

50280

ACTA
LITTERARUM AC SCIENTIARUM
REGIAE UNIVERSITATIS HUNGARICAE FRANCISCO-JOSEPHINAE

SECTIO CHEMICA, MINERALOGICA
ET PHYSICA.

REDIGUNT:

P. FRÖHLICH, S. v. SZENTPÉTERY et T. SZÉKI

EDITOR:

UNIVERSITATE REGIA HUNGARICA FRANCISCO-JOSEPHINAE FUNDOQUE ROTHERMEREIANO
ADJUVANTIBUS

SODALITAS AMICORUM UNIVERSITATIS.

ACTA

CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

Tomus
Kötet **II.**



fasc.
füzet **3.**

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM

TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

CHEMIAI-, ÁSVÁNYTANI-, PHYSIKAI SZAKOSZTÁLY

SZERKESZTIK:

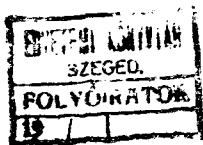
Dr. FRÖHLICH PÁL, Dr. SZENTPÉTERY ZSIGMOND és Dr. SZÉKI TIBOR

K I A D J A:

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM ÉS A ROTHERMERE-ALAP
TAMOGATÁSÁVAL

AZ EGYETEM BARÁTAINAK EGYESÜLETE.

SZEGED,
1932.



Ára 5 pengő

INDEX TOM. II. FASC. 3.

II. kötet 3. füzetének tartalomjegyzéke:

	Pag.
1. <i>Kovács Oskolás Margit</i> : Egy új diketonról, ketonsavról és azok néhány származékáról	165—181
2. <i>Margit Kovács-Oskolás</i> : Über ein neues Diketon, eine neue Ketonsäure und deren Derivate	182—185
3. <i>S. v. Szentpétery</i> : Daten zur Physiographie der Mesoeruptive einiger Hochgebirge	186—209
4. <i>Á. v. Kiss</i> : Über die Katalyse bei den Ionenreaktionen. I. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion durch Kobaltkomplexe	210—229
5. <i>Sükösd József</i> : Phenolokból és acetonból előállított új vegyületekről és származékaikról	230—240

Az értekezések nyelvezetéért és tartalmáért a szerzők felelősek.
In Betreff des Inhaltes, der Übersetzung und der Schreibart der einzelnen Abhandlungen sind die Verfasser verantwortlich.

Egy új diketonról, ketonsavról és azok néhány származékáról.

Irta: KOVÁCS OSKOLÁS MARGIT.

Általános rész.

Az oxyhydrochinontrimethylaethernek egyik methoxyl csoportjához para helyzetű hidrogén atomja, igen gyenge stabilitásánál fogva, könnyen kicserélhető brómmal,¹⁾ nitro²⁾-sulfo³⁾-csoportokkal, sőt keton, vagy aldehid maradékokkal is, mely utóbbi esetben tipikus halochromiát mutató triphenylmethan vegyületek jönnek létre.⁴⁾ E hidrogén atom laza kötésének tulajdonítható, hogy az oxyhydrochinontrimethylaether könnyen vihető a Friedel—Craft-féle reakcióba és ez által átalakítható ketonokká.

Amint az irodalomból kitűnik, az oxyhydrochinontrimethylaetherből eddig csak két keton természetű anyagot állítottak elő: a trimethoxyacetophenont⁵⁾ és a trimethoxypropiofenont.⁶⁾ Az előbbit bizonyos flavon festékek szintézisének keresztülvitele végett, az utóbbit a ketoasaron azonosítása céljából. Ketonsav, vagy diketon származékai eddig egyáltalában nem voltak ismeretesek, holott ezek gazdag és speciálisan elrendezett oxymethyl tartalmuknál fogva, különféle kísérleti tanulmányokhoz érdekes és értékes kísérleti anyagokat szolgáltatnak volna.

¹⁾ Fabinyi-Széki: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 43, 2680 (1910).

²⁾ Fabinyi-Széki: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 39, 3681 (1906).

³⁾ Székely György: Bölcs. doktori ért. 1924.

⁴⁾ Széki T.: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 44, 1476 (1911).

⁵⁾ Kostanecki: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 43, 1964 (1910).

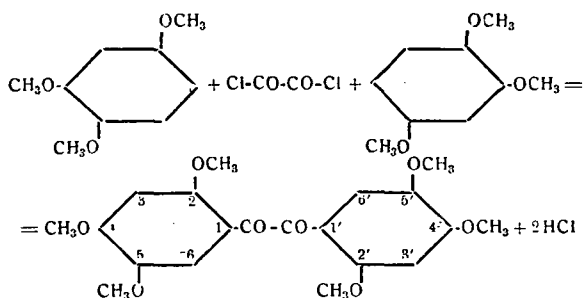
⁶⁾ Bargellini: Atti R. Acad. dei Lincei, Roma 20 I. 22 (1911) Chem. Contrbl. 1911 I. 981. — Vincenzo Paolini: Gaz. chim. ital. 40 I. 113 Chem. Contrbl. 1910, 1520.

Ez a körülmény indított arra, hogy az oxyhydrochinontrimethylaethert oxalychloriddal és más savchloridokkal reakcióba hozzam és kísérleteket végezzek új diketonok, ketonok és ketonsavak előállítására.

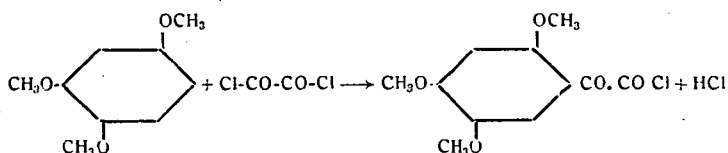
Az oxalychlorid a kísérleti körülményektől függően az oxyhydrochinontrimethylaetherrel többféleképen reagálhat s a reakció eredményeként, mint kísérleteim igazolták, mono- vagy diketonok, sőt α -ketonsavchloridok is jöhetnek létre.

Ha katalysator jelenlétében hat a két komponens egymásra, 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil keletkezik, míg katalysator nélkül egy ketonsavchlorid: a 2-4-5- trimethoxybenzoyl-formylchlorid a reakció eredménye.

Az előbbi esetben lejátszódó vegyfolyamat a következő egyenlettel fejezhető ki:



Katalysator nélkül pedig a ketonsavchlorid képződését a következőképen formulázhatjuk:

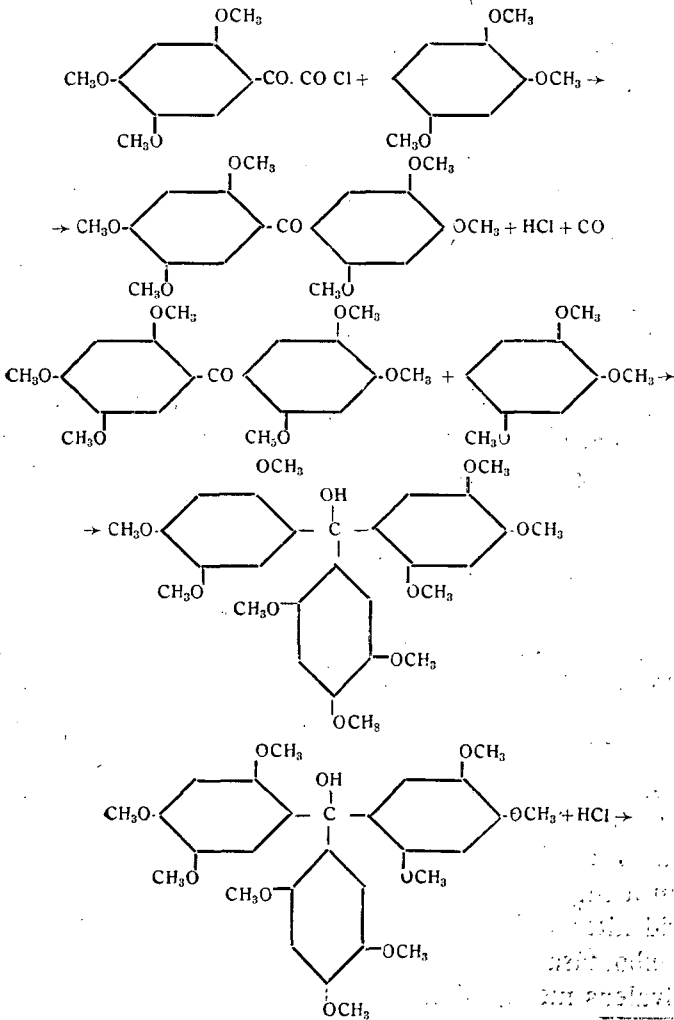


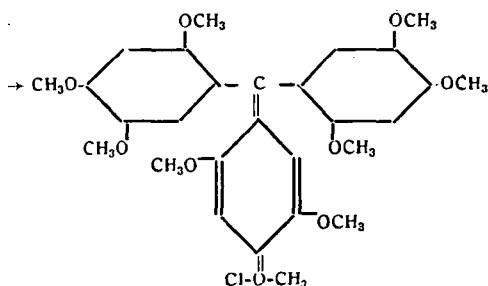
A reakció még abban az esetben is így megy végbe, ha az oxyhydrochinontrimethylaethert feleslegben vesszük.

Staudinger és Stockmann dimethylanilinből és oxalychloridból e reakcióval analog állították elő a paradimethylaminobenzoylhangyasavchloridot,⁷⁾ mely viselkedésében hason-

⁷⁾ Staudinger-Stockmann: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 42 3485, (1909).

lóságot mutatott az általam előállított α -ketonsavchloriddal, melyet asaron féleségnek fogva fel, asaroylhangyasavchloridnak is nevezhetünk. Előállítására csak indifferens oldószerben megy végbe, jó hűtés mellett s kellő idei állás, majd melegítés után. Huzamosabb idei állás esetén a képződött savchlorid még a hűtőelegyben is — valószínűleg intermedier — a 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenonná kondenzálódik egy molekula oxyhydrochinonerimethylaetherrel.





Igy egy triphenyl-methan áll elő, mely a savas közegben a halochromia jelenségét intensíven mutatja és ennek következtében a reaktív elegyet erős kékre festi. Még feltűnőbb e festék jelenléte, ha négy molekula oxyhydrochinontrimethyl-aethert és egy molekula oxalylchloridot oldószer nélkül leforasztott bombacsőben hét órán át hűtőelegyben állni hagyunk. Állandó gázfejlődés mellett egy, a keletkezett triphenylmethantól (tris-trimethoxy-triphenylmethan)⁸⁾ sötét kék elegyet kapunk, mely még jelentékeny mennyiségű asaroylhangyasavchloridot is tartalmaz.

Az asaroylhangyasavchloridot elsősorban nagyfokú instabilitása jellemzi. Benzolos oldatban előállítva, az oxalylchlorid feleslegének eltávolítása után, a sósavtól erősen füstöl és felmelegedés nélkül elbomlik. Gyorsan, lehetőleg a levegő nedvességének kizárása mellett, vízmentes benzolból kristályosítva, apró, sárga, gyorsan sötétedő kristályokat képez, melyek a zöldes árnyalatú asaroylhangyasavba mennek át.

Enyhe melegítéssel szemben az asaroylhangyasavchlorid eléggé ellenálló. A legtöbb α -ketonsavchlorid melegítéskor szénmonoxyd lehasadása mellett carbonsavchloriddá bomlik el, míg α -ketonsavchloridom hevítésre nem alakul át a várható asaronsavchloriddá.

Az asaroylhangyasavchloridot bomlékonysága miatt tisztán előállítani és analizálni nem lehet. Azonosítása közvetve, származékai alakjában történt; ezek mennyiségéből következtettem a most már alapanyagul szolgáló asaroylhangyasavchlorid kitermelési hányadosára is. Így a savchloridnak vízzel való elbontása azonnal, simán végbemegy és a savchloriddal aequivalens mennyiségű asaroylhangyasavat ad.

⁸⁾ Széki: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 44, 1476 (1911).

Jól kristályosodó, alkáliákban azonnal oldódó vegyület ez az α -ketonsav. Mint a hasonló szerkezetű vegyületek, tömény kénsavval enyhe melegítéskor, 60 százalékos kénsavval 80°C -ra melegítve, elbomlik oxyhydrochinontrimethylaetherre, szénmonoxydra és széndioxydra, jelentékeny gyantásodás mellett. Ezzel szemben, kénsav nélkül melegítve, még olvadáspontján (186°C) felül is csak részben bomlik el. Tehát sem szénmonoxyd, sem a széndioxyd belőle le nem hasítható és ennek folytán a többi α -ketonsav mintájára savvá, vagy aldehyddé át nem alakítható.

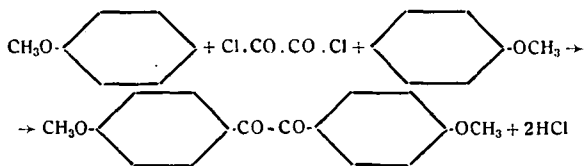
Az asaroylhangyasavchlorid azonosítása néhány acylált származék alakjában különösen símán ment végbe. Száraz ammoniák-gáz bevezetésével asaroylhangyasavamidot, anilinnal, para-toluidinnal kondenzálva asaroylhangyasavanilidot, illetve asaroylhangyasavas-paratoluidint állítottam elő. E vegyületek 100 százalékos kitermeléssel keletkeznek és mint kristályos termékek jól izolálhatók, úgy, hogy az anilidek az α -ketonsavchlorid kitermelési hányadosának meghatározását ez úton is lehetővé tették.

Az organikus savak tipikus származékait, az estereket először a savchloridból igyekeztem előállítani, közvetlenül alkoholokkal. Az asaroylhangyasavchlorid azonban erős hűtés mellett is pillanatszerűen reagált, még a magasabb rendű amylalkohollal is, jelentékeny mennyiségű gyanta képződése mellett. Szilárd termék nem vált ki a reakcios elegyből, amikor pedig ezt 22 mm-es vakuumban frakcionált lepárlásnak vettem alá, egyrészt oxyhydrochinontrimethylaethert, másrészt a megfelelő oxalsavas-diestert kaptam, jeléül annak, hogy a gyors reakció az asaroylhangyasavchloridmolekula teljes széteséséhez vezetett. Célszerűbbnek látszott az esteritést alkoholatok alkalmazásával keresztülvinni, azonban ebben az esetben sem jutottam jobb eredményhez. Végül a savchloridnál állandóbb asaroylhangyasavat használtam kiindulási anyagul és ezt melegítettem feles mennyiségű absolut alkoholal, néhány csepp tömény kénsav jelenlétében. Négy-hat órai főzés után, vízbeöntve a reakcios elegyet, kristályosan nyertem az estereket. Ezen derivatumok fizikai állandóik tekintetében megegyeznek a hasonló összetételű asaronsavasesterekkel,⁹⁾ amennyiben az egyes tagok ho-

⁹⁾ Haraszi József: Bölc. doktori ért. 1931. — Acta: Tom. II. Fasc. 2. P. 59.

molog sorba rendezve olvadási pontjukban állandó és arányos csökkenést mutatnak. Az asaronsavasisoamylestér folyadék, azért az asaroylhangyasavasisoamylestert is folyadéknak vártam, holott ez, mint jól kristályosodó vegyület jelent meg.

Az asaroylhangyasavchlorid, mint $-COCl$ csoportot tartalmazó vegyület, látszólag könnyen vihető Friedel-Craft reakcióba. Ennek feltételezése indította a 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil előállítására. A szokásos módon az asaroylhangyasavchlorid oxyhydrochinontrimethylaetherrel reagáltatva, jelentékeny gyantás anyag képződése mellett legfeljebb csak harminc százaléknyi mennyiségben adja a várt diketont. E rossz termés arra indított hogy e. benzil vegyületféleség előállítását oxyhydrochinontrimethylaetherből és oxalychloridból is megkísérleljem. Az oxalychlorid Friedel-Craft reakcióval orthodiketonok előállítására különben is alkalmas. Staudinger vizsgálatai szerint e savchloriddal phenolaetherek két molekuláját jó kitermelés mellett, símán lehet összekapcsolni diketonná.¹⁰⁾ Így állította elő anisolból az anisilt:



Az oxalychlorid alacsony forrpointú oldószerekben alumíniumchlorid jelenlétében könnyen elbomlik szénmonoxydra és phosgénre.¹¹⁾

Ezért többnyire a megfelelő monoketon jön létre, mint a phosgén reaktios terméke. Valószínű azonban az is, mint Staudinger megjegyzi, hogy minden esetben előbb α -ketonsavchlorid képződik és ez az alumíniumchlorid hatására szénmonoxydot veszítve kondenzálódik tovább monoketonná. Az alkalmazott kiindulási anyagok természetétől függően, a kapott termék vagy ortho-diketonból vagy monoketonból áll főrészből. A kondenzáció gyorsabb, vagy lassúbb lefolyása szintén befolyásolhatja a nagyobb mennyiségben keletkező anyag mineműségét.

Az oxyhydrochinontrimethylaethernél, mint phenolaether-

¹⁰⁾ Staudinger: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 45, 1594 (1912).

¹¹⁾ Staudinger: Berichte d. Deutsch. Chem. Ges. 41, 3561 (1908).

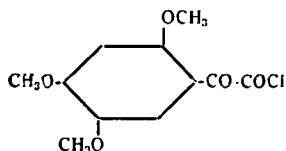
nél 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzilt kellene kapnunk, az anisil mintájára. A reaktiotermék azonban monoketont: 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenont is tartalmaz. Ez azt bizonyítja, hogy az oxyhydrochinontrimethylaethernek oxalylchloriddal való kondenzációja alig megy gyorsabban, mint a fosfgénképződés, illetve ebből a 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenon keletkezése.

