,6	0,1	85,4	14,6	90,2
15	26,50 ÷ 27,50		11,6	34,0	3,2	0,4	10,2	0,0	48,6	0,2	33,2	0,1	95,2	4,8	75,3	0,2	11,3	0,0	49,5	0,6	22,2	0,6	83,0	17,0	84,7	0,4
16	27,50 ÷ 28,50		11,4	36,3	2,3	0,0	8,3	0,8	46,6	0,5	34,0	0,3	91,2	8,8	64,8	0,1	9,2	0,4	48,9	0,6	22,6	0,0	80,7	19,3	75,0	0,1
17	28,50 ÷ 29,50		10,1	43,5	3,0	0,0	6,8	0,3	36,4	0,9	41,4	0,3	87,6	12,4	63,2	0,1	9,4	0,3	38,7	0,9	33,7	0,7	81,8	18,2	74,7	0,3
18	29,50 ÷ 30,50		10,0	27,7	3,1	0,3	10,0	0,0	49,4	0,9	31,4	0,7	93,9	6,1	63,6	0,2	12,0	0,3	51,5	0,8	19,7	0,2	83,2	16,8	77,6	0,6
19	30,50 ÷ 31,50		11,1	13,6	5,8	0,4	9,2	0,4	53,0	0,6	29,8	0,8	97,8	2,2	23,9	0,1	14,1	0,3	58,2	0,0	15,7	0,4	88,0	12,0	57,8	0,1
20	31,50 ÷ 32,50		11,4	14,3	5,5	0,3	9,4	0,0	54,6	0,3	31,1	0,9	100,6	—	25,1	0,0	12,4	0,8	59,5	0,0	15,4	0,5	87,3	12,7	50,8	0,1
21	32,50 ÷ 33,50		11,5	17,2	3,9	0,4	8,7	0,0	56,2	0,3	23,9	0,4	92,7	7,3	47,8	0,1	11,8	0,3	60,3	0,4	12,2	1,1	84,3	15,7	71,1	0,4
22	33,50 ÷ 35,00		9,5	35,7	2,6	0,4	7,2	0,4	38,3	0,3	40,6	0,2	88,7	11,3	68,3	0,2	9,0	0,4	41,7	0,1	31,7	0,8	82,4	17,6	84,0	0,1

U w a g a: wartości w podrubrykach stanowią różnice między 2 równoległymi oznaczeniami.

gotowaniu próbki z nową porcją benzenu, gdy otrzyma się bezbarwny przesącz. Po ukończeniu każdego gotowania sączy się mieszaninę na gorąco przez tygiel G4 do kolby ssawkowej i przemywa ogrzonym do wrzenia benzenem do chwili, gdy przesącz będzie bezbarwny. Otrzymany przesącz przenosi się do wytarowanej zlewki o pojemności 400 ml i odparowuje benzen w ekcykatorze Rupp'a z podłączoną chłodnicą Liebiga. Resztki benzenu odparowuje się w ciągu około 1 godziny w suszarce, w temp. 110°C. Zawartość bituminów oznacza się po wysuszeniu ich i zważeniu.

Pozostały w tyglu węgiel po wyschnięciu przenosi się ponownie do kolby aparatu Graefe'go, dodaje 150 ml alkoholu etylowego i gotuje pod chłodnicą zwrotną na łaźni piaskowej przez 1 godz. Po ukończeniu ekstrakcji należy roztwór natychmiast przesączyć. Sączy się przez tygiel G4 na gorąco i przemywa gorącym alkoholem aż do otrzymania bezbarwnego przesączu.

Po odparowaniu alkoholu w wytarowanej zlewce o poj. 400 ml, umieszczonej w ekcykatorze Rupp'a (podobnie jak przy oddzielaniu bituminów) i zawierającej kawałki szamotu, suszy się zlewkę z zawartością w temp. 50÷60°C w suszarce próżniowej do stałej wagi (około 4 godz.) i po zważeniu na wadze technicznej oznacza ilość ekstraktu.