A 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil szintézise asarylaldehydből az „acyloin“-kondenzáción át, tehát a 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzoinból salétromsavas oxydációval nem volt keresztülvihető. E negatív eredmény oka az asarylaldehyd methoxycsoportjainak speciális helyzetében keresendő. Az asarylaldehyd ugyanis, az utóbbi okok miatt aldehycyanhydrin nem ad.

Mivel az oxalylchlorid a -COCl csoport bevitelére alkalmas, oxyhydrochinontrimethylaetherrel reagáltatva, az asaronsavchlorid szintézisére is felhasználhatónak látszott. A két komponens azonban főrészből 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenont és kevés 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil adott, mivel az intermediert keletkezhetett asaronsavchlorid azonnal a feleslegben lévő oxyhydrochinontrimethylaetherrel kondenzálódott. Így az asaronsavchlorid és ennek elbontása útján az asaronsav nem állítható elő.

Szerkezeténél fogva a sorozatba illik az anisoyloxyhydrochinontrimethylaether, melyhez a kiindulási anyagot az anisavchlorid és oxyhydrochinontrimethylaether szolgáltatta. A reakció símán, jó termeléssel megy végbe széndisulfidos oldatban, alumíniumchlorid jelenlétében.

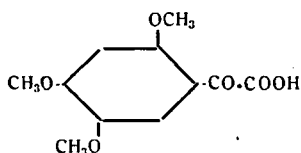
Az oxyhydrochinontrimethylaetherből ugyancsak a Friedel-Craft reakciók mintájára sikerült még egy ketont előállítanom: az ω -ohlor 2-4-5 trimethoxyacetophenont. A chloracetylchlorid még több napi állás után sem reagál az oxyhydrochinontrimethylaetherrel s több órai forralás után is csak igen lassan. Alumíniumchlorid hozzáadására azonban a reakció annyira heves, hűtőelegyben is, hogy az erős gyantásodás miatt 25 százaléknál jobb kitermelést elérni nem lehet. A kapott termék világos sárga színű, kellemetlen szagú olaj, melyet az oxyhydrochinontrimethylaethertől többszöri frakcionált desztillálással sem voltam képes teljesen megtisztítani a közeli forráspontok miatt.

Kísérleti rész.*Asaroylhangyasavchlorid.*

4 g oxyhydrochinontrimethylaethert 20 ccm, nátriummal szárított benzolban oldunk és 3 g oxalychlorid 20 ccm abs. benzolos oldatával, jeges hűtés közben, cseppenként elegyítjük. Ezután a lombikot calciumchloridos csővel látjuk el s a reakcios elegyet közönséges hőmérsékleten 15 óráig állni hagyjuk, majd visszafolyó hűtő közbeiktatása után 4 órán keresztül 70° C-os vízfürdőn tartjuk. A benzolos oldat színe lassan sötétedik, zöldes barna, majd kékes zöld árnyalatot vesz fel. A reakciót só-savgáz fejlődése kíséri. — Az oxalychlorid feleslegét 22 mm-es vakuumban ledesztilláljuk. A visszamaradt savchlorid benzolos oldata gyengén szúrós szagú, levegőn füstölő folyadék, melyből petrolaetherrel az oldott asaroylhangyasavchlorid kékes pelyhekben kicsapható. Az így kapott laza tömeg levegőn percek alatt teljesen elbomlik asaroylhangyasavvá. Bár abs. benzolból kristályosítható, bomlékonysága miatt tisztán elő nem állítható. Egyszeri kristályosítás után 110° C-on zsugorodó, 125°-on olvadó kékes sárga kristályokat ad. Vízről, alkáliáktól azonnal bomlik.

A savchlorid széndisulfidos oldatban is előállítható, ha közvetlenül a komponensek elegyítése után a reakcioelegyet 45° C-os vízfürdőn még 3 órán át melegítjük.

Célszerűbb mégis abs. benzolos oldatban dolgozni, mivel egyrészt jobb kitermelést érhetünk el (50%), másrészt pedig a savchlorid további feldolgozása abs. benzolos oldatban történik.

Asaroylhangyasav.

4 g oxyhydrochinontrimethylaether és 3 g oxalylchlorid abs. benzolos oldatának elegyítése után az előbb leírt módon előállítjuk az asaroylhangyasavchlorid benzolos oldatát. Az oxalylchlorid és benzol feleslegét 22 mm-es vákuumban elűzzük, majd a kékeszöld árnyalatú, barna, olajos maradékot 25 ccm destillált vízzel elbontjuk. Már félórai állás után a vizes elegy halvány sárga, kristályos tömeggé dermed. Leszűrés után kevés 10 százalékos alkoholból kristályosítunk.

Sárga, laza tük, melyek 186° C-on olvadnak. Jól oldja: alkohol, aceton, jégecet, benzol. — Nem oldja: ligroin, aether.

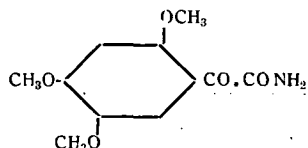
Alkáliákban könnyen oldódik.

Analysis: 5.662 mg anyag, 2.575 mg H_2O , 11.440 mg CO_2 .

$C_{11}H_{12}O_6$ formulára:

számított:	talált:
C = 54.98 %	55.11 %
H = 5.04 %	5.09 %

Asaroylhangyasav-amid.



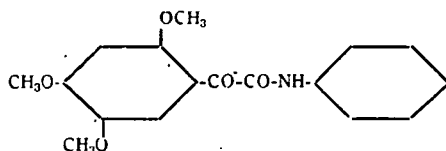
2 g oxyhydrochinontrimethylaether és 1.5 g oxalylchlorid 10—10 ccm abs. benzolos oldatának elegyítése után a szokásos módon előállítjuk az asaroylhangyasavchloridot. Az oxalylchlorid feleslegét 22 mm-es vákuumban ledestilláljuk, majd a jól hűtött benzolos oldatba fél órán át száraz ammoniák-gázt vezetünk. Sárgás, porszerű kiválás észlelhető; a benzolban nem oldódó anyagot szűrés után híg ammoniumhydroxyddal, majd desztillált vízzel mossuk. Szárítás után kevés alkoholból zöldes sárga árnyalatú, csillogó tükből kristályosodik. Olvadáspontja: 202° C.

Jól oldja: alkohol, aceton, kevésbé víz. Nem oldható: benzolban, ligroinban.

Analysis: 5.404 mg anyag, 2.683 mg H_2O , 10.888 mg CO_2 .

$C_{11}H_{13}O_5N$ formulára:

számított:	talált:
C = 55.21 %	54.95 %
H = 5.48 %	5.55 %

Asaroylhangyasav-anilid.

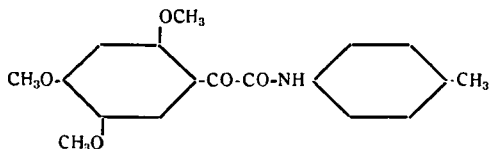
2 g oxyhydrochinontrimethylaetherből és 1.5 g oxalylchloridból abs. benzolos oldatban, az ismertetett módon asaroylhangyasavchloridot készítünk. A változatlan oxalylchlorid lepárlása után 1.3 g frissen destillált anilin 10 ccm abs. benzolos oldatát hűtés közben a savchlorid benzolos oldatához adjuk. Célszerű a reakció folyamán felszabaduló sósavgáz megkötése végett az anilin számított mennyiségének kétszeresét venni. A reaktioelegyet két órán át közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk, majd a benzolt 22 mm-es vákuumban ledestilláljuk és a száraz maradékot szűrőn kevés híg sósavval, majd dest. vízzel mossuk. Szárítás után 90%-os alkoholból kristályosítunk.

Sárgás árnyalatú, selymes fényű tűk, melyek 162° C-on olvadnak.

Jól oldja: alkohol, chloroform, kevésbé oldja jégecet. Lignoiban, petrolaetherben, vízben, lúgban nem oldódik.

Analysis: 4.155 mg anyag, 2.050 mg H₂O, 9.832 mg CO₂.
C₁₇H₁₇O₅N formulára

számított:	talált:
C = 64.74%	64.54%
H = 5.44%	5.52%

Asaroylhangyasavas-para-toluidin.

A már leírt módon 2 g oxyhydrochinontrimethylaetherből és 1.5 g oxalylchloridból mintegy 1.95 g asaroylhangyasavchloridot állítunk elő abs. benzolos oldatban. A változatlan oxalylchloridot 22 mm-es vákuumban lepároljuk s a visszamaradt tiszta savchlorid benzolos oldatát használjuk fel a para-

toluidin acylezésére. Itt is, mint az asaroylhangyasavanilidnál, kétszeres mennyiségű bázist (1.4 g) viszünk abs. benzolos oldatban a savchlorid oldatába. A reakció közönséges hőmérsékleten quantitative végbemegy és egy órai állás után a kiválatott anyag szűrhető. A terméket kevés benzollal, aetherrel, majd dest. vízzel mossuk, hogy a változatlan paratouidintól és annak sósavas sójától mentesítsük.

90%-os alkoholból fehér, laza, selymes tűkben kristályosodik: 181° C-on olvad.

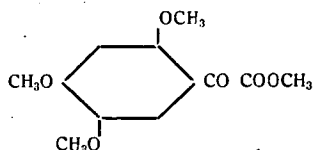
Jól oldható: alkoholban, jégecetben, acetonban. Kevésé oldja: ligroin, petrolaether; alig oldódik benzolban, chloroformban, vízben.

Analysis: 4.865 mg anyag, 2.430 mg H₂O, 11.685 mg CO₂.

C₁₈H₁₉O₅N formulára:

számított:	talált:
C = 65.63%	65.51%
H = 5.82%	5.59%

Asaroylhangyasavas-methylester.



1 g teljesen száraz, tiszta asaroylhangyasavat 3 g vízmentes methylalkoholban oldunk és néhány csepp tömény kén-sav hozzáadása után a lombikot calciumchloridos csővel elzárt visszafolyó hűtővel látjuk el, majd a reakció-elegyet vízfürdőn 4 órán át forraljuk. Lehűlés után az oldatot 40 ccm dest. vízbe öntjük. Fél órai állás után az asaroylhangyasavasmethylester szép, hosszú tűk alakjában válik ki. A kristályokat szűrjük, 10 százalékos natriumcarbonat-oldattal, majd dest. vízzel mossuk és közönséges hőmérsékleten szárítjuk, 50 százalékos methylalkoholból csaknem veszteség nélkül kristályosítható.

Fehér, csillogó, kemény tűk. Olvadáspont: 137° C.

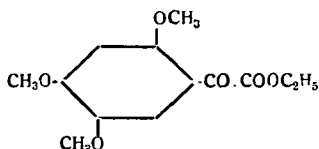
Jól oldja: alkohol, benzol, jégecet, chloroform, aether. Lúgok melegen, víz még forraláskor is alig oldja.

Analysis: 3.655 mg anyag, 1.830 mg H₂O, 7.620 mg CO₂

$C_{12}H_{14}O_6$ formulára:

számított:	talált:
C = 56.67 %	56.87 %
H = 5.55 %	5.60 %

Asaroylhangyasavas-aethylester.



1 g száraz, 186° C olvadáspontú asaroylhangyasavat 4 g abs. aethylalkoholban oldunk. Néhány csepp tömény kénsav hozzáadása után az alkoholos oldatot calciumchloridos csővel elzárt, visszafolyó hűtővel ellátott lombikban forraljuk. Az eszterítéshez 6 órai főzés szükséges, hogy a kitermelés quantitativ legyen. Ezután az elegyhez 50 ccm vizet adunk. Rövid idei állás után a kondenzációs termék fehér tűk alakjában kiválik. A kristályos anyagot szűrjük, 10 %-os natriumcarbonat-oldattal, majd dest. vízzel mossuk és közönséges hőmérsékleten szárítjuk. Benzol-ligroin (1:10) arányú elegyből kristályosítható.

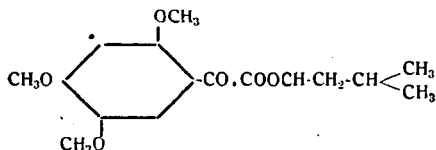
Fehér, apró, laza tűk, melyek vattaszerűen tapadnak össze. Olvadáspontja 92° C.

Alkohol, jégcet, acetón, benzol és chloroform jól oldja. Kevésbé oldódik vízben, aetherben, ligroinban, forraláskor is nehezen lúgban és petrolaetherben.

Analysis: 3.810 mg anyag, 2.005 mg H_2O , 8.155 mg CO_2
 $C_{13}H_{16}O_6$ formulára:

számított:	talált:
C = 58.18 %	58.38 %
H = 6.01 %	5.89 %

Asaroylhangyasavas-isoamylester.



2 g szárított, tiszta asaroylhangyasavat 5 g isobutylcarbionolban oldunk. Az oldathoz néhány csepp tömény kénsavat adunk, majd visszafolyó hűtővel ellátott lombikban négy órán át az isoamylalkohol forrpontján (132°C) tartjuk. A sötét barnára színeződött isoamylalkoholos oldatot lehülés után sok vízbe öntjük. Az elkülönülő olajos réteg változatlan isoamylalkohol mellett az asaroylhangyasavas isoamylestert tartalmazza. Az olajos részt aetherrel kirázzuk, az aetheres oldatot vízmentes nátriumsulfattal szárítjuk, majd az aether elűzése után a változatlan isoamylalkoholt 22 mm-es vakuumban lepároljuk. A visszamaradt sötét barna olaj főtömegében a várt esterből áll. Az olaj ligroinos oldatából jég-sóból álló hűtőelegy hőfokán még igen alacsony olvadáspontú, szennyezett kristályok válnak ki. Ismételt átkristályosítás után fehér, fényes lapocskák, melyek 65°C -on olvadnak.

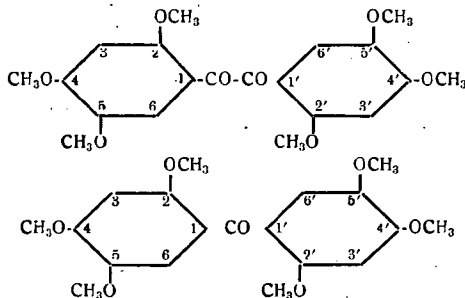
A vizes oldat óvatos bepárlásával még kevés, ugyancsak ligroinból kristályosítható isoamylester nyerhető ki.

Jól oldódik: alkoholban, acetonban, jégecetben, chloroformban, benzolban. — Kevésbé oldódik petrolaetherben. Alkáliák hidegen nem oldják.

Analysis: 3.175 mg anyag, 2.065 mg H_2O , 7.225 mg CO_2 . $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_6$ formulára:

számított:	talált:
C = 61.90 %	62.06 %
H = 7.15 %	7.27 %

2-4-5-2'-4'-5' Hexamethoxybenzil és 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenon.



2.5 g oxyhydrochinontrimethylaethert 30 ccm széndisulfidban oldunk és hűtőelegyben erősen lehűtünk. 1.25 g oxalyl-

chloridot 30 ccm széndisulfidban oldunk és a két oldatot hűtés közben elegyítjük. Ezután az oldathoz apránként 4 g finoman porított, sublimált aluminiumchloridot adunk, majd 3 órán át közönséges hőmérsékleten állni hagyjuk, végül két óráig még 45° C-os vízfürdön tartjuk. Eközben a reaktioelegy kékesbarna szilárd tömeggé dermed. Miután a széndisulfidot 22 mm-es va-kuumban ledesztilláltuk, additios terméket hűtés közben jég-darabokkal és kevés híg sósavval elbontjuk. Kékes zöld, por-szerű anyag válik külön, melyet szűrés után szárítunk. A kapott nyerstermék 2.5 g, ami 85%-os kitermelésnek felel meg. A képződött diketon a mellette levő monoketontól frakcionált kristályosítással különíthető el. Kevés forró alkohol kioldja a 2-4-5-2'-4'-5'-hexamethoxybenzophenont, mely a szüredékből vöröses kristályokban válik ki. — A szűrőn maradt zöldesfehér, porszerű anyag teljes egészében 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzilből áll. (1.3 g, tehát az egész ketonmennyiségnek 53 százaléka.)

A 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzil sok acetonból már egyszeri kristályosításra analízistiszta. Halvány sárga, apró, csillogó kristálylapok. 232° C-on olvadnak.

Jól oldható chloroformban. — Kevésbé oldja aceton, benzol, jégecet. Nehezen oldja alkohol, míg aetherben, petrolaetherben csaknem oldhatatlan.

Analysis: 4.400 mg anyag, 2.292 mg H₂O, 9.946 mg CO₂.
C₂₀H₂₂O₈ formulára:

számított:	talált:
C = 61.51 %	61.61 %
H = 5.68 %	5.83 %

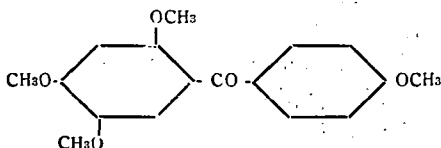
A 2-4-5-2'-4'-5' hexamethoxybenzophenon — asaroyloxyhydrochinontrimethylaether — a diketon mellett keletkezik. A frakcionált kristályosítással nyert termék (l. előbb) alkoholból újból átkristályosítva sárga, csillogó lemezekben válik ki. Olvadáspontja 147° C.

Alkohol, aceton, benzol, chloroform, jégecet jól oldja. — Nem oldható aetherben, ligroinban.

Analysis: 4.736 mg anyag, 2.603 mg H₂O, 10.921 mg CO₂.
C₁₀H₂₂O₇ formulára:

számított:	talált:
C = 62.67 %	62.89 %
H = 6.12 %	6.15 %

Anisoyloxyhydrochinontrimethylaether.
(2,4,5,4'-Tetramethoxybenzophenon.)



3 g oxyhydrochinontrimethylaether és 3 g ánisavchloridot 20—20 ccm széndisulfidban oldunk. A két komponens oldatainak elegyítése után 5 g finoman porított alumíniumchloridot adunk több részletben a reakcióelegyhez, jeges hűtés közben. Azonnal sötét barna additios termék keletkezik, erős sósavgázfejlődés közben. Az elegyet közönséges hőmérsékleten négy órán át állni hagyjuk, majd két órán keresztül vízfürdőn forraljuk. A széndisulfid ledesztillálása után a sötét barna, szilárd maradékot jeges vízzel és híg sósavval bontjuk el. A kivált világos sárga porszerű kristályokat híg nátriumcarbonatoldattal, majd dest. vízzel mossuk, végül 70%-os alkoholból kristályosítjuk.

Sárga színű, csillogó, kemény kristályok. Olvadáspontjuk 123,5° C.

Alkohol, jégcet, aceton, benzol, chloroform jól oldja; ligroin és petrolaether kevésbé oldja.

Analysis:

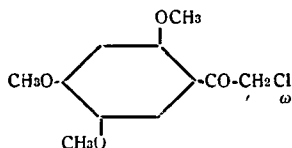
I. 5.595 mg anyag, 3.015 mg H₂O, 13.890 mg CO₂

II. 5.280 mg anyag, 2.845 mg H₂O, 13.105 mg

C₁₇H₁₈O₅ formulára:

számított:	talált:	
C = 67.52 %	I. 67.71 %	II. 67.69 %
H = 6.00 %	6.03 %	6.03 %

ω-Chlor-2-4-5 trimethoxyacetophenon.



4 g oxyhydrochinontrimethylaethert és 2.6 g chloracetylchloridot 30—30 ccm széndisulidban oldunk s az oldatok egyesítése után nyert elegyet hűtőelegyben erősen lehűtjük. Ezután 8 g finoman porított aluminiumchloridot adunk óvatosan, apró részletekben a reaktioelegyhez. Az oldat azonnal halvány zöldre színeződik, majd az aluminiumchloriddal képezett additios termék sötét barna tömeg alakjában válik ki. A reaktios elegyet egy éjszakán át jég között állni hagyjuk, majd az oldószert 22 mm-es vakuumban ledesztilláljuk. A szilárd maradék elbontása ismét erős hűtés mellett történik, apró jégdarabokkal. A folyadék felszínén sárga olaj gyűlik össze, melyet aetherrel felveszünk és az aetheres oldatot vízmentes natriumsulfattal szárítjuk. Az aether lepárlása után visszamaradt vörösbarna olajat ismételtén többször frakcionáljuk. Az első desztillálás alkalmával a változatlan oxyhydrochinontrimethylaether főtömege frakcionálásal elkülöníthető. A sárga színű olaj többszöri frakcionálás alkalmával 84° C-on desztillál át 0.5 mm nyomás mellett. Az oxyhydrochinontrimethylaethertől, mivel annak forráspontja 0.5 mm nyomás mellett 101° C. nem tisztítható meg teljesen, amint azt az analysis eredménye is igazolja.

Átható, kellemetlen szagú olaj. Színe világos sárga.

Analysis: 4.330 mg anyag, 2.372 mg H_2O , 9.340 mg CO_2 .

$C_{11}H_{13}O_4Cl$ formulára:

számított:

C = 53.97%

H = 5.36%

90% $C_{11}H_{13}O_4Cl$

+ 10% $C_9H_{12}O_3$ -ból álló elegyre

számított:

C = 58.73%

H = 5.95%

talált:

58.83%

6.13%

Dolgozatomat a M. Kir. Ferencz József-Tudományegyetem I. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Az intézet igazgatójának, méltóságos dr. Széki Tibor egyetemi nyilván. r. tanár úrnak e helyen is őszinte, hálás köszönetemet fejezem ki a rendelkezésemre bocsátott értékes anyagokért és mindenkori szíves érdeklődéséért, valamint nagybecsű, útbaigazító tanácsaiért, melyekkel lehetővé tette munkám előbbrejutását.

Ugyancsak ez úton mondok köszönetet dr. Bruckner Győző okl. vegyészmérnök, egyetemi tanársegéd úrnak, aki az org. mikro-analysis egyes módszereivel megismertetett és ezzel előállított vegyületeim elemzését nagyban megkönnyítette.

A mikro-analysiseket az Országos Magyar Természettudományi Alap támogatásával beszerzett készülékekkel végeztem.

Szeged, 1931. december hó.

Über ein neues Diketon, eine neue Ketonsäure und deren Derivate.

Von: MARGIT KOVÁCS-OSKOLÁS.

(Auszug der voranstehenden, in ungarischer Sprache geschriebenen Mitteilung.)

Es ist schon ziemlich lange bekannt, dass das 2.4.5.-Trimethoxybenzol (Oxyhydrochinontrimethylaether) ein recht mobiles Wasserstoffatom enthält. Dies ist das zur einen Methoxylgruppe para-ständige Kernatom, welches sehr leicht mit verschiedenen Substituenten ausgetauscht werden kann. Trotz dieser Kenntnis wurden bisher — auf obige Tatsache gestützt — entweder die Synthese des 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenons und des 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzils versucht, noch die der Asaroylameisensäure durchführt. Da es zu erwarten wäre, dass der hohe Methoxylgehalt und die spezielle Lage der Methoxylgruppen den oben genannten Ketonen und Ketonensäuren ein gewissermassen gesondertes chemisches Verhalten geben würde, erschien die Synthese dieser Körper besonders wünschenswert.

Verfasser gelang es durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf 2.4.5.-Trimethoxybenzol bei verschiedenen Versuchsbedingungen zu 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenon, 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzil und Asaroyl (2.4.5.-Trimethoxybenzoyl)-ameisensäurechlorid zu gelangen.

Lässt man in abs.-benzolischer Lösung äquivalente Mengen von Oxalylchlorid und 2.4.5.-Trimethoxybenzol — ohne Katalysator — reagieren, entsteht — nebst Salzsäureabspaltung — Asaroylameisensäurechlorid. Das Resultat bleibt dasselbe, wenn man einen Überschuss von 2.4.5.-Trimethoxybenzol einwirken lässt. — Nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches tritt immer eine intensive Blaufärbung zum Vorschein, welche von einem sekundär gebildeten Triphenylmethanfarbstoff herrührt. Das primär gebildete Ketonsäurechlorid reagiert

nämlich mit noch unverändertem 2.4.5.-Trimethoxybenzol und bildet zunächst (von CO- und HCl-Abspaltung begleitet) das 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenon, welches durch wiederholte Einwirkung von 2.4.5.-Trimethoxybenzol sofort in das 2.4.5.-2'.4'.5'.-2".4".5".-Nonamethoxytriphenylcarbinol übergeht. Letzteres bildet dann mit Salzsäure den blauen Triphenylmethanfarbstoff. Wenn man daher einen Überschuss von Trimethoxybenzol anwendet, kann die Reaktion sehr bedeutend in obigem Sinne verschoben werden, besonders leicht wenn man das Reaktionsgemisch — ohne Lösungsmittel — im Einschmelzrohr bei Zimmertemperatur längere Zeit stehen lässt.

Wirken die Reaktionskomponenten (1 Mol. Oxalylchlorid: 2 Mol. Trimethoxybenzol) in benzolischer Lösung und Anwesenheit von subl. Aluminiumchlorid auf einander ein, entstehen zwei Ketone, 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenon und 2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzil, stets nebeneinander. Bei stärkerer Aussenkühlung tritt die Bildung des Diketons im Vordergrund, während eine mässigere Kühlung auf die Bildung des Monoketons begünstigend wirkt. Diese Tatsache unterstützt die auch schon von anderer Seite gemachte Beobachtung, dass Oxalylchlorid durch dekomponierende Wirkung des Aluminiumchlorids zu CO und Phosgen zerfällt. Diese Wirkung kann aber bei tiefer Temperatur eher zurückgedrängt werden, als bei einer höheren Temperatur, so dass im ersteren Falle die Bildung des Diketons, im letzteren Falle die Bildung des Monoketons dominiert.

Mit Hilfe des Asaroylameisensäurechlorids, bzw. der aus dem Säurechlorid gewonnenen Asaroylameisensäure, wurden einige Derivate der Letzteren dargestellt. Es ist nennenswert, dass die Schmelzpunkte der Asaroylameisensäureester dieselbe Anomalie zeigen, welche bei den Asaronsäureestern gefunden wurde, d. h. die Schmelzpunkte sinken mit steigender Kohlenstoffatomezahl des Alkoholkomponenten.

Einiges über die dargestellten Praeparate ist nachstehend kurz angeführt:

Asaroylameisensäurechlorid wurde aus Oxyhydrochinon-trimethyläther mittels Oxalylchlorid in abs. benzolischer (oder CS₂) Lösung dargestellt. Das Säurechlorid kann — nach Verjagen des überschüssigen Oxalylchlorids — aus dem Reaktions-

gemisch mit Petroläther ausgefällt und aus Benzol umgelöst werden. Gelblichbläuliche Krystalle; Fp.: 125° C, unscharf. — Der sehr unbeständige Körper konnte durch seine Derivate identifiziert werden.

Asaroylameisensäure wurde durch hydrolytische Zersetzung (mit Wasser) des Asaroylameisensäurechlorids gewonnen. Gelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol. Fp.: 186° C.

Asaroylameisensäureamid bildet sich bei Einwirkung von trockenem Ammoniak auf eine benzolische Lösung des Asaroylameisensäurechlorids. Gelbliche Nadeln aus Alkohol. Fp.: 202° C.

Asaroylameisensäureanilid entsteht aus Asaroylameisensäurechlorid und Anilin in benzolischer Lösung. Gelbliche, seidenglänzende Nadeln aus verd. Alkohol. Fp.: 162° C.

Asaroylameisensäure-p-toluidid scheidet sich aus einer benzolischen Lösung von Asaroylameisensäurechlorid und p-Toluidin aus. Aus verd. Alkohol weisse, seidenglänzende Nadeln. Fp.: 181° C.

Asaroylameisensäuremethylester. Durch Veresterung der Asaroylameisensäure mittels Methanol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure. Weisse, harte Nadeln aus Methanol. Fp.: 137° C.

Asaroylameisensäureäthylester wurde durch Erwärmen — in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure — einer alkoholischen Lösung der Asaroylameisensäure gewonnen. Weisse, verfilzte Nadeln aus Benzol-Ligroin (1:10). Fp.: 92° C.

Asaroylameisensäureisoamylester wurde durch Veresterung der Asaroylameisensäure mittels Isobutylcarbinol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure gewonnen. Weisse, glänzende Täfelchen aus Ligroin. Fp.: 65° C.

2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzophenon und *2.4.5.-2'.4'.5'.-Hexamethoxybenzil* wurden in einer Schwefelkohlenstofflösung von Oxalylchlorid und 2.4.5.-Trimethoxybenzol mittels subl. Aluminiumchlorid, unter starker äusseren Kühlung (Kältegemisch), dargestellt. Das Monoketon wurde mit heissem Alkohol aus dem rohen Krystallgemisch herausgelöst und lieferte — nach wiederholtem Umlösen aus Alkohol — gelbe, glänzende Täfelchen, welche bei 147° C schmolzen. — Das Diketon wurde aus Aceton umgelöst. Gelbliche, feine Krystalle. Fp.: 232° C.

Anisoyloxyhydrochinontrimethylaether (2.4.5.4'.-Tetramethoxybenzophenon) wurde aus 2.4.5.-Trimethoxybenzol und Anissäurechlorid auf Einwirkung von subl. Aluminiumchlorid gewonnen (CS₂-Lösung). — Gelbe Krystalle aus 70%-igem Alkohol. Fp.: 123° C.

ω-Chlor-2.4.5.-Trimethoxyacetophenon. Aus einer Schwefelkohlenstofflösung des 2.4.5.-Trimethoxybenzols und Chloracetylchlorids in Gegenwart von subl. Aluminiumchlorid. Gelbes Öl; Kp.: 84° C, bei 0.5 mm. — Konnte nicht analysenrein gewonnen werden.

* * *

Die Mikroanalysen wurden mit Apparaten ausgeführt, welche das I. Chemische Institut der K. ung. Franz-Josef Universität mit materieller Hilfe des „Ungarischen Landesfond zur Förderung der Naturwissenschaften“ anschaffte.

Szeged, am Dezember 1931.

Daten zur Physiographie der Mesoeruptive einiger Hochgebirge.

Von S. v. SZENTPÉTERY.

Noch im Jahre 1918 vollendete ich die Untersuchung der ersten Serie jener Mesoeruptiven, welche aus den die Ungarische Tiefebene umgebenden Gebirgen stammen und zwar auf Grund des teilweise von mir, teilweise von den die Gebirge geologisch aufnehmenden Geologen gesammelten Materials. Dieses reiche Material befand sich in den Sammlungen des Siebenbürgischen und des Ungarischen Nationalmuseums, ferner in der Sammlung des k. ung. Geologischen Institutes. Einzelne Ergebnisse habe ich schon besprochen, aber nur über wenige Gebirge und auch diese nur in großen Zügen und teilweise nicht aus physiographischen, sondern aus ganz anderen Gesichtspunkten,¹⁾ weil ich immer hoffte, daß sich mir einmal vielleicht doch Gelegenheit bieten wird, die noch reichlichen Mängel durch Untersuchungen an Ort und Stelle zu ergänzen. Leider haben mich die inzwischen eingetretenen großen Begebenheiten daran verhindert und heute bin ich in der Lage, daß ich dies nichteinmal mehr hoffen kann. Auch deshalb, daß diese älteren Untersuchungsergebnisse nicht gänzlich in Verlust geraten, werde ich sie jetzt nach und nach veröffentlichen, *und zwar treu meinem ursprünglichen Manuscripte vom Jahre 1919 entsprechend*, ausgenommen die Besprechung einer neuen Analyse von einem Diabasporphyrit der Niederen Tátra.

Bei dieser Gelegenheit veröffentliche ich meine alten, sich auf die Mesoeruptiven nur der Csíkgyergyóer und Mármaroser Hochgebirge und der Niederen Tátra beziehenden Untersuchungen.

¹⁾ Jahresbericht d. k. ungarischen geolog. Anstalt f. 1917—1919. p. 268—275. Budapest, 1923. Nur ungarisch. Földtani Szemle. I. Bd. p. 125—144. Budapest, 1923. Nur ungarisch. Economic Geology. Vol. XIX. p. 392—397. New Haven, 1924.

Das Csikgyergyóer Hochgebirge.

Aus diesem Hochgebirge habe ich die Sammlungen des Franz HERBICH, G. PRIMICS, J. v. SZÁDECZKY, T. v. SZONTAGH, sowie auch meine eigene untersucht.

HERBICH hat im Jahre 1871²⁾ die alten Eruptive des Gebirges in zwei Gruppen gereiht. Die eine Gruppe nennt er „grünsteinartige Ausbruchsgesteine“, unter welche er die „Dioritaphanite“, die bei Balánbánya am rechten Ufer der Olt und am Abhange der Oltreze Glimmerschiefer durchbrechen, ferner die Nephelinsyenitgänge nördlich von Ditró im Tászokbache, dann die gegen Borszék im oberen Orotvatale befindlichen und endlich die östlich von Gyergyószentmiklós im Magas Bükkbache als breite Klötze vorkommenden, in Mandelstein übergehenden Gesteine reiht. Von diesen Gesteinen, die HERBICH³⁾ bereits im Jahre 1878 Melaphyre nannte, erwiesen sich bei genauerer Untersuchung nur die von Balánbánya als Diabas; die übrigen sind Lamprophyre (Camptonit).

Die ophitischen Augitdiabase am Abhange der Oltreze bei Balánbánya sind grünlich dunkelgrau und enthalten ziemlich viel Pyrit und Chalkopyrit. Ihre Korngröße ist durchschnittlich 0.5—1 mm. Sie bestehen wesentlich aus Andesin und Oligoklasandesin, ferner aus etwas wenigerem, blaß lilabraunem Augit. Der *Plagioklas* bildet längliche aber breite Lamellen, selten ist er leistenförmig, gewöhnlich ein von wenigen Individuen gebildeter Albitzwilling, manchmal mit Periklin und Karlsbader vereinigt. Der *Augit* ist ein dickes oder längliches xenomorphes Prisma mit einer schwach ausgeprägten Sanduhr-Struktur, welches meist von Feldspatleistchen durchzogen wird. Der größte Teil der geringen, braunen *Biotits* ist Pennin geworden. Brauner *Amphibol* ist sehr wenig. Ein guter Teil der verhältnismäßig großen Menge des Eisenerzes ist *Ilmenit*, dessen Körner und kristallskelettartige Gebilde in *Leukoxen* eingehüllt sind. Die Umwandlung ist oft vollständig. Ein anderer Teil des Eisenerzes ist *Pyrit*, neben welchem auch Chalkopyrit vorkommt. Auffallend ist die große Menge *Apatit*, dessen lange Prismen sogar die Größe eines halben mm erreichen. Der Gangcharakter des Gesteins ist offenbar.

²⁾ Jahrbücher d. k. ung. geol. Anstalt. 1871. Budapest.

³⁾ Dasselbe. Bd. V. 1878. p. 19—363. Budapest.