Osad z tygla przenosi się do kolby i gotuje pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz. z 200 ml wody. Po odsączeniu i przemyciu gorącą wodą przenosi się węgiel z powrotem do kolby aparatu Graefe'go, wymywając dokładnie tygiel 1% roztworem octanu sodu i przystępuje do ekstrakcji kwasów huminowych. Do kolby wlewa się 300 ml 1% roztworu octanu sodu i gotuje pod chłodnicą zwrotną przez 2 godz. Po ostudzeniu roztworu przelewa się go do probówek wirówki i odwirowuje przez 15 min. Ciecz zawartą w probówkach zlewa się z nad osadu do zlewki o poj. 2000 ml, a osad wypłukuje się z probówek do kolby roztworem octanu sodu i ponownie gotuje się z 300 ml roztworu octanu sodu przez 5 godz. Po ekstrakcji odwirowuje się osad i dekantuje ciecz do tej samej zlewki o poj. 2000 ml. Operację tę powtarza się kilkakrotnie, przedłużając stopniowo czas gotowania z roztworem octanu sodu, mianowicie: I ekstrakcja — 2 godz., II ekstrakcja — 5 godz., III ekstrakcja — 8 godz., IV—VII ekstrakcja 10 godz., VIII—X ekstrakcja — 17 godzin. Ekstrakcję przerywa się wtedy, gdy roztwór po gotowaniu z octanem sodu jest prawie bezbarwny. Następuje to zwykle po 10÷12 ekstrakcjach. Pozostały nierozpuszczony osad przemywa się wodą, odwirowuje, przenosi do małego krystalizatora i oznacza jego ilość, susząc go w temp. 105÷110°C do stałej wagi.

Połączone ekstrakty, zawierające kwasy huminowe, ogrzewa się do wrzenia i traktuje 18% kwasem solnym, stale mieszając, do reakcji silnie kwaśnej. Po upływie około 24 godzin część roztworu zlewa się ostrożnie, a pozostałą część odwirowuje i dekantuje bezbarwną cieczą z nad osadu kwasów huminowych. Osad kwasów huminowych przemywa się czterokrotnie, dodając za każdym razem 150 ml 0,2% kwasu solnego (sama woda powoduje peptyzację kwasów huminowych), odwirowując go i dekantując. Następnie przenosi się osad do wytarowanego krystalizatora, wymywając probówkę wodą, suszy w suszarce próżniowej do stałej wagi w temp. 50÷60°C (kilka do kilkunastu dni) i po zważeniu na wadze analitycznej wylicza zawartość kwasów huminowych.

Stosując opisane warunki przy oznaczeniu zawartości kwasów huminowych w powietrzno-suchej próbce węgla brunatnego o zawartości 15,8% wilgoci i 11,7% popiołu, otrzymano następujące wyniki:

Oznaczenie	Zawartość kwasów huminowych w %
1	44,33
2	44,17
3	43,83
4	44,00

Wyniki oznaczeń otrzymanych za pomocą powyższej metody podane są w tab. 1, 2. Chcąc otrzymać kwasy huminowe wolne od zanieczyszcze-

Tabela 2

Zawartość procentowa poszczególnych składników węgla brunatnego z rejonu Władysławów — Chylin w substancji bezwodnej i bezpopiołowej

Nr próbki	Otwory	Głębokość w m	Metoda octanowa			Metoda ługowa	
			bitu- miny	produkt ekstrakcji etanolem	kwasy humi- nowe	produkt ekstrakcji etanolem	kwasy humi- nowe
1	Ignacew I	21,70 ÷ 22,20	7,2	20,8	68,5	26,0	75,2
2		24,20 ÷ 25,20	6,8	11,5	72,5	15,7	80,7
3		25,20 ÷ 26,20	6,2	11,1	65,0	16,1	71,7
4		26,20 — 27,50	6,2	7,8	64,4	13,2	72,3
5		27,50 ÷ 28,50	7,5	9,3	57,7	15,6	66,3
6		28,50 ÷ 29,50	7,8	9,8	68,7	14,1	75,2
7		29,50 ÷ 30,20	6,6	9,2	63,9	14,3	68,4
8	Stefania II	8,90 — 9,90	7,3	9,0	58,5	14,0	67,2
9		9,90 ÷ 11,00	8,1	11,6	67,4	17,0	70,6
10		11,00 ÷ 12,00	4,1	12,7	71,8	14,4	78,6
11		12,00 ÷ 12,90	3,9	11,5	62,2	15,5	72,8
12		12,90 ÷ 13,80	4,0	10,0	57,5	13,4	66,5
13		13,80 ÷ 15,00	6,0	10,0	57,9	13,1	69,1
14	Leonia I A	25,50 ÷ 26,50	3,8	15,2	68,8	17,6	71,4
15		26,50 ÷ 27,50	4,8	15,5	73,6	17,1	75,0
16		27,50 ÷ 28,50	3,6	12,9	73,1	14,4	76,8
17		28,50 ÷ 29,50	5,3	12,2	64,6	16,6	68,5
18		29,50 ÷ 30,50	4,3	13,8	68,3	16,6	71,1
19		30,50 = 31,50	6,7	10,6	61,3	16,3	67,2
20		31,50 ÷ 32,50	6,3	11,0	63,7	14,5	69,4
21		32,50 ÷ 33,50	4,7	10,5	68,0	14,4	72,8
22		33,50 ÷ 35,00	3,9	11,2	42,3	14,1	45,8