In die zweite Gruppe, unter die „Melaphyrgesteine“ reiht HERBICH jene Mesoeruptive, von deren Vorkommen er schreibt, daß sie am südwestlichen Ende der Jurakalksteinkette des Nagyhagymáser Gebirges eine geringe Ausdehnung besitzen; aber östlich von Balánbánya, am Fuße des Tércő werden sie gegen SO immer häufiger und westlich von Hidegség, bei Nászkolát, erreichen sie eine große Ausdehnung. Ihre Masse ist auch westlich von Nászkolát bei den Szakadátquellen beträchtlich, von wo sie sich in östlicher Richtung weiter ausdehnen. Ausser diesen Fundorten erwähnt er im Jahre 1878 noch die am Gyilkoskő und die im Sattel zwischen Öcsémteteje und Egyeskö vorkommenden „Melaphyrgesteine“. Der Ausbruch dieser Gesteine hat nach HERBICH „nach der Ablagerung des Werfener Schiefers und Guttensteiner Kalkes stattgefunden. Es ist nicht sichergestellt, ob sie in die Liaszeit reichten. Der obere Jure wurde nicht davon betroffen“. (Jahrb. V. p. 94.)

Über das Vorkommen des Serpentin schreibt HERBICH folgendes: „Im Nagyhagymáser Gebirge erscheint der Serpentin ebenfalls in dunkelgrünen Varietäten, an dem nordöstlichen Abfalle des Nászkolát, in den nordöstlichen Ursprüngen des Hidegségbaches, ferner an der Wasserscheide zwischen dem Békás und Domuktale, dem Gyümölcsénes und endlich am Gyilkoskő, wo „Sandsteine und Schiefer in der unmittelbaren Nähe des Serpentin auftreten, welche bestimmt zur Trias gehören“. (Jahrb. V. p. 97.)

Der größte Teil der von den erwähnten Stellen stammenden Gesteine, also auch der größte Teil der HERBICH'schen „Melaphyre“ stammt von Nászkolát und von dessen Westseite, vom Szakadát und ist ausnahmslos Spilitdibas. Sie sind Mandelsteine in der typischsten Ausbildung. Wenigstens die Hälfte ihrer Substanz fällt auf die durchschnittlich 2—3 mm großen, in einzelnen Exemplaren aber auch eine Größe bis 33 mm erreichenden Mandeln, die hauptsächlich *Calcit*, untergeordnet *Quarz* und *Zeolith* ausfüllt. Die Gesteine sind schwärzlich- oder graulichbraun und sehr dicht. Sie sind ziemlich zersetzt; einzelne sind sogar auch außerhalb der Mandeln mit *Calcit* sozusagen überfüllt. Die frischesten haben folgende Zusammensetzung: Die Farbe der mehr-wenigeren *Glasbasis* ist grau, selten blaßbräunlich (Szakadát), aber oft auch farblos. Die im Glas reichsten Teile findet man zwischen den Mandeln, wo sie

voll von Magnetitkristallskeletten sind; wenige, blaßbräunliche, Pyroxenkristallskelette sind auch zu finden.

Unter den kristallinen Elementen herrscht der Feldspat, meist aus der Reihe von *Andesin*, selten *Labradorit* (Szakadát), vor, dessen höchstens 0·3 mmige dünne Leisten manchmal gekrümmt sind, ja, manchmal sogar wie sich beugende Fäden aussehen. An manchen Stellen sind aus dem Glase unregelmäßige, flaumartige Feldspatbildungen mit ausgefranstem Rand ausgeschieden. Grösserer Feldspat ist nur in 1—2 Diabasen sichtbar und auch diese sind eher Einschlüsse als porphyrische Minerale: ihre ganz abgerundeten, sich bis 1 cm erhebenden Körner umgibt ein Glaskranz und im allgemeinen erscheinen sie so, wie jene, die ich aus manchem Gabbro des Persányer Gebirges kenne. In den meisten Gesteinen finden wir nur sehr geringe chloritische Spuren des ursprünglichen femischen Minerals (*Augit*); nur in den Szakadáter Gesteinen ist eine beträchtlichere Menge Chlorit. *Magnetit* ist mehrweniger ausser den Kristallskeletten, manchmal sogar sehr viel in kleinen (50 μ -ische sind bereits groß) scharf begrenzten Kriställchen. *Apatit* kann man im Feldspate nur ausnahmsweise finden. In den Mandeln erscheint ausser dem Zeolith (*Desmin*), *Calcit* und *Quarz* auch *Chlorit*, und zwar bildet er oft nahe zum äusseren Teil der Mandel eine dünne, zusammenhängende Rinde, von welcher auswärts sich noch eine dünne Calcithülle befindet. Die zersetzten Nászkoláter Diabase charakterisiert die Entkalkung des Feldspates.

Ebenfalls in Nászkolát kommen auch Diabastuffe vor. Dies sind dunkelaschengraue, makroskopisch einheitlich scheinende Gesteine. Sie enthalten sehr viel Kalk in feinkörnigen Calcitaggregaten. Ausser dem Calcit ist der größte Teil ihrer Substanz kaolinig-tonig umwandelndes Glas, mit aussergewöhnlich vielen, winzigen und sehr stark lichtbrechenden Körnchen. In das Glas ist ziemlich viel Plagioklasgebrösel eingebettet (in einigen Fällen habe ich auch *Andesin* bestimmt) und sehr viele kleine (10—15 μ -ige) rötlichbraune *Biotit*lamellen. Wenig ist der *Magnetit*, in ungleich verteilten Häufchen. Ausserdem findet man an den Rändern dunkelbraun durchscheinenden *Chromit* und braunen, gelblichbraunen *Pikotit* in unregelmäßigen, sich bis 150 μ erhebenden Körnchen; zu-

letzt erwähne ich auch die kleineren-größeren, in der Beziehung der Altersverhältnisse wichtigen *Serpentinstücke*.

Von einem ganz anderen Typus ist der hypabyssisch ausgebildete Diabas vom Gyilkoskö, der im Doggerkalkstein einen dünnen Gang bildet. Dies ist ein dunkelgrünliches grobkörniges Gestein mit sich bis 2 mm erhebenden Plagioklas aus der *Andesinreihe* und etwas weniger, größtenteils chloritisch und calcitisch zersetztem *Augit*, ausserdem mit ziemlich viel limonitischem *Magnetit*. Der Plagioklas ist gewöhnlich ein aus wenigen Individuen bestehender Albitzwilling, der an manchen Stellen epidotisch ist. Hie und da sind auch kleine Leukoxenhäufchen vorhanden, zum Zeichen des ursprünglich vorhanden gewesenen wenigen *Ilmenits*. An den von größeren Mineralien frei gelassenen winzigen, eckigen Stellen ist eine mit Chlorit bedeckte *Grundmasse* sichtbar mit sehr vielen kleinen, nahezu einheitlich auslöschenden Plagioklasmikrolith. Die ursprüngliche *ophitische Struktur* kann man infolge der Zersetzung nur stellenweise erkennen.

Bei einzelnen Arten des am Gyilkoskö vorkommenden *Serpentins* sind im grünlichgrauen, einheitlich scheinenden Grunde viel 2—4 mmigé *Bastit*lamellen und *Calcitadern*aggregate sichtbar. Seine allgemeine Eigenschaft ist, daß er viele Kalksteineinschlüsse enthält. Dies sind klein- und grösserkörnige kristallinische Kalksteinstücke mit kleinen Quarzkörnchen. Ein kleiner Teil des Calcits ist längs der Sprünge nachträglich eingesickert. Das Serpentinestein besteht vorherrschend aus *Chrysotil*, zu dem ziemlich viel *Bastit*, wenig *Chromit*, *Magnetit* und *Pikotit* kommt. Seine feinere Bildung ist so, wie die des Alsórákosser *Serpentins*.⁴⁾

G. PRIMICS⁵⁾ führt bei der Besprechung des Diabas und „Diabasporyrit“ hauptsächlich die von HERBICH bereits angeführten Fundorte an. Darauf bemerke ich auf Grund der bereits angeführten, daß die PRIMICS'schen Nászkoláter Gesteine typische Spilitdiabase und nicht Diabasporyrite sind.

Neue Primicsische Fundorte sind die erwähnten Vorkommungen aus den Kis-Békás und Hidegség Tälern.

⁴⁾ Naturw. Museumshefte. Bd. IV. p. 136—138. Kolozsvár, 1909.

⁵⁾ Dr. G. Primics: Geol. Verhältnisse der Östl. Karpathen, p. 8—10. Budapest, 1884. Ungarisch.

Die aus dem Kis-Békás Tale gesammelten Gesteine sind teilweise Spilitdiabase, teilweise Diabasporphyrite. Der Spilitdiabas ist dem Nászkoláter Typus ähnlich, nur ist sein vorherrschender Plagioklas basischer; von *Labradorit* und *Labradorbytownit*-Art, ausserdem enthält er ziemlich viele, sich bis zu 0.5 mm erhebende iddingsitische *Olivin* Kristalle (fast ohne Ausnahme Pseudomorphosen), mit den charakteristischen korrosionalen Eintiefungen. Der *Magnetit* erscheint hauptsächlich nur in Kristallskeletten. Der hierher gehörende Diabasporphyrit ist ein dunkelaschen-graues Gestein. Seine Grundmasse besteht teils aus einer stellenweise anwachsenden *Glasbasis*, die voll graulich-bräunlicher globulitischer und schwarzer ferritischer Gebilde ist; die einige μ messenden Plagioklasmikrolithe gehen stufenweise in sich bis 2 mm erhebende porphyrische, umgewandelte Plagioklasleisten aus der *Labradorreihe* über. Das Gestein enthält viel *Calcit*, die Aggregate desselben besitzen manchmal eine ziemlich gute Kristallform auch im Falle, wenn er sich auch mit ein wenig *Chlorit* und *Limonit* vereinigt, so, daß man manchmal auch an Pseudomorphosen eines femischen Minerals (*Augit*) denken kann. Aber auch die Plagioklase sind voll *Calcit*. *Pyrit* und *Limonit* vertreten das Eisenerz.

Ich untersuchte auch Diabase von Csíkgyimesfelsőlök und Bánpaták. Die Spilitdiabase von Felsőlök (ihre genaue Fundstätte ist westlich von Csíkgyimesfelsőlök, auf der linken Seite des Görbebaches, cca in der Mitte, wo sich eine kleine Quelle befindet, der Talöffnung zwischen dem Sajberge und dem Görbeberge gegenüber) sind stark schlackig, schwärzlichbraun, dem Nászkoláter Typus ähnlich, nur etwas besser umkristallisiert. Ferner ihre mit winzigen Ferritkörnchen angefüllte umwandelnde Glasbasis ist sehr untergeordnet und enthält mehrere, das ursprüngliche femische Mineral anzeigende chloritische Pseudomorphosen. Die bis 0.5 mm gewachsenen, eine typische spilitische Struktur hervorbringenden zwillingsstreifigen, feinen Plagioklasleisten sind ziemlich zersetzt, tonig; die man näher bestimmen kann, gehören zur *Andesinoligoklas*- und *Oligoklas*art. Man findet kaum 1—2 größere *Magnetit*körner. Interessant ist, daß sich an manchen Stellen breite Lamellen, oder isometrische Körner der Plagioklase und die Pseudomorphosen des farbigen Minerals zusammensammelten; die In-

tervalle zwischen den einzelnen Kristallgruppen werden intersertal von einem von Ferritkörner schwarz gefärbtem Glas ausgefüllt. Dies sind *endogene* Tiefeneinschlüsse. Es kommen aber auch *exogene* Feldspateinschlüsse vor: sich bis zu 1 cm erhebende breite Labradorlamellen, die mit Calcit umgeben sind und deren Erscheinen ebenso ist, wie im Alsórákosser Gabbroporphyr. Wir können also annehmen, daß auch hier in der Tiefe gabbroidale Gesteine sind.

Die Bánpataker Diabasporphyrite (ihre genaue Fundstätte: der mittlere Teil des Bánpatak, südwestlich von Hidegség) sind lichte, aschgraue Gesteine mit ziemlich vielen weißen und gelblichbraunen Calcitmandeln. Die gelblichbraunen Mandeln besitzen eine interessante zellige Ausbildung. Die stark umgewandelte *Grundmasse* hat eine hypokristallinische spilitische Struktur. Das Glas ist chloritisch umgeändert und enthält viele Eisenerzkristallskelette. Die kristallinen Elemente der Grundmasse: die sich selten 0.5 mm grosse, fein zwillingsstreifige Plagioklasleistchen, auf Augit deutende chloritische Pseudomorphosen und ziemlich viel Eisenerz. Der Chlorit füllt verstreut, manchmal mandelförmig die Stelle der ganz zu Grunde gegangenen Mineralien aus. Das Material dieser nachträglichen Mandel ist *Ripidolith*, der entweder in winzigen sphärolitischen Kügelchen oder in an die äussere Wand der Pseudomorphose gewachsenen feinen Lamellen erscheint; in den letzteren Fällen füllt *Pennin* oder *Calcit* den inneren Teil aus. Die Plagioklaseinsprenglinge aus der *Andesinreihe* erreichen eine Grösse bis zu 3 mm; ihr Erscheinen ist so, wie das der Feldspatleisten der Grundmasse, nur sind sie etwas stärker umgewandelt. Auch einige *Pyrit*körner kommen vor, gewöhnlich in einer blutroten *Hämatit*hülle.

Im Jahre 1914 veranstaltete E. VADÁSZ in Verbindung mit der Aufarbeitung des Juramaterials des ungarischen Geologischen Institutes einen Sammelausflug unter anderem auch ins Nagyhagymáser Gebirge, wo er sich auf die Mesoeruptive beziehende wichtige Daten sammelte, auf deren Grund er das Alter der an den Fundstellen Egyeskö, Öcsémtető, Öcsémálja und Békásszurdok vorkommenden spilitischen und ophitischen Diabase in die mittlere-obere Kreidezeit hinlegte.⁶⁾ Diese Ge-

⁶⁾ Jahresbericht d. k. ung. geol. Anstalt, i. 1914. p. 287—292.

steine habe ich selber bestimmt, die Ergebnisse meiner Untersuchungen hat Vadász kurz auch veröffentlicht (cit. loc. p. 287.), weshalb ich sie hier nicht bespreche; ich erwähne nur, daß sämtliche Eigenschaften des Békásszurdoker schlackigen Spilitdiabases darauf deuten, daß wir es hier bestimmt mit einem alten Lavastrom zu tun haben, auf welchen sich der darüber befindliche Kalkstein erst später ablagerte, also als Gang kann er keinesfalls aufgefaßt werden.

Was die besprochenen Csikgyergyóer Diabase im allgemeinen betrifft, habe ich auf Grund genauer Untersuchungen festgestellt, daß ihr größter Teil, besonders der in Nászkolát und seiner Umgebung vorkommende typische Spilit unbedingt ein Effusivum ist und nur ein kleiner Teil davon besitzt eine hypabyssische Ausbildung. Beinahe jeder ist umgewandelt infolge postvulkanischer Wirkungen, die mehr oder weniger hauptsächlich kupferhältiges Sulfiderz, besonders in der Umgebung von Balánbánya, hervorbrachten. Aus dem Gesichtspunkte des Altersverhältnisses sind die in den Nászkoláter Diabastuffen gefundenen Serpentineinschlüsse wichtig, die darauf deuten, daß der Diabas jünger ist, als der Peridotit. Wichtig wäre auch es festzustellen, aus was für einer Epoche jener Kalkstein stammt, der in Form zahlreicher Einschlüsse im Gyilkosköer Serpentin zugegen ist. Auf Grund der vollständigen physiographischen Identität und der Ähnlichkeit in den geologischen Verhältnissen nehme ich an, daß der Ausbruch des größten Teils dieser Diabase, oder wenigstens der Nászkoláter Spilitdiabase, mit den Alsórákoser, Kucsulátaer Diabasen gleichalterig, also aus der Triasepoche⁷⁾ stammt ebenso, wie auch die Bildung des Peridotits ist.

Mármaroser Hochgebirge.

Das Gebiet des Mármaroser Hochgebirges wurde geologisch von T. POSEWITZ in den Jahren 1887—1902. aufgenommen. Auf dem Aufnahmegebiet sind nur sehr wenig Eruptive,

⁷⁾ Was das Alter der Mesoeruptive betrifft, ist es wahrscheinlich hier ebenfalls so, wie im Siebenbürgischen Erzgebirge, wo kretazische Porphyrite und Diabase nur auf kleine Gebiete beschränkt vorkommen, was VADÁSZ in seinem Jahresbericht 1915 nachgewiesen hat (p. 355—358.); aber für die große Masse ist die auch von mir nachgewiesene Vorjuraepoche bestimmt, was auch VADÁSZ zugegeben hat.

meist von kleiner Ausdehnung vorhanden. Die Fundorte und die dort vorkommenden Eruptive sind folgende:

In der Gegend der Quellgewässer der *Fekete Tisza* kommt an mehreren Stellen das Mesoeruptivum^{s)} von kleineren-größeren Stücken vor, anstehend aber ist es nur an einer Stelle, und zwar in Verbindung mit Jurakalkstein zu finden. Diese Stelle „liegt auf der Ostseite der Pietrosspitze, nicht weit auf der Südseite des Bergsattels, welcher auf den Höverla führt“. Die am Ober- und Unterlaufe des Lopusankabaches, ferner neben der Mündung des Trostyenecbaches vorkommenden ähnlichen Gesteine besitzen eine sekundäre Lagerstätte.