nia solami nieorganicznymi, można je poddać dializie, która w niniejszym opracowaniu została zaniechana. Stosując elektroosmozę można osiągnąć obniżenie zawartości popiołu poniżej 0,1⁰‰.

METODA ŁUGOWA

Oznaczono kwasy huminowe również metodą polegającą na ekstrakowaniu kwasów huminowych z węgla 1% roztworem ługu sodowego w sposób następujący:

Węgiel w ilości 3 g gotowano pod chłodnicą zwrotną ze 150 ml 2% HCl w ciągu 2 godzin. Po przesączeniu przez tygiel G4 pod próżnią i przemyciu wodą gotowano go ze 150 ml C₂H₅OH (96%) w ciągu 1 godziny i również przesączono. W przesączu wagowo oznaczono kwasy hymatomelanowe. Osad gotowano przez 2 godziny z 200 ml wody, a następnie, po odsączeniu, ekstrahowano 1% roztworem NaOH przez gotowanie pod chłodnicą zwrotną. Czas ekstrakcji był następujący: I ekstrakcja — 2 godz., II ekstrakcja — 3 godz. III ekstrakcja — 4 godz., IV ekstrakcja — 5 godz., V ekstrakcja — 6 godz. Zwykle po 5 ekstrakcjach roztwór był prawie bezbarwny, co świadczyło o całkowitym wylugowaniu kwasów huminowych z węgla. Roztwór od osadu oddzielano przez odwirowanie. W połączonych ekstraktach wysyalano koloidalne zanieczyszczenia przy pomocy półgodzinnego wytrząsania z taką ilością NaCl, aby roztwór był 12%. Po odwirowaniu i oddzieleniu osadu z roztworu wytrącono kwasy huminowe, zadając go 18% roztworem HCl do reakcji silnie kwaśnej. Osad odwirowano przemywając czterokrotnie 0,2% roztworem HCl, wysuszono pod próżnią w temp. 50 ÷ 60°C i zważono. Oznaczono również pozostałość po ekstrakcji.

Stosując powyższe metody oznaczono zawartość kwasów huminowych oraz innych produktów otrzymanych w trakcie analizy w węglu brunatnym z otworów: Ignacew I, Stefania II, Leonia I A. Otrzymane wyniki przedstawione są w tabelach 1 i 2.

Tabela 3

Procentowa zawartość popiołu w kwasach huminowych

Otwór	Głębokość w m	Popiół	
		metoda octanowa	metoda ługowa
Ignacew I	21,70 ÷ 22,20	6,5	6,5
Ignacew I	24,20 ÷ 30,20	2,2	3,4
Stefania II	8,90 ÷ 15,00	4,2	2,0
Leonia I A	25,50 ÷ 35,00	4,5	1,8

Tabela 4

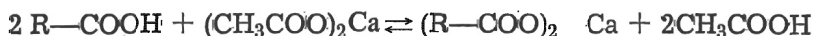
Procentowa zawartość węgla i wodoru w kwasach huminowych w przeliczeniu na substancję bezzpopiołową

Otwór	Głębokość w m	C		H	
		metoda octanowa	metoda ługowa	metoda octanowa	metoda ługowa
Ignacew I	21,70 ÷ 22,20	61,1	57,5	4,2	4,6
Ignacew I	24,20 ÷ 30,20	61,7	57,7	4,6	5,1
Stefania II	8,90 ÷ 15,00	63,0	60,7	4,3	4,4
Leonia I A	25,50 ÷ 35,00	63,2	61,6	4,4	4,5

W celu bliższego scharakteryzowania otrzymanych kwasów huminowych, oznaczono w nich zawartość popiołu (tab. 3), zawartość węgla i wodoru (tab. 4) oraz ilość grup karboksylowych i hydroksylowych. Oznaczenia przeprowadzono w próbach średnich z każdego otworu. Kwasy suszono w eksykatorze nad P_2O_5 .

OZNACZANIE GRUP KARBOKSYLOWYCH W KWASACH HUMINOWYCH

Do oznaczenia grup karboksylowych $R-COOH$ zastosowano metodę octanową W. Fuchsa (1927), polegającą na wytrząsaniu badanej próbki z 1 n roztworem wodnym octanu wapnia. W czasie wytrząsania próbki zachodzi następująca reakcja:



Wydzielony kwas octowy odmiareczkowano roztworem NaOH. Procent tlenu karboksylowego obliczono według wzoru:

$$\% O COOH = \frac{1,6 \cdot n}{G}$$

gdzie:

n — ilość ml 0,1 n NaOH, które zużyto do odmiareczkowania wydzielonego CH_3COOH ,

G — naważka w gramach.

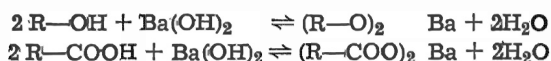
Otrzymane wyniki podano w tabeli 5.

Tabela 5
Zawartość grup karboksylowych w kwasach huminowych

Otwór	Głębokość m.	% O COOH	
		metoda octanowa	metoda ługowa
Ignacew I	24,20 ÷ 30,20	8,1	9,9
Stefania II	8,90 ÷ 15,00	8,5	9,4
Leonia I A	25,50 ÷ 35,0	8,6	9,3

OZNACZANIE GRUP HYDROKSYLOWYCH W KWASACH HUMINOWYCH

W celu oznaczenia grup hydroksylowych $R-OH$, zastosowano metodę opracowaną przez A. Ihnatowicza (1953), a opierającą się na pracy T. A. Kucharenko (1948). Próbkę wytrząsano z roztworem $Ba(OH)_2$. Zachodzą tu następujące reakcje:



Roztwór zobojętniono kwasem solnym i odmiareczkowano nadmiar kwasu roztworem $Ba(OH)_2$. Procent tlenu hydroksylowego w grupach $R-OH$ obliczono według wzoru:

$$\% O OH = \frac{18,672 \text{ (b.f.2.z)} - (\% O COOH.G.z)}{G}$$

gdzie:

b — ilość ml roztworu $Ba(OH)_2$ zużytego w miareczkowaniu,

f — miano roztworu $Ba(OH)_2$,

z — ilość gramów $Ba(OH)_2$ w 1 ml roztworu o danej normalności,

% O COOH — % tlenu karboksylowego w grupach $R-COOH$ oznaczony metodą Fuchsa,

G — naważka w gramach.

Otrzymane wyniki w przeliczeniu na substancję bezpopiołową podano w tabeli 6.

Tabela 6

Zawartość grup hydroksylowych w kwasach huminowych

Otwór	Głębokość w m	% O OH	
		metoda octanowa	metoda ługowa
Ignacew I	24,20 ÷ 30,20	3,4	3,6
Stefania II	8,90 ÷ 15,00	3,8	3,7
Leonia I A	25,50 ÷ 35,00	3,9	3,8

Tabela 7

Zawartość wosków i żywic w bituminach

Otwór	Głębokość w m	Żywice %	Woski %
Ignacew I	24,20 ÷ 30,20	53,9	46,1
Stefania II	8,90 ÷ 15,00	49,2	50,8
Leonia I A	25,50 ÷ 35,00	48,5	51,5

Oprócz kwasów huminowych zbadano również bliżej (bituminy otrzymane jako produkty pośrednie w metodzie octanowej przez rozdział ich za pomocą eteru etylowego na woski i żywice. Stosunek ilości obu tych składników przedstawiono w tabeli 7.

WNIOSKI

1. Porównując wyniki obu metod otrzymywania kwasów huminowych widać, że metoda octanowa jest mniej wydajna zarówno ze względu na ilość otrzymanego produktu, jak i czas pracy, jednak jeżeli chce się otrzymać kwasy huminowe w jak najmniej zmienionej chemicznie postaci, jest ona bardziej korzystna.

2. Zawartości węgla oraz grup karboksylowych w kwasach huminowych w obu metodach wykazują pewne różnice, mianowicie: zawartości węgla w kwasach w metodzie octanowej są wyższe o 2—4%, natomiast zawartości grup karboksylowych — niższe o 1—2%. Świadczy to o różnej budowie kwasów huminowych otrzymanych w obu metodach. Zawartości wodoru, jak i grup hydroksylowych wahają się w tych samych granicach.