Das Gestein des *Pietrosz*, welches POSEWITZ sowohl in seinem Jahresbericht, als auch auf der im Jahre 1893 herausgegebenen geologischen Karte (13—XXXI.) Melaphyr nennt, ist ein *Diabasporphyr*-Mandelstein von saurem Typus. Er ist graulichweiß hie und da etwas grünlich mit durchschnittlich 1 mmigen weißen Calcitmandeln. Ebenfalls Calcit umgibt die Röhren, Poren von 5—15 mm. Durchmesser, die auf die Arbeit von Bohrmuscheln folgern lassen.

Das Gestein selbst besteht vorherrschend aus Feldspat, und zwar aus Plagioklas der *Andesinreihe*; es ist also auch deswegen kein Melaphyr. In seiner Grundmasse sind wenige lichtgraue glasige Teile, in welchen viele sehr kleine, manchmal kristallskelettartige und winzige Feldspatflocken von unregelmäßiger Form vorkommen. Die gut ausgebildeten automorphen fein leistenförmigen (parallel oder unter einem kleinen Winkel: bis 10° auslöschenden) Plagioklasmikrolithe sind ausnahmslos zwillingsstreifig und übergehen stufenweise in die manchmal 5 mm breiten, lamellenförmigen porphyrischen Plagioklaskristalle, die ebenfalls polysynthetische Albitzwillinge sind. Die chloritischen Relikte des ursprünglich femischen Minerals sind spärlich, seine ursprüngliche Menge muß sehr gering gewesen sein. Der ebenfalls wenige, größere (bis 0.7 mm) sehr gut geformte *Magnetit* ist beinahe ausnahmslos zu *Limonit* zersetzt, mit stellenweise etwas *Leukoxenausscheidung*. Die Substanz der Mandeln ist ausser dem *Calcit* der *Chlorit*: *Pennin* und *Delessit*. Die 2 Chloritarten verteilen sich gewöhnlich so, daß die Mandel ent-

^{s)} Jahresbericht d. k. ung. geolog. Anstalt i. 1888. p. 83. Budapest.

weder ganz aus Delessit besteht, oder nur ihre äussere Wand. In diesem Falle ist ihr innerer Teil Pennin, dessen Lamellen, radiale Aggregate und sphärolithische Kügelchen wechselnd eine lavendelblaue, rötlichviolette und dunkelviolette anomale Doppelbrechungsfarbe besitzen.

Die am Anfange des Berggrates bei Ráho am Kamienplay vorkommenden Gabbrodiabase erwähnt POSEWITZ unter den „Dyas und Triasgesteinen (grenzbildende Gesteine“) und schreibt von ihnen, daß auf dem beim Zusammenfluß der zwei Arme des Kamienbaches auftretenden Konglomeratgebietes „grobkörniger Diabas“ vorkommt, „welcher auf dem rechten Bergufer bergauf führenden Fußsteige zu Tage tritt.“⁹⁾ Auf der geologischen Karte von Gyertyánliget (13—XXX.) ist an der bezeichneten Stelle ein ziemlich großes Gebiet angezeigt.

Der größte Teil dieses Gabbrodiabases besteht aus sich bis zu 6 mm erhebenden breiten *Plagioklaskristallen*, die sich in einem sehr vorgeschrittenen Stadium der Saussuritisierung befinden; ausserdem sind sie stellenweise auch noch glimmerig, so, daß nur ein kleiner Teil, hauptsächlich nur ihr äusserer Rand etwas frischer geblieben ist. Dieser äussere Rand erwies sich in einigen Fällen als *Labradorandesin* und *Labrador*; da sie aber eine zonare Struktur besitzen, konnte ihr innerer Teil vielleicht noch basischer sein (oder aber saurer). Es scheint, daß in den breiten Tafeln ursprünglich wenige, doch sehr feine Zwillingsleistchen gewesen sind, sie sind also den Feldspaten der Gabbros sehr ähnlich. Die ganz umgewandelten großen Feldspate werden auch von *Quarzäderchen* durchzogen. Auf den zwischen den großen Feldspatkristallen frei gebliebenen Stellen sind kleinere, bis zu 0·2 mm sinkende stämmige Feldspatlamellen und Aggregate von kleinen Augitprismen sichtbar. Die kleinen Feldspate sind polysynthetisch, oft sehr dicht zwillingsstreifig, und aus der *Labradorandesin* und der *Andesin*-art. Der *Pyroxen* ist ein längeres Prisma, besitzt aber nur selten eine gute Kristallform; oft enthält er, der ophitischen Struktur entsprechend, kleine Feldspatlamellen und ist eine ganz oder beinahe ganz farblose *Diopsid*art. Im allgemeinen ist er erstaunlich frisch, nur an wenigen Stellen chloritisiert oder cal-

⁹⁾ Jahresbericht d. k. ung. geol. Anstalt f. 1890. p. 84. Budapest.

citisiert. Die Gesteine enthielten nicht viel *Ilmenit*, aber er kam in mächtigen, manchmal 2 mm großen Kristallen vor, die aber beinahe ganz in *Leukoxen* umgewandelt sind. In einem Gestein ist auch limonitischer *Magnetit* zugegen. Im Leukoxen kann man auch *Titanit*, im Saussurit *Epidot* und *Granatkörner* erkennen.

Dies sind also in ziemlicher Tiefe gebildete hypabyssische Gesteine, deren einzelne Züge auf Gabbro, andere wieder auf Diabas deuten.

Ebenfalls in dieser Gegend, im K ó s z ó t a l e nordwestlich vom Gabbrodiabasfundort sammelte POSEWITZ im Jahre 1892 ebenfalls Diabasarten, die er aber weder in seinem Jahresbericht erwähnt, noch auf seiner geologischen Karte aufzeichnet (13—XXX.). Ihr genauer Fundort: „bei Zahlenki zwir, Kószótál“. An dieser Stelle erwähnt er eine aus rotem Schiefer bestehende Dyasinsel.¹⁰⁾

In diesen dunkelviolettbraunen, etwas gepreßten *Spilitdiabasen* sehen wir makroskopisch nur die durchschnittlich 1—3 mmigen weißen und gelblichen Mandeln, auf ihrer verwitterten Oberfläche aber deren ausgelaugte Höhlungen. Der vorherrschende Teil des Gesteins ist feldspatisch umwandelndes *Glas*, in dem ziemlich viel Plagioklasleisten und sehr viel kristallskelettförmiges oder winziges kornartiges Eisenerz (limonitischer und hämatitischer *Magnetit*) vorhanden ist. Die sich bis 2 mm erhebenden Plagioklasleisten der *Andesinreihe* enden gewöhnlich an ihren beiden Enden unregelmäßig; ebenso sind auch ihre Seiten ausgefranst. Sie sind beinahe immer gekrümmt, manchmal auch mehrfach, ihre Auslöschung ist undulös, einzelne sind zerbrochen. Aber auch der *Calcit* ist gepreßt, seine Zwillingsstreifen sind ausnahmslos gekrümmt und er löscht immer stark undulös aus. Die Zusammensetzung der häufigen Mandeln ist im großen ganzen so, daß auswendig *Magnetit* ist, auf welchem inwendig auf eine dünne Chlorithaut *Calcit* folgt, der den größten Teil der Mandel ausfüllt. Binnen der Chlorithaut befindet sich manchmal eine feine Limonithaut. Der Quarz bildet gewöhnlich allein die Mandeln.

Dieses Gestein ist den gepressten präpermischen Diabasen vom nördlichen Bükkgebirge ähnlich.

¹⁰⁾ Jahresbericht . . . i. 1892. p. 50. Budapest. Erläuterungen d. spec. geol. Karten Ungarns. Umgebung v. Gyertyánliget. Budapest, 1910.

Die im zur Nagyág gehörenden Csehovecbache neben Monostor vorkommenden Spilitdiabase sind denen im Kószótale sehr ähnlich, aber sie sind gar nicht gepreßt. Man findet ihr Vorkommen betreffend gar keine Daten im Jahresbericht von POSEWITZ vom Jahre 1897; wann er diese sammelte, auch in seinem Jahresbericht für 1901¹¹⁾ erwähnt er nur so viel von dieser Fundstätte, daß längs des Csehovecbaches, der bei Monostor die Nagyág erreicht, Hyeroglyphenschiefer aus der unteren Kreidezeit vorhanden ist.

Interessant ist der bei Nagyberézná, längs des Nagyágflusses auftretende Spilitdiabas. Von seinem Vorkommen schreibt POSEWITZ im ungarischen Teile seines Jahresberichtes vom Jahre 1901,¹²⁾ daß „dem Kuzibache gegenüber auf dem rechten Ufer der Nagyág, in der Gemarkung der Gemeinde Berezná in der Gesellschaft eines Melaphyrgesteins ebenfalls Jurakalk vorkommt“. Im deutschen Text seines Berichtes erwähnt er dies nicht (p. 45.). Das Gestein ist im frischen Bruch ein lilafarbiger, dichter, glanzloser Diabas, mit 3—5 mmigen Mandeln, die mit einer limonitischen Haut umgeben sind. Sein beträchtlicher (cca $\frac{1}{5}$) Teil ist tonisierendes lichtgraues *Glas*, sein größter Teil jedoch besteht aus ein wenig umgewandeltem *Plagioklas*, dessen durchschnittlich 0.2 mmige Leisten und Kristallskelette sich in einer typisch spilitischen, divergentstrahligen Struktur vereinigten. Im Hervorbringen der spilitischen Struktur spielt auch der limonitische *Titanmagnetit* eine Rolle, der meist in feinen Lamellen, Fäden vorkommt. Das gänzlich zersetzte wenige femische Mineral wird von *Chlorith*haufen bezeichnet. In den so zusammengesetzten Gesteinen kommen ziemlich häufig rundliche quarzierte Teile vor, wo der auf 0.4—0.5 mmigen Stellen gleichzeitig auslöschende Quarz im ersten Moment einen solchen Eindruck macht, als ob er sich so mit dem Feldspat verwoben hätte, wie sich der Augit im ophitischen Diabase mit dem Feldspate zu verweben pflegt. Der Quarz vertritt hier die Mesostasis. Betrachten wir aber, daß dieser Quarz auch den Platz der zerfallenen Feldspate (ihren inwendigen Teil oder auch das ganze Kristall) mit dem gänzlichen Behalten der Feldspatform ausfüllt, ferner, daß er auch die nachträglichen *Chlorit*- und *Limonit*aggregat^e umgibt, müssen wir den Quarz

¹¹⁾ Jahresbericht d. k. ung. geol. Anstalt f. 1901. p. 47. Budapest.

¹²⁾ Jahresbericht d. k. ung. geol. Anstalt f. 1901. p. 39., bezw. p. 45.

als Ergebnis einer nachträglichen Einsickerung, höchstwahrscheinlich eines postvulkanischen Prozesses halten. Die Struktur, die er zeigt, ist jedenfalls beachtenswert, weil dies jene quarzigen Teile sind, die infolge ihrer Wasserklarheit zwischen den zersetzten Feldspatfeldern unter dem Mikroskop beim ersten Blick auffallen. Ohne gehörige Kritik könnte man dieses Gestein leicht als Quarzdiabas bestimmen.

Diese spärlichen alten Eruptive des Mármaroser Hochgebirges sind also, ausnahmslos Diabasarten, unter welchen sowohl hypabyssisch, als auch effusiv ausgebildete Arten, weiter auch stark gepresste alte (prätriadische?) Diabase vorkommen.

Niedere Tátra.

Vom circa 50 km. langen mesoeruptiven Zug dieses Hochgebirges stand mir aus den Sammlungen des J. SZABÓ, A. KOCH, L. v. LÓCZY, J. v. SZÁDECZKY ein reiches Material zur Verfügung. Der größte Teil des Materials stammt SSW-lich von Poprád aus dem Blumental und seiner Umgebung, der kleinere Teil südlich von hier, aus dem zwischen Grenitz und Vernár befindlichen „dicken Gänge“.

Diese Gesteine hat zuerst Hans HÖFER im Jahre 1871¹³⁾ auf Grund ihrer makroskopischen Eigenschaften, natürlich unter dem Namen Melaphyr, besprochen. Ihre Bildungsepoche reihte er in die Triaszeit. Die angeführten chemischen Daten machen seine Abhandlung wertvoll. Mit seinen Ergebnissen befasse ich mich jetzt nicht eingehender; dies behalte ich mir für jene Zeit vor, wann ich diese Gesteine in Originalen untersuchen kann. Diese befinden sich in der Mineraliensammlung des Wiener Hofmuseums, nach dem Berichte vom Jahre 1917. des damaligen Direktors weil. Dr. Friedrich BERWERTH. Samuel ROTH veröffentlicht bereits im Jahre 1878¹⁴⁾ mikroskopische Untersuchungen von Tátraer Gesteinen, die auch er Melaphyre nannte. In der Einteilung folgt er Höfer. Interessant ist jener Teil seiner Abhandlung — aus welcher man die Fundorte der von ihm untersuchten Gesteine etwas schwer feststellen kann

¹³⁾ Jahrbuch d. k. k. geolog. Reichsanstalt. 1871. p. 113—147. Wien.

¹⁴⁾ Földtani Közlöny. 1878. p. 71—82. Budapest. Ungarisch.

— in dem er die Josef SZABÓischen Flammenversuchsergebnisse mit Bezug auf die Feldspat anführt. Viel wichtiger und in den meisten Zügen auch noch heute entsprechend ist die Beschreibung des Professoars G. TSCHERMAK¹⁵⁾. Leider hat TSCHERMAK diese Gegend aus persönlicher Erfahrung nicht gekannt, er beschrieb mit treffenden Worten nur 2 Stück nicht von ihm gesammelte Gesteine, deren Fundorte Hoskova und Luczivna waren.

Die von mir untersuchten Gesteine sind ausnahmslos Diabasporphyrite, die man nach ihrer mineralischen Zusammensetzung in 2 Gruppen einteilen kann. In die eine Gruppe gehören jene dichteren Gesteine, die überwiegend aus Feldspat bestehen; ihr femisches Mineral ist minimal oder nur in Spuren nachweisbar; die zum kleinen Teil glasige Grundmasse ist auch nicht so, daß man in ihrem Glase viele femische Bestandteile voraussetzen könnten. *Einige von diesen, abgesehen von der sehr geringen und nicht allgemeinen Glasbasis, nähert sich infolge seiner Säurigkeit dem Dioritporphyrittypus.* In die zweite Gruppe gehören jene grossporphyrischen (basischen) Glieder, in deren Grundmasse neben dem Feldspat auch eine beträchtliche Menge Augit vorkommt, ja in einem anderen Gestein erscheint er spärlich auch in porphyrischen Kristallen, oder wenn man in ihnen auch kein femisches Mineral nachweisen kann, lassen die Zersetzungsprodukte doch auf viele primäre femische Bildungselemente schließen. Das porphyrische Mineral ist auch bei den Gliedern dieser letzteren Gruppe in den meisten Fällen nur Feldspat; kaum finden wir in 1—2 Gesteinen je 1 porphyrisches Augitkristall; also auch in dieser Hinsicht stehen sie vom Melaphyrtypus fern. *Einige ganz kristallinische Glieder von diesen Diabasporphyriten sind petrographisch mit den Gabbroporphyriten fast identisch.*

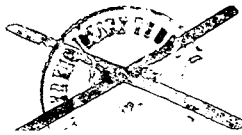
Unter die dichteren (saureren) Diabasporphyrite gehören die Gesteine des Steinbruchs neben der Straße zwischen Grenitz und Vernár, welche in der Form eines dicken Lagerganges im Sandsteine der Permepoche auftreten. Solche kommen auch SSW-lich von Poprád, im Steinbruche bei der Öffnung des Blumentals vor. Die frischesten sind die Grenitzer

¹⁵⁾ Dr. G. Tschermak: Porphyrgesteine Österreichs . . . etc. pag. 234—235. Wien, 1869.

nicht mandelsteinigen Gesteine. In deren feinkörniger, grauer oder grünlichgrauer Grundmasse kommen sich bis 3 mm erhebende weißliche Feldspatkristalle vor, die meistens glitzernde Spaltungsf lächen besitzen. Es gibt aber hier auch ganz dichte Gesteine, in deren grüner Grundmasse man nur hie und da kleine Feldspatkriställchen wahrnehmen kann. In den mikroporphyrischen Gesteinen des Blumentales dieser Art sind viele, manchmal 1 cm. große Mandeln und Mandelhohlräume.

Die Zusammensetzung der frischesten Grenitzer Gesteine ist so, daß der überwiegend vorherrschende Teil ihrer Substanz *Andesin* und *Andesinoligoklas*, seltener eine sich dem *Labradorit* nähernde Art ist. Die winzigsten Kristalle (20—30 μ) dieses Plagioklas übergehen stufenweise in die bereits erwähnten Einsprenglinge. Die Kristallform derer ist entweder automorph oder eine sich dazu nähernde breite Lamelle und nur unter den kleinsten finden wir Körner von unregelmäßiger Gestalt. Im allgemeinen sind sie chemisch etwas umgeändert (die Einsprenglinge sind es in einem etwas größeren Maße), an den meisten Kristallen kann man Glimmerisierung und Tonbildung bis zu einem gewissen Maße wahrnehmen; häufig sind auch die kleinen Calcitnester. Gewöhnlich ist er ein aus wenigen Individuen zusammengesetzter Albit, selten ein Periklinzwilling, manchmal kann man auch einen Karlsbader wahrnehmen. Ein wesentlicherer Artunterscheid zwischen dem Feldspat der Grundmasse und den Einsprenglingen ist nicht vorhanden, nur unter den erwähnten winzigsten Körnchen von unregelmäßiger Gestalt habe ich viel schwächer lichtbrechende gefunden, als die größeren Feldspate. Auf die vom Feldspate frei gelassenen kleineren eckigen Stellen beschränkt sich das manchmal auffallend frische, farblose *Glas*, welches aber in den meisten Fällen vom *Chlorit* blaßgrün gefärbt wird. Auf denselben intersertalen Stellen finden wir auf femische Minerale zeugende *Pennin*haufen, ferner ziemlich viel Eisenerz in höchstens 80 μ -ischen Kristallen. Der größte Teil des Eisenerzes ist leukoxener *Ilmenit*, aber es kommen auch *Limonit*haufen und sich weithin schlängelnde Limonitadern vor.