3. Zawartość kwasów huminowych w pokładzie węgla brunatnego z rejonu Władysławów — Chylin jest zmienna, niezależnie od głębokości pokładu; waha się ona w granicach od 27,6% do 56,2% (oznaczona metodą octanową), średnio 44,1% w przeliczeniu na substancję bezwodną. Średnia zawartość kwasów huminowych w węglu z otworu Ignacew I wynosi 44,4%, z otworu Stefania II — 41,0%, z otworu Leonia I A — 45,9%.

4. Zawartości węgla, wodoru, grup karboksylowych i hydroksylowych w kwasach huminowych z węgla z poszczególnych otworów są do siebie bardzo zbliżone.

5. Ilość bituminów i kwasów hymatomelanowych wzrasta wraz ze wzrostem zawartości kwasów huminowych.

6. Zawartość kwasów huminowych, hymatomelanowych i bituminów maleje przy wzroście zawartości popiołu w węglu.

Zakład Ziół Węgla Brunatnych I. G.

Nadesłano dnia 24 września 1963 r.

PIŚMIENICTWO

- ARNOLD L., LOWY A., THIESSEN R. (1935) — The Isolation and Study of the Humic Acids from Peat. *Fuel in Science and Practice*, 14, p. 107—112. London.
- AUGUSTYN D. (1956) — Kwasy huminowe z węgla brunatnego jako upiyniacze do mas ceramicznych. *Komunikat G.I.G.*, nr 192, p. 1—15. Katowice.
- COHN G. (1930) — Die Huminsäuren. *Enzyklopädie der technischen Chemie*, p. 203—205. Urban, Schwarzenberg. Berlin, Wien.
- FUSCH W. (1927) — Die Huminsäuren. *Brennstoffchemie*, 8, p. 337—341. Essen.
- FUCHS W. (1931) — Die Chemie der Kohle. Springer J. Berlin.
- FÜRTH A. (1951) — Braunkohle und ihre chemische Verwertung. Steinkopff T. Dresden, Leipzig.
- IHNATOWICZ A. (1953) — Badania nad grupami tlenowymi w węglu. *Komunikat G.I.G.*, nr 125, p. 1—20. Katowice.
- KETTNER H., THIELE H. (1954) — Die Huminsäuren. *Kolloid — Zeitschrift*, 136, p. 131—141. Dresden, Leipzig.

- КУХАРЕНКО Т. А. (1948) — Титриметрический полумикрометод определения функциональных групп в гуминовых препаратах. Журнал Аналитической Химии, 3, стр. 181—185. Москва.
- ODÉN S. (1922) — Die Huminsäuren — chemische, physikalische und bodenkundliche Forschungen. Steinkopff T. Dresden.

Зофия ЗАЛУСКА-НОВЭК

ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ В БУРОМ УГЛЕ РАЙОНА ВЛАДЫСЛАВУВ — ХЫЛИН

Резюме

Были разработаны и сопоставлены два метода получения гуминовых кислот из бурого угля: I — ацетатовый (представленный Л. Арнольдом), заключающийся в извлечении гуминовых кислот с помощью раствора ацетата натрия; 2 — щелочный.

В исследованиях был использован бурый уголь района Владыславув—Хылин из трех скважин: Игнацев I, Стефания II, Леония I А (познанское воеводство).

Полученные гуминовые кислоты и промежуточные продукты как битумы и гиматомелановые кислоты определены количественным путем. С целью более точного охарактеризования полученных гуминовых кислот определены в них содержание золы, содержание углерода и водорода, а также карбоксильных и гидроксильных групп.

Сопоставляя результаты обоих методов получения гуминовых кислот было установлено, что ацетатовый метод менее производительный чем щелочный, но дает кислоты значительно менее химически измененные.

Zofia ZAŁUSKA-NOWEK

HUMIC ACIDS IN BROWN COAL OF THE WŁADYSŁAWÓW—CHYLIN REGION

Summary

Two methods of extracting the humic acids from brown coal have been elaborated and compared, i.e. octane method given by L. Arnold, depending upon extraction of humic acids using sodium octane, and alkaline method.

For the investigation there was used brown coal of the Władysławów-Chylin region from three bore holes: Ignacew I, Stefania II and Leonia IA (Poznań district).

The obtained humic acids and the intermediate products such as bitumens and hymatomelane acids were determined quantitatively. To characterize the humic

acids in detail, the ash, the carbon and hydrogen contents, as well as both the carboxy and the hydroxy groups have been determined.

When comparing the results of both methods of extracting the humic acids it was stated that the octane method is less productive than the alkaline method. However, it allows to obtain acids chemically less changed than those of the alkaline method.