Die übrigen Grenitzer Gesteine unterscheiden sich von diesem Typus hauptsächlich darin, daß sie etwas feinkörniger sind, und vielen; nachträglichen Calcit enthalten; die häufigen Calcitaggregate erreichen eine Größe von 1 mm. Das Eisenerz



hat sich fast ganz in Leukoxen, untergeordnet in Limonit umgewandelt.

In den Popráder Mandelsteinen kommt die porphyrische Struktur gut zur Geltung, weil der Übergang zwischen den 2 Generationen nicht so stufenförmig ist, als bei den Vorigen. Ihre Grundmasse ist reicher an Glas, in dem sehr viele winzige, manchmal punkförmige Eisenerzkörnchen und Leukoxenhäufchen sind, welche der Grundmasse die megaskopisch schwarze Farbe geben; die reinen Stellen sind ganz farblos. Die Plagioklaseinsprenglinge aus der *Andesinreihe* sind oft mit Glas durchspinnen und einige von ihnen sind zersetzt: es wurde aus ihnen Calcit und Kaolin ausgeschieden, aber auch der Chlorit und Limonit hat sich in sie hineingezogen, ihre Substanz hat sich also mit der Substanz der Nachbarminerale vermengt. Die *Mandeln* werden hauptsächlich von *Calcit*, in geringerer Menge von *Quarz*, *Chalcedon*, *Chlorit* gefüttert oder ausgefüllt. Einzelne Popráder Exemplare sind brecciös, und an Eisenerz reichere und ärmere Teile wechseln in ihnen ab.

Die Diabasporphyrite von grossporphyrischem und ganz kristallinischem (zum Teil basischerem) Typus stammen sämtlich aus dem Blumentale, wo sie mit dichten Diabasporphyriten vorkommen. Aber auch am Grate des Schlößchens kommen solche vor. Alle sind sehr charakteristische Gesteinsarten. Ihre Grundmasse, die stellenweise nur etwas mehr ist, als die Einsprenglinge, ist in den frischesten Gesteinen dunkelgrau und scheint schon mit der Lupe feinkörnig. In den nicht ganz frischen Gesteinen ist die Farbe der Grundmasse aschgrau, grünlichgrau oder dunkelbraun. Die Feldspateinsprenglinge sind nach der Längsfläche (010) tafelige, manchmal 18 mm-ige Lamellen bei durchschnittlich 2 mm Dicke, ihre auf (010) vertikalen Schnitte haben eine lange, zwilligstreifige Leistengestalt, oder sie sind ganz kurze, manchmal beinahe isometrische Lamellen. In den frischesten Gesteinen ist ihre Farbe grau oder gelblichgrau, in den umgeänderten grünlichgrau und glanzlos. Die Mandelbildung ist spärlich; die Größe der gewöhnlich braunen oder rotbraunen Mandeln beträgt manchmal aber 2 cm.

Die Feldspateinsprenglinge sind aus der *Labradorit-Reihe*. Ihr Rand ist niemals scharf, die Grundmasse bzw. deren Elemente haben die Ausbildung einer vollkommen automorphen

Form verhindert. Sie sind immer Zwillinge, gewöhnlich aus wenigen Individuen gebildete Albitzwillinge. Ein Periklingesetz habe ich nur in einigen Fällen wahrgenommen. Die zonare Struktur ist allgemein, aber sie ist so schwach ausgeprägt, zwischen den einzelnen Zonen ist die Abweichung so minimal, daß man sie nur bei genauer Untersuchung wahrnehmen kann. Eine interessante mechanische Einwirkung auf sie ist, daß einzelne ihrer Teile in der Richtung der Spaltung nach der Basis (001) übereinander verschoben sind. Auf manchem großen Kristalle sind viele solche kleine Verwerfungen, was man besonders auf Grund der Zwillingstreifenbrechung gut wahrnehmen kann. Die auf einander ausgeglittenen Teile kittet manchmal eine dünne Chlorithaut zusammen. Die porphyrischen Plagioklase sind im allgemeinen teilweise umgewandelt: glimmerisiert oder saussuritisiert (diese zwei Umwandlungsformen kommen auch auf einunddemselben Kristalle vor), in einzelnen Fällen wurden sogar ihre Zwillingstreifen verwaschen.

Die Grundmasse besteht im Durchschnitt aus $\frac{2}{3}$ Teilen *Plagioklas* und $\frac{1}{3}$ *Augit*, *Eisenerz*. In einigen Gesteinen herrschen aber die femischen Bestandteile. Die immer zwillingstreifigen Leisten, selten etwas breiteren Lamellen der Plagioklasmikrolithe sind im allgemeinen frischer als die Einsprenglinge; ihre Größe beträgt durchschnittlich 0.3 mm., aber sie erheben sich beinahe bis zur Größe der Einsprenglinge, obzwar größere als 0.5 mm selten sind; ihre Automorphie ist ebenso, als die der Einsprenglinge; Sie sind häufig zonar mit einem basischeren inneren Kern. Die man bestimmen kann, gehören grösstenteils zur *Andesinreihe*.

Der nur in einzelnen Gesteinen, und auch dort nur spärlich in zwei Generationen auftretende *Augit* bildet in der Grundmasse blassgelblichbraune untersetzte oder längliche Prismen oder aber Körner. Die Feldspatleisten zerschneiden ihn oft in Stücke; in den meisten Fällen besitzt er eine schwach ausgeprägte zonare Sanduhrstruktur und ist sehr selten ein Zwilling nach der Querfläche (100). Er ist manchmal chloritisch. Einige Gesteine enthalten sehr spärlich auch porphyrischen *Augit*, in bis 1.5 mm erhebenden untersetzten Prismen. Der aus dem *Augit* entstandene *Delessit* besitzt eine hohe Doppelbrechungsfarbe ($n_g - n_p$ cca 0.025), sein Pleochroismus ist mässig: n_g (n_m) = grasgrün, n_p = grünlichgelb, optisch negativ, sein Achsenwinkel ist

klein. Interessant ist, daß wir in den Chloritpseudomorphosen der porphyrischen Augitkristalle immer winzige *Titanit*körnchenhaufen finden, die eventuell auf den ursprünglichen Ti-Gehalt hinweisen. Das Eisenerz ist, charakteristisch für diese Gesteine, ohne Ausnahme eine sehr feine dünne Lamelle mit dünnen, leistenförmigen Durchschnitten, und nur in den seltensten Fällen ein Korn. Die Stäbchen und die Lamellen sind manchmal 1 mm-ig. Der größte Teil dieses Eisenerzes ist von Leukoxen umgebener, oder gänzlich dazu umgewandelter *Ilmenit*, der kleinere Teil ist *Hämatit*, dessen Lamellen rotbraun, selten lebhaft rot durchsichtig oder durchscheinend und zeigen manchmal eine hohe Doppelbrechungsfarbe und sogar ein wenig Pleochroismus. Es kommen auch strahlige *Göthithäufchen* vor. Der Leukoxenkranz fehlt selbst in diesen letzteren Fällen selten, man findet sogar hie und da reinere Titanitkörner; das ursprüngliche Eisenerz ist also *Ilmenit*, resp. *Titanmagnetit* gewesen.

Einzelne Gesteine sind stark brecciös; dunklere dichte Grundmassenteile wechseln mit stärker umkristallisierten lichterem ab: dies ist ein solches Bild, wie es bei den Eruptiven von Randfazies zu sein pflegt. Die Substanz der sehr spärlichen *Mandelndeln* ist *Calcit* und *Chlorit*, die gewöhnlich zusammen auftreten; zu diesen kommt in vielen Fällen noch *Limonit* in kleineren und grösseren Aggregaten, unregelmäßig verteilt. Calcit kann man außerdem in einem umgewandelten Gestein an der Stelle des gänzlich zersetzten Augits reichlich antreffen, in Gemeinschaft mit Chlorit.

Aus diesen grossporphyrischen Diabasen hat Herr dipl. Ing. Chem. E. v. POLNER in meinem Institut ein Exemplar analysiert. Ausser dieser Analyse teile ich behufs einer Vergleichung noch paar Gesteinsanalysen mit. Hans HÖFER erwähnt in seiner zitierten Abhandlung (N. Jb. 1871. p. 127.) einen Diabasporphyrit von Luczivna in Namen „Melaphyrporphyr“, der nach der Beschreibung mit dem Diabasporphyrit von Blumental fast identisch sein kann, obwohl in seiner Analyse erstaunlich wenig MgO nachgewiesen ist. Ich teile weiter die Analyse eines charakteristischen Diabases vom Homonnaberg im Bükkgebirge mit, welches Gestein aber ein Typ der sauersten Diabasen des Bükker mesoeruptiven Zuges ist.¹⁶⁾ Die Bezeichnung ist: $a =$

¹⁶⁾ Földtani Közlöny. Bd. LVI. p. 216. Budapest, 1926.

Diabasporyrit aus Blumental, *b* = Desgl. von Luczivna; *c* = Diabas von Homonna (analysiert von Prof. J. BODNÁR).

Originalanalysen.

	a	b	c
SiO ₂	51·75	52·46	51·10
TiO ₂	2·86	—	1·19
Al ₂ O ₃	19·35	19·65	18·12
Fe ₂ O ₃	2·33	10·85	3·74
FeO	4·17	1·92	6·73
MnO	0·20	—	—
MgO	3·88	0·65	5·40
CaO	7·98	5·30	7·55
Na ₂ O	4·05	2·89	4·04
K ₂ O	1·11	1·57	0·37
P ₂ O ₅	0·34	—	—
+ H ₂ O	1·92	} 4·81 {	1·22
- H ₂ O	0·26		0·39
	100·20	100·11	99·85

Für das Gestein aus Blumental ist die grosse Menge des TiO₂ charakteristisch, dessen Menge ist hier noch grösser, als bei dem Bükker Diabas. Vom letzteren unterscheidet er sich hauptsächlich im Alkalienverhältnis.

Die Verhältniszahlen der auf 100 umgerechneten Analysendaten geben eine noch bessere Vergleichung:

	Bas : SiO ₂	Alk : CaO	Na ₂ O : CaO	K ₂ O : Na ₂ O	Alk : Al ₂ O ₃
<i>a</i>	1 : 1·5	1 : 1·8	1 : 2·1	1 : 5·5	1 : 2·4
<i>b</i>	1 : 1·6	1 : 1·5	1 : 2	1 : 2·8	1 : 3
<i>c</i>	1 : 1·2	1 : 1·9	1 : 2	1 : 1·6	1 : 2·5

Die meisten Zahlen stimmen gut überein, ausgenommen das Alkalienverhältnis. Dieses Verhältnis ist ein grundlegender Charakterzug von Bükker Gesteinen, von diesem weicht auch das Blumentaler Gestein sehr ab.

Werte nach A. OSANN:¹⁷⁾

	<i>s</i>	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>F</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>f</i>	<i>n</i>	<i>Reihe</i>	<i>k</i>	<i>A₆C₂F</i>
<i>a</i>	60·01	5·15	7·52	14·49	5·5	8·5	16	8·4	α	·99	60·43
<i>b</i>	62·29	4·51	6·74	12·74	5·5	8·5	16	7·3	β	1·16	52·23
<i>c</i>	56·89	4·54	7·12	19·79	4	7	19	9·4	α	·92	61·20

Auf Grund dieser *Typenwerte* steht der Diabasporyrit aus Blumental zwischen dem Andesittyp 67. Si Nabun und dem Ba-

¹⁷⁾ A. OSANN: Der chemischer Faktor . . . etc. Heidelberg, 1910. — Abhandl. d. Heidl. Akad. d. Wiss. M. naturd. Kl. 2. Abh. Heidl. 1913.

salttyp 72. Mt. Washburne. Seine Familienwerte (s, A, C, F, k) stimmen mit denen der Diabasfamilie überein. Der Überschuss an Al_2O_3 ist beim Luczivnaer Gestein so gross (3·17%), daß man nicht einmal umrechnen dürfte. Es kann also keinesfalls so frisch sein, wie Höfer schreibt. Ich erwähne es doch wegen Vergleichung.

	S	Al	F	Al	C	Alk	NK	MC
a	19	4	7	14	10·5	5·5	8·4	4·0
b	19·5	4·5	6	16·5	8	5·5	7·3	1·4
c	18	3·5	8·5	14	10·5	5·5	9·4	5·0

Das Blumentaler Gestein steht also nach diesen *Parametern* wieder dem Nr. 743. Basalt, Mt. Washburne am nächsten und er stimmt in der Beziehung der feldspatbildenden Elementen mit dem Homonnaer Diabas vollkommen überein, im *NK* Verhältnis aber weicht er wesentlich ab. Bei dem Luczivnaer Gestein fällt der grosse Tonerdeüberschuss und der kleine Wert von *MC* hervorstechend auf.

NIGGLISCHE WERTE:¹⁸⁾

	si	ti	qz	al	fm	c	alk	k	mg	m
a	143	5·9	— 9	31·5	31·5	24	13	·15	·51	5
b	165	—	+17	36·5	33·5	18	12	·26	·09	4
c	129	2·2	— 13	27	42	20·5	10·5	·05	·49	5

Diese *Molekularwerte* des Blumentaler Diabasporphyrit weisen gegen die ossipitgabbroidalen Magmen hin, sie er zeigt aber Verwandtschaft auch mit den dioritischen Magmen, obwohl seine *si*-Zahl ist natürlich verschieden. Der Homonnaer Diabas steht ihm in der Beziehung seiner *qz*, *c*, *mg* und *m* Werte nahe.

Neben den ossipitischen Zügen kommen die dioritischen Eigenschaften noch besser zum Ausdruck, wenn wir die *Verhältniszahlen* der Molekularwerte betrachten:

	c : alk	c : al	fm : al	fm : alk	alk : al	6 alk : si
a	1·8 : 1	1 : 1·3	1 : 1	2·4 : 1	1 : 2·4	1 : 1·8
Ossipit	3·3 : 1	1 : 1	1·2 : 1	4 : 1	1 : 3·3	1 : 2
Diorit	1·5 : 1	1 : 1·3	1·2 : 1	2·5 : 1	1 : 2	1 : 1·8

Es (*a*) steht beiläufig in der Mitte.

¹⁸⁾ P. Niggli: Gestein- und Mineralprovinzen. Bd. I. Berlin, 1923.

Werte nach NIGGLI-BECKE u. s. w.¹⁹⁾ -

	si	ε	η	ζ	k	ck	cn	θ ₀₁₁
a	143	44	55	37	·15	·59	·63	12·7
b	165	48	54	30	·26	·59	·66	17
c	129	37	47	31	·05	·61	·62	11·3
Diorit	155	43	51	36	·28	·51	·60	10·6
Ossipit	110	37	57	37	·12	·70	·72	14·2
Gabbrodiorit	135	34	47	33	·28	·59	·66	10·2

In der BECKESchen Würfelprojektion steht er (*a*) zwischen dem Diorit und dem Ossipit, in den einzelnen Schnitten bald dem einen bald dem anderen näher, in den rechteckigen Projektionen aber nimmt er seinen Platz bald (*k—ck*) neben den hier nicht angeführten Bükker Diabasen (auch in der Dodekaëderprojektion), bald (*ck—cn*) neben dem Gabbrodiorit, also neben verwandten Typen.

Die Daten der *amerikanischen Methode*²⁰⁾ sind auch beachtenswert:

	qu	or	ab	an	hy	di	mt	ilm	ap
a	2·72	6·56	34·22	31·30	2·41	11·20	3·39	5·42	·79
c	·22	2·17	34·17	30·15	18·16	5·68	5·43	2·27	—

Die systematische Stellung ist: II. 5. ³/₄. ⁴/₅, also dieselbe, welche die meisten Diabasgesteine vom Bükkgebirge besitzen.

Es ist offenbar, daß man zum Feststellen der Verwandtschaft der Diabase der Bük- und Tátragebirge noch mehrere neue Analysen benötigt, nachdem die alten Tátraer Analysen nicht in allen Beziehungen zuverlässig sind. Nach den bisherigen Untersuchungen scheint so, als ob die Tátraer Diabase, in Beziehung mit den Diabasen vom Bükkgebirge, neben ähnlicher Zusammensetzung im ganzen grossen etwas sauer wären.

*

Von diesen charakteristischen grossporphyrischen Diabastypen, zu welchen zum Verwechseln ähnlich ich aus Serbien²¹⁾

¹⁹⁾ BECKE in Tschermaks Min. Petr. Mitt. Bd. 37. p. 27—56. Wien, 1925. und SZENTPÉTERY in Acta ch. mineralogica et phys. Bd. I. p. 126—127. Szeged, 1929.

²⁰⁾ H. St. WASHINGTON: Chemical Analyses of igneous Rocks. Wash. 1917. — CROSS, IDDINGS, PIRSSON, WASHINGTON: Quantitative Classification of igneous Rocks. Chicago. 1903.

²¹⁾ SZENTPÉTERY in Resultate der wissenschaftl. Forschungen d. k. ung. Geol. Anstalt in Serbien im J. 1917. p. 122. Budapest, 1918. Ungarisch.

beschrieben habe und aus dem Inoveczgebirge für Herrn Dr. FERENCZI bestimmte, weicht eine dunkelbraune, stark schlackige Mandelsteinart des Blumentals gänzlich ab, in dem auf dem ersten Blick die sich bis 15 mm. erhebenden roten, braunen oder farblosen Quarzmandeln auffallen, ferner die um vieles kleineren, aber zahlreichen dunkelgrünen Chloritmandeln. Von den Einsprenglingen sind megaskopisch die höchstens 4 mm-igen gelblichgauen glanzlosen länglichen Feldspatlamellen sichtbar. Auf Grund seines mikroskopischen Bildes nähert sich dieses Gestein der Augitporphyritfamilie, der Diabascharakter ist aber durch das Habitus und die eigentümliche Gruppierung der Feldspateinsprenglinge noch immer so auffallend, daß man es unbedingt zwischen die Diabasporyrite reihen muß. Mehr als die Hälfte des Gesteins fällt auf die dunkle *Glasbasis*, in der sehr viele, auf die Spilite charakteristische divergent-strahlige, garbenförmig gruppierte Feldspatkristallskelette, resp. farblose Kristallite zugegen sind, von welchen nur einzelne Teile doppelbrechend sind. Die Länge dieser Feldspatkristallskelette und Kristallite erreicht sogar 0.2 mm. Um vieles kleiner sind die sich ebenfalls so gruppierenden Eisenerzstäbchen und -kristallskelette. In einer ebenfalls solchen Größe beginnen die Plagioklasmikrolithe, die in porphyrische Feldspatkristalle stufenweise übergehen, so, daß wir von 2 verschiedenen Generationen kaum sprechen können, so fortwährend scheint die Feldspatausscheidung vom Anbeginne der Kristallisierung bis zur Erstarrung. Die Gestalt der Feldspatkristalle, sowohl die der Mikrolithe, als auch die der größeren, ist eine längliche Lamelle oder eine dünne Leiste, die im allgemeinen stark umgewandelt, glimmerisch und epidotisch sind. Die näher bestimmbaren sind *Andesin-* und *Labradorandesinarten*.

Die auch ursprünglich in geringer Anzahl ausgeschiedenen femischen Einsprenglinge (Augit) bildeten meist automorphe, höchstens 1 mmige, stämmige, scharf umrandete Prismen, aber jedes einzelne Kristall ist gänzlich umgewandelt. Der so entstandene *Seladonit* kommt in den Pseudomorphosen teilweise in einzelnen lamelligen Kristallen, teilweise in aus winzigen Flocken, feinen Lamellchen und aus Fasern zusammengesetzten Häufchen vor, und zwar die zweierlei Ausbildungen zusammen oder separat. Wenn er in einheitlichen Lamellen erscheint, be-

sitzt er einen sehr starken Pleochroismus: in der Richtung der sehr guten Spaltung, mit welcher der größere Brechungsquotient (n_g) genau parallel ist, ist er sehr stark lebhaftgrün, darauf vertikal (n_p) farblos oder sehr blaß grünlichgelb. Seine Doppelbrechung erhebt sich sogar bis cca 0·042, optisch erscheint er einachsig mit negativem Charakter. In einzelnen Pseudomorphosen finden wir ausser dem kryptokristallischen und lamelligen Seladonit immer ein wenig *Hämatit* oder *Limonit*, seltener *Quarz*aggregate und *Calcit*körnchen. Ausser dem Feldspate und dem Augit ist von den ursprünglichen Mineralien auch noch ein wenig mikroporphyrisches (höchstens 0·1 mmiges) Eisenerz vorhanden: hämatischer oder limonitischer *Magnetit*, ferner leukoxener *Ilmenit*. In die Feldspate eingeschlossen habe ich sehr gute automorphe *Zirkon*- und *Rutil*kristalle wahrgenommen. Die Substanz der *Mandeln* ist *Quarz*, *Chalcedon*, *Seladonit* und *Calcit*, zu welchen in den meisten Fällen ein wenig *Hämatit*, *Magnetit* und *Limonit* hinzukommt. Der *Quarz* und der *Chalcedon* füllt die Mandelhohlräume oft in Form von sehr schönen, aus verschiedenfarbigen Schichten bestehenden Achatgebilden aus.

Aus dem *Blumentale*, aus dem Steinbruche auf der rechten Seite der Talöffnung sind auch verschiedene *agglomeratische Diabastuffe* zu Tage befördert worden. Hier kann man 2 Arten unterscheiden. Die eine Art: *der kleinkörnige agglomeratische Diabasporphyrittuff*, die sehr stark umgewandelt ist, besteht aus calcitisierten, ziemlich gleichmäßigen 0·5—2 mmigen Diabasporphyritstücken, deren Bindesubstanz Calcit, kryptokristallinische feldspatarartige und chloritische Aggregate sind. Die kleinen Agglomeratstückchen sind in vielen Fällen bis zur Unkenntlichkeit zersetzt; erkennen kann man noch die stark magnetitischen, sowie die hauptsächlich aus Feldspatleisten bestehenden splitischen Grundmassenstücke, das gänzlich zu Glimmer und Saussurit gewordene Gebrösel von porphyrischen *Feldspaten*, und *Magnetit*körnchen. Andere Einschlüsse sind die halbkristallinischen *Kalkstein*stückchen mit *Quartzit*körnchen und *Epidosit*stücke. In manchen Kalksteineinschlüssen sind auch fossilienförmige Zeichnungen sichtbar.

Die zweite Tuffart ist um vieles gröber, man kann sie auch *eruptive Breccie* nennen. Sie ist ein graulichschwar-

zes und rothbraunes Gestein, in dem auch nußgroße, poröse, schlackige Diabasstücke vorhanden sind. Der dichte, sozusagen als Bindesubstanz dienende, sehr untergeordnete Teil besteht hauptsächlich aus Diabasglas, die Breccien bestehen aus verschiedenen glasigen, halbkristallinen und holokristallinen Diabasen, unter welchen jener vorherrschend scheint, in dessen viel Eisenerz enthaltender glasiger Grundmasse häufig eine große Menge von gabelig endendem Plagioklasmikrolith vorkommt. Dann sind auch Bimssteinstücke vorhanden, in deren Poren kryptokristallinischer Quarz ist; ferner solcher, bei dessen Umkristallisierung Eisenerzkörnchen und flaumartige Feldspatsubstanz entstanden ist. Im allgemeinen geben sie ein sehr mannigfaltiges Bild.

Aus der Untersuchung des mir aus der Nied. Tatra zu Gebote stehenden Materials folgt also, daß unter den aus dieser „Melaphyrgegend“ des Gebirges gesammelten Gesteinen gerade der Melaphyr vollständig fehlt. *Diese Feststellung besteht wahrscheinlich auf das ganze mächtige Mesoeruptivum der Nied. Tatra und so vielleicht auch auf die kleinen Karpathen.* Eine bestimmte Meinung darüber werde ich natürlich nur nach der Überprüfung des HÖFER und STEINischen Materials äußern können. Jetzt ist nur das gewiß, daß unter den alten Eruptiven der Nied. Tatra der Diabasporphyr eine wichtige Rolle spielt.

*

Zum Schlusse bemerke ich, daß das unter meiner Leitung stehende Mineralogische und Geologische Institut der Universität in neuester Zeit, schon in Szeged, eine prächtige Sammlung von Gesteinen der Hohen und Nied. Tatra erhalten hat und zwar als Sammlung und Geschenk meines hochgeehrten Kollegen, des Herrn Professors I. v. GYÖRFFY. Die wissenschaftliche Bearbeitung dieser Györffy'schen Gesteine übertrug ich auf einen meiner Schüler, auf meinem Adjunkten Dr. v. E. LENGYEL, der die ihm anvertraute Aufgabe teilweise schon vollendete und einzelne Gesteinstypen bereits besprochen hat.

*

Die neue Analyse des Diabasporphyrts vom Niederen Tatragebirges hat E. POLNER mit den Mitteln der ROCKEFELLER'schen Foundation angefertigt.

Über die Katalyse bei den Ionenreaktionen.

1. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion durch Kobaltkomplexe.

von Á. v. Kiss

Nach Untersuchungen von I. BOSSÁNYI und A. URMÁNGZY.

1. Einleitung.

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde die Eisen- und Kupferionenkatalyse der Persulfat-Jodionenreaktion behandelt und diese Wirkung mit dem Valenzwechsel des Katalysators im Zusammenhange gebracht. Die vermutete katalytische Wirkung der übrigen Metallionen mit wechselnder Valenz, z. B. der Chrom-Mangan und Kobaltionen konnte nicht bestätigt werden. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür, dass die letztgenannten Kationen das dritte Valenzelektron so stark binden, dass die Persulfationen dies zu sich zu reißen nicht im Stande sind. Weil in den komplexen Chrom- und Kobaltverbindungen ist ihre dreiwertige Form die beständigere, so war es naheliegend diese Komplexe an ihre katalytische Wirkung zu untersuchen. Von den Resultaten dieser Versuche möchten wir in den folgenden berichten.

2. Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode.

Indem die Reaktion ihres weiteren Verlaufes mehrfach gestört wird, so wurde ihre Anfangsgeschwindigkeit mit der, bei der Ferri- und Jodionenreaktion benützten und sich gut bewehrten Thiosulfatmethode gemessen. Der Kürze wegen werden die experimentellen Einzählheiten nicht wiedergegeben.²⁾ Alle

¹⁾ Á. v. Kiss und I. Bossányi, Rec. trav. chim. 48 (1929) 508.

²⁾ Die Beschreibung dieses Verfahrens siehe: Á. v. Kiss und I. Bossányi, Rec. trav. chim. 52 (1932) 434. Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289.

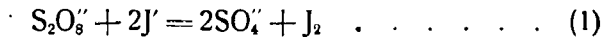
Versuche wurden bei 25°C ausgeführt. Die Temperatur des Termostaten war innerhalb 0,02°C konstant.

Die verwendeten Stoffe waren p. a. Präparate von Merck bzw. von Schehring-Kahlbaum, die auf Reinheit, besonders an Kupfer- und Eisengehalt untersucht und genügend rein gefunden bzw. entsprechender Weise gereinigt wurden. Das Kaliumpersulfat p. a. Stickstofffrei von Merck wurde durch Umkrystallisation sulfatfrei gemacht und im Exsiccator aufbewahrt. Einen Teil der benützten Chrom- und Kobaltkomplexe hat uns L. Leipnik hergestellt und auf Reinheit untersucht. Für diese Arbeit möchten wir auch an dieser Stelle danken.

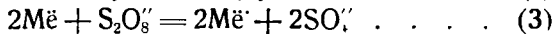
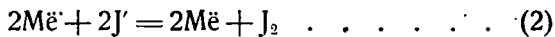
3. Der Mechanismus der Reaktion und die Berechnung.

In verdünnten wässrigen Lösungen wird die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen zweierlei Weise, durch die kinetische Salzwirkung und durch die Katalyse beeinflusst. Weil die beschleunigende Wirkung der Kobaltkomplexe viel stärker ist, als die kinetische Salzwirkung eines anderen Kationens von gleicher Ladungszahl, so muss sie als Katalyse betrachtet werden. In dem Falle kann die Reaktion folgenderweise vor sich gehen.

1. Auf dem direkten Wege nach der stöchiometrischen Bruttogleichung:



2. Über Kobaltkomplex als Katalysator in zwei Teilreaktionen.³⁾



Die Reaktion (1) geht nach Price⁴⁾ bimolekular vor sich. Wenn die mol. Anfangskonzentrationen der Persulfat- und Jodionen mit a und b und die bis zur Zeit t gebildete Jodmenge mit x bezeichnet werden,⁵⁾ so kann die Geschwindigkeit der

³⁾ Die Kationen der Kobaltkomplexe werden mit $M\ddot{e}$ bezeichnet und mit drei Ladungen versehen. Wie später ersichtlich für den Mechanismus der Reaktion ist die Ladungszahl gleichgültig, nur für die kinetische Salzwirkung ist sie maßgebend.

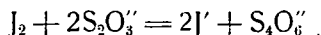
⁴⁾ T. S. Price, Z. phys. Chem. 27 (1898) 474.

⁵⁾ In unserem Falle bedeutet x die halbe mol. Konzentration des zugesetzten Thiosulfates.

Jodbildung am Reaktionswege (1) mit der Formel:

$$dx/dt = k_1(a-x)b \quad \dots \quad 1.$$

angegeben werden. Diese Formel behält aber nur solange ihre Gültigkeit, bis zum Reaktionsgemisch gegebenes Thiosulfat verbraucht wird. Wegen der Reaktion:



bleibt nämlich die Jodionenkonzentration nur solange konstant.⁶⁾

Bei der Eisenionenkatalyse der Persulfat-Jodionenreaktion⁷⁾ wurde die Erfahrung gemacht, dass der Reaktion (3) entsprechender Vorgang der Ferri- und Persulfationen geht rascher vor sich, als der Reaktion (2) entsprechender Ferri-Jodionenreaktion. Die gleichen Verhältnisse kann man auch im Falle der Katalyse durch Kobaltkomplexe erwarten. So wird die Geschwindigkeit der über dem Katalysator vor sich gehenden Jodbildung durch die Reaktion (2) bestimmt und die Reaktion (3) hält die Konzentration des Katalysators konstant. Die Reaktion (2) kann mono- oder bimolekular sein für die Jodionen und monomolekular für die Kobaltkomplexe. Die frühere Bezeichnungen beibehalten bedeuten c die mol. Anfangskonzentration des Kobaltkomplexes und y die bis zur Zeit t (bis zum Verbrauche des zum Reaktionsgemisch zugegebenen Thiosulfates) durch die Reaktion (2) gebildete Jodmenge. So besteht ein von den beiden Gleichungen:

$$dy/dt = k_2cb \quad \dots \quad 2.$$

$$dy/dt = k_3cb^2 \quad \dots \quad 3.$$

Weil im Falle der Katalyse gehen die Reaktionen (1) und (2) nebeneinander vor sich, so wird die Summe der Jodbildung mit einer der beiden Gleichungen angegeben:

$$(dx + dy)/dt = k_1(a - x - y)b + k_2bc \quad \dots \quad 4.$$

$$(dx + dy) dt = k_1(a - x - y)b + k_3b^2c \quad \dots \quad 5.$$

Aus Bequemlichkeit wurde mit der Differentialform der Gleichungen gerechnet.

⁶⁾ Anfangs wollten wir durch die Verfolgung der Jodbildung den Mechanismus der Reaktion aufzuklären. Nach einer ziemlich langwierigen Arbeit könnten wir die gestellte Frage lösen. Dabei müssten, um die Reaktionsstörenden Wirkungen aufzufinden, lange Reihen von Versuchen ausgeführt werden. Erst nachher haben wir zur Vereinfachung die Thiosulfatmethode angewandt. Der Kürze wegen werden nur die Resultaten der letzteren Versuche wiedergegeben.

⁷⁾ Á. v. Kiss und I. Bossányi, Rec. trav. chim. 48 (1929) 508.

4. Die Forderungen der Brönstedschen Theorie.

Weil alle obengenannten Vorgänge Ionenreaktionen sind, so müssen bei der Aufklärung des Mechanismus der Reaktion die Brönstedschen⁸⁾ Konstanten benützt werden. Den Zusammenhang der beiden Konstanten weisen die Gleichungen auf:

$$k_1 = h_1 f_1 f_2 / f_3 \text{ bzw. } k_2 = h_2 f_1 f_3 / f_2 \text{ bzw. } k_3 = h_3 f_1^2 f_3 / f_1 \quad . \quad . \quad 6.$$

Hier sind h_1 — h_3 die entsprechenden Brönstedschen Konstanten, f_1 — f_3 die Aktivitätskoeffizienten der einz bis drei geladenen Ionen. Nach Debye und Hückel⁹⁾ kann der Aktivitätskoeffizient eines Ions in verdünnten Lösungen mit der Formel:

$$-\log f = 0,50 n^2 / \sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad 7.$$

angegeben werden. Hier bedeuten n die Ladungszahl der Ionen, μ die Ionenstärke der Lösung nach Lewis¹⁰⁾ und 0,50 ist ein Zahlenfaktor.¹¹⁾ Die Gleichung 7 beachtet können die Formeln 6 auch geschrieben werden:

$$\log k_1 = \log h_1 + 2\sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad 8.$$

$$\log k_2 = \log h_2 - 3\sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad 9.$$

$$\log k_3 = \log h_3 - 2\sqrt{\mu} \quad . \quad . \quad . \quad 10.$$

Weil alle in der Reaktion (1) beteiligten Ionen gleichnamig geladen sind, so wird sie eine positive Salzwirkung haben. Bei der Reaktion (2) wird die kinetische Salzwirkung, wegen der entgegengesetzten Ladungen der reagierender Ionen negativ. Dies bedeutet, dass bei der Reaktion (1) wird k_1 mit der Ionenstärke der Lösung zunehmen, bei der Reaktion (2) nehmen dagegen k_2 bzw. k_3 verscheidener Weise mit der Ionenstärke ab. Wenn auch der Mechanismus der Reaktion richtig erkannt, bzw. die Gleichungen richtig gewählt wurden, werden die Ge-

⁸⁾ J. N. Brönsted Z. phys. Chem. 102 (1922) 119, 115 (1925) 337.

⁹⁾ P. Debye und E. Hückel, Phys. Zeitschr. 25 (1925) 22, 93. E. Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6 (1924) 322.

¹⁰⁾ E. N. Lewis und N. Randall, Thermodynamik, J. Springer, Leipzig (1922) 332.

¹¹⁾ Diesbetreffend siehe E. Hückel, Ergebn. d. exakt. Naturw. 6 (1924) 322.

schwindigkeitskonstanten k_1 — k_3 mit den Anfangskonzentrationen der Reaktionskomponenten sich ändern. So müssen die Brönstedschen Konstanten benützt werden.¹²⁾

5. Die Aufklärung des Mechanismus der Katalyse.

Zur Aufklärung des Mechanismus der Katalyse ist es notwendig, dass die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (1) und (2) bestimmt werden. Bei der Reaktion (1) kann dies mit der Thiosulfatmethode sehr gut erreicht werden. Indem diese Methode von uns wiederholt benützt wurde, so sehen wir von deren beschreibung ab.¹³⁾ Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (2) zeigten sich gewisse Schwierigkeiten.

Als wir die Geschwindigkeit der Reaktion (2) durch die Verfolgung der Jodbildung bestimmen wollten, hat sich herausgestellt, dass sie sehr bald stehen bleibt. Deswegen haben wir mit wachsendem dy stark abnehmende Konstanten erhalten. Weil das Gleichgewicht aus verschiedenen Gründen nicht zu bestimmen war¹⁴⁾ so konnte die Gegenreaktion nicht berücksichtigt und so auch der richtige Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_2 bzw. k_3 nicht berechnet werden.

Um die Gegenreaktion auszuschalten haben wir versucht mit der Thiosulfatmethode die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion zu messen. Dabei hat sich herausgestellt, dass wegen der Trägheit der Reaktion bzw. der dunklen Farbe des Reaktionsgemisches diese Methode hier versagt. Trotzdem konnte festgestellt werden, dass k_2 bzw. k_3 nehmen sehr stark ab mit der Konzentration des zugesetzten Thiosulfates. Die Ursache davon, dass die Reaktion (2) von den gebildeten Kobaltokomplexen verlangsamt wird.

Indem wir mit keiner der genannten Methoden genaue Werte bekommen konnten, so sehen wir von der Wiedergabe

¹²⁾ Siehe diesbetreffend auch Á. v. Kiss und I. Bossányi, Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289.

¹³⁾ Á. v. Kiss und I. Bossányi, Rec. trav. chim. 52 (1932). 434.

¹⁴⁾ Die Kobaltkomplexe bilden nämlich nach den Untersuchungen von F. Ephraim mit Jod Polyjodkomplexe mit einz bis vier Molekel Jod und die Dissoziationskonstanten dieser Komplexe sind nicht bekannt.

des reichen Versuchsmaterials ab. Diese unzuverlässigen k_2 bzw. k_3 Werte taugten auch zur graphischen Extrapolation nicht. So konnten keiner Weise die genauen Anfangswerte von k_2 bzw. von k_3 erhalten werden. Es ist die Frage ob dann von der Aufklärung des Mechanismus der Reaktion noch die Rede sein kann. Dies zu zeigen ist die Aufgabe der folgenden Auseinandersetzungen.

Aus den mit dem Katalysator gemachten Versuchen können die k_2 bzw. die k_3 -Werte folgenderweise berechnet werden. Bei diesen Versuchen ist die Summe der durch die Reaktionen (1) und (2) gebildeten Jodmenge bekannt. k_1 ist wieder aus den ohne Katalysator gemachten Versuchen zu haben. So können mit Hilfe der Gleichungen 4 und 5 die Konstanten k_2 und k_3 berechnet werden. Diesen Berechnungen liegt die Annahme zu Grunde, dass die Reaktionen (1) und (2) voneinander unabhängig nebeneinander vor sich gehen, richtiger, dass die gegenseitigen Beeinflussungen bestehen allein in der normalen kinetischen Salzwirkungen. Ohne diese Annahme kann diese Frage gar nicht behandelt werden.

Die Untersuchung des Mechanismus der Katalyse stösst wegen der schwachen katalytischen Wirkungen der Kobaltkomplexen an gewisse Schwierigkeiten. Dass k_2 bzw. k_3 entsprechend genau ausfallen sollen, müssen die Komplexe in so grossen Konzentrationen gebraucht werden, dass ihre an die Reaktion (1) ausgeübte kinetische Salzwirkung nicht vernachlässigt werden kann. Weil k_1 wegen der starken spezifischen Ionenwirkung dieser Reaktion¹⁵⁾ nach der Formel 8 nicht berechnet werden kann, haben wir experimentell so bestimmt, dass wir bei sonst gleich bleibenden Konzentrationsverhältnissen den Katalysator mit einem solchen Neutralsalze ersetzt haben, dessen Kation mit dem Katalysator gleichwertig ist. Bei den zweiwertigen Katalysatoren haben wir Kobalto- und bei den dreiwertigen Aluminiumsalze benützt. Diese Methode hat den Fehler, dass keinerlei Weise entschieden werden kann, ob die kinetische Salzwirkungen der Katalysatorkomplexe und der zu deren Ersetzung benützten Neutralsalze über-

¹⁵⁾ Á. v. Kiss und I. Bossányi, Acta Chim. Min. Phys. Univ. Seg 1 (1929) 59.

einstimmen. Aus dem Grunde können die k_2 bzw. die k_3 -Werte unbekannter Weise entstellt sein. Der Hauptfehler des ganzen Verfahrens der k_2 bzw. k_3 -Bestimmung besteht daran dass wegen der Berechnungsweise alle Versuchsfehler haufen sich in den k_3 -werten.

Bei der Aufklärung des Mechanismus der Katalyse wurde aus später ersichtlichen Gründen $1 \text{ Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \text{ I Cl}_3$ benützt.

Wenn die Konzentrationen der Reaktionskomponenten bzw. des Katalysators geändert werden, bekommt man aus oben erwehnten Gründen veränderlichen k_2 bzw. k_3 -Werte (Tabellen 1—7)¹⁶⁾ Mit wachsender Ionenstärke nimmt k_3 ab, demgegenüber nimmt k_2 zu. Nur in dem Falle, wenn bei konstantbleibender Konzentration der Jodionen die Katalysatormenge gesteigert wird (Tabelle 5) nimmt es ab. Dies Verhalten der Konstanten macht den bimolekularen Verlauf der Reaktion (2) sehr unwahrscheinlich. Nach Brönsted sollte die Reaktion (2) eine negative Salzwirkung haben. Dieser Regel wird in allen Fällen nur von k_3 befolgt.

Wie ersichtlich (Tabellen 1—7) bleibt h_3 bei allen Versuchsreihen innerhalb den Versuchsfehler konstant. In einigen Fällen (Tabellen 6 und 7) ist ein schwacher Gang dieser Konstanten nicht zu verkennen. h_2 nimmt mit der Ionenstärke immer zu. Ein Zeichen dafür, dass die Reaktion (2) trimolekular verläuft. Sie ist bimolekular für die Jodionen und monomolekular für die Kobaltkomplexe.

¹⁶⁾ In diesen und auch in den späteren Tabellen bedeuten a, b und c die Anfangskonzentrationen der Persulfat- und Jodionen bzw. des Katalysatorkomplexes. x ist die halbe mol. Konzentration des zum Reaktionsgemisch zugesetzten Thiosulfates, es wird der Kürze wegen anstatt $dx+dy$ geschrieben. t ist die zur Blaufärbung der Lösung nötige Zeit in Minuten. t Korr. bedeutet bei den blinden (ohne Thiosulfatzusatz gemachten) Versuchen die bis zur Blaufärbung der Lösung nötige Zeit in Minuten. Sie muss von t abgezogen werden. Diesbetreffend siehe: Á. v. Kiss und I. Boszányi Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289. Rec. trav. chim. 52 (1932) 434. k_1 ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1). Sie wurde bei gleichen Konzentrationsverhältnissen so bestimmt, dass der Katalysator mit einem entsprechenden Neutralsalze ersetzt wurde. Der Kürze wegen wurden die zur deren Bestimmung ausgeführten Versuche nicht wiedergegeben. Die übrigen Bezeichnungen sind ohne weiteres zu verstehen.

Tabelle 1.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	c	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,1157	5,934	0,167	0,00500	0,0100	0,00250	0,202	0,175	0,480	1,94	48,0	122
0,2315	6,134	0,67	0,00625	0,0125	0,00375	0,228	0,187	0,504	2,40	40,7	116
0,2893	4,833	0,050	0,00750	0,0150	0,00500	0,263	0,195	0,518	3,18	34,5	116
0,3472	3,883	0,033	0,00875	0,0175	0,00625	0,297	0,202	0,548	4,26	31,3	123
0,4050	3,267	0,017	0,01000	0,0200	0,00750	0,313	0,209	0,558	4,88	27,9	118
0,5208	3,167		0,01125	0,0225	0,00875	0,334	0,216	0,565	5,67	25,1	117
0,5786	2,733		0,01250	0,0250	0,01000	0,351	0,222	0,576	6,50	23,0	111
0,3581	1,300		0,01375	0,0275	0,01125	0,372	0,228	0,599	7,76	21,4	120
0,5885	1,800		0,01500	0,0300	0,01250	0,392	0,234	0,597	8,95	19,9	121
Mittel:											118

Tabelle 2.

Die c-Werte siehe bei der Tabelle 1.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,1155	4,150	0,117	0,00500	0,0125	0,208	0,180	0,561	2,35	44,9	117
0,2310	4,794	0,067	0,00635	0,0150	0,240	0,188	0,562	2,95	37,4	113
0,2890	3,883	0,050	0,00750	0,0175	0,268	0,196	0,573	3,65	32,8	113
0,3465	3,180	0,033	0,00875	0,0200	0,293	0,204	0,586	4,45	29,8	115
0,4045	2,617	0,017	0,01000	0,0225	0,316	0,212	0,645	5,72	28,7	123
0,5195	2,733		0,01125	0,0250	0,338	0,219	0,596	6,15	23,8	113
0,5780	2,433		0,01250	0,0275	0,358	0,225	0,585	6,90	21,4	112
0,6935	2,383		0,01375	0,0300	0,378	0,232	0,583	7,76	19,5	111
1,1500	3,333		0,01500	0,0325	0,399	0,238	0,580	9,00	17,9	<u>112</u>
									Mittel:	114

Tabelle 3.

Die c-Werte siehe in der Tabelle 1.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,1155	5,366	0,133	0,00625	0,0100	0,211	0,180	0,437	1,88	43,7	115
0,2310	5,834	0,067	0,00750	0,0125	0,243	0,188	0,485	2,60	38,8	119
0,2890	4,617	0,050	0,00875	0,0150	0,270	0,196	0,506	3,27	33,8	117
0,3465	3,883	0,033	0,01000	0,0175	0,295	0,204	0,502	3,85	28,7	112
0,4045	3,267	0,017	0,01125	0,0200	0,318	0,212	0,518	4,66	25,8	112
0,5195	3,150		0,01250	0,0225	0,340	0,219	0,520	5,60	23,6	113
0,5780	2,683		0,01375	0,0250	0,360	0,225	0,564	6,76	22,4	117
0,6935	2,633		0,01500	0,0275	0,380	0,232	0,551	7,60	20,0	115
1,1500	3,683		0,01625	0,0300	0,401	0,238	0,532	8,50	17,8	<u>114</u>
									Mittel:	115

Tabelle 4.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	c	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_2	h_3
0,0583	2,967	0,167	0,0050	0,010	0,00250	0,201	0,175	0,484	1,94	48,4	112
0,1166	2,267	0,067	0,0075	0,015	0,00375	0,246	0,190	0,565	3,09	37,7	117
0,1166	1,200	0,033	0,0100	0,020	0,00500	0,284	0,201	0,599	3,39	30,0	111
0,1749	1,067	0,017	0,0125	0,025	0,00625	0,318	0,208	0,640	5,76	26,1	113
0,2915	1,183		0,0150	0,030	0,00750	0,349	0,223	0,654	7,29	21,8	109
2,3310	7,167		0,0175	0,035	0,00875	0,392	0,237	0,620	9,29	17,7	109
3,4960	8,083		0,0200	0,040	0,01000	0,425	0,246	0,632	11,90	15,8	112

Mittel: 113

Tabelle 5.

a = 0,010 b = 0,020 mol.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	c	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,2205	3,067	0,050	0,00250	0,258	0,187	0,722	4,19	36,1	118
0,2205	2,600	0,050	0,00375	0,272	0,192	0,647	4,23	32,3	114
0,2756	2,900	0,033	0,00500	0,287	0,197	0,573	4,16	28,7	108
0,3308	3,043	0,033	0,00625	0,300	0,204	0,557	4,42	28,0	112
0,3308	2,733	0,017	0,00750	0,313	0,209	0,538	4,68	26,9	114
0,3859	2,867	0,017	0,00875	0,324	0,214	0,534	5,01	26,7	119
0,3859	2,650		0,01000	0,335	0,218	0,514	5,32	25,7	120
0,4409	2,850		0,01125	0,347	0,223	0,494	5,43	24,7	123
0,6867	4,200		0,01250	0,355	0,226	0,466	5,42	23,3	119

Mittel: 116

Tabelle 6.

c = 0,0025 mol.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korrr.	a	b	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,2460	12,167	0,167	0,00500	0,0100	0,202	0,175	0,478	1,93	47,8	121
0,3070	7,067	0,067	0,00750	0,0150	0,233	0,183	0,653	3,34	42,1	123
0,4298	6,160	0,050	0,01000	0,0200	0,260	0,187	0,767	4,62	38,7	128
0,4912	4,716	0,033	0,01250	0,0250	0,284	0,193	0,733	5,21	29,3	109
0,5530	3,817	0,017	0,01500	0,0300	0,327	0,199	0,768	7,19	25,6	116
									Mittel:	119
0,1157	5,834	0,167	0,00500	0,0100	0,202	0,175	0,480	1,94	40,0	122
0,1155	4,150	0,117	0,00500	0,0125	0,208	0,180	0,561	2,36	44,9	117
0,1155	5,366	0,133	0,00625	0,0100	0,211	0,180	0,437	1,88	43,7	115
0,2205	3,067	0,050	0,01000	0,0200	0,258	0,187	0,722	4,19	36,1	118
									Mittel:	118

Tabelle 7.

c = 0,0050 mol.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korrr.	a	b	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_2	h_2	k_3	h_3
0,3070	8,883	0,083	0,0050	0,010	0,238	0,180	0,516	1,52	51,6	152
0,3686	5,600	0,067	0,0075	0,015	0,264	0,187	0,618	3,83	41,3	139
0,4299	4,050	0,050	0,0100	0,020	0,287	0,193	0,696	5,05	34,8	131
0,5529	3,633	0,033	0,0125	0,025	0,309	0,199	0,743	6,28	29,7	123
0,6755	3,184	0,017	0,0150	0,030	0,327	0,208	0,785	7,52	27,8	126

Wenn die $\log k_3$ -Werte als Ordinaten und die $\sqrt{\mu}$ -Werte als Abszissen aufgetragen werden, so bekommt man Geraden mit der theoretisch erwarteten Neigung. So kann behauptet werden, dass die Reaktion (2) befolgt der Neutral-salzregel von Brönsted. Eine sehr überraschende Tatsache, wenn man bedenkt, dass wegen der ziemlich grossen Anzahl der im Reaktionsgemisch vorkommenden Ionen Nebenreaktionen stören können und der spezifischen Ioneninteraktion ein breites Gebiet vorliegt. Damit wurde auch der Mechanismus der Reaktion aufgeklärt. Es konnte gezeigt werden, dass die Katalytische Wirkung der Kobaltkomplexe eine chemische oder Zwischenreaktionskatalyse ist. Die Reaktionen (1) und (2) gehen ohne gegenseitige Störungen nebeneinander vor sich. Sie üben aufeinander nur die theoretisch erwartete, normale kinetische Salzwirkung aus.

6. Die Aenderung der katalytischen Wirkung der Lösungen der Kobaltkomplexe.

Wie bekannt ändern sich die Kobaltkomplexe mit der Zeit verschiedener Weise in wässrigen Lösungen. So braucht man zu wissen, wie beeinflussen diese Aenderungen die katalytische Wirkung der Lösungen. Bis diese Frage in ihren Einzelheiten aufgeklärt wurde, müssten viele Versuche ausgeführt werden. Wie aus den Daten der Tabelle 8 zu sehen ist,¹⁷⁾ die frisch bereiteten Lösungen haben eine kleinere katalytische Wirkung als die älteren. Stark und rasch ändern sich die katalytischen Wirkungen der Chloro-Nitrato- und Carbonatokomplexe. Die beschleunigenden Wirkungen der Aquosalzlösungen ändern sich langsamer und weniger mit der Zeit. Die mitgeteilten Versuchsdaten sind besonders bei den Komplexen, die sich rasch ändern schwer zu reproduzieren. In solchen Fällen müsste man auch die Zeit der Vorbereitung der Lösungen von dem Momente an, als das Salz mit dem Wasser in Berührung gebracht wurde, berücksichtigen. Solchen Anforderungen entsprechen die mitgeteilten Versuchsdaten nicht. Es ist die wei-

¹⁷⁾ Die mitgeteilten Versuchsdaten wurden, weil der Mechanismus der Katalyse nicht bekannt ist, einfach nach der Gleichung 1 berechnet und die so gewonnenen Konstanten mit k bezeichnet.

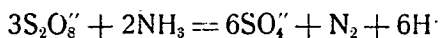
Tabelle 8.

$$a = 0,00625, b = 0,025, c = 0,0025,$$

Katalysator.	t Stunden.	k
Co (NH ₃) ₅ Cl Cl ₂	—	0,284
	1	0,287
	2	0,290
	10	0,299
	24	0,320
	480	0,388
	720	0,402
Co (NH ₃) ₅ H ₂ O Cl ₃	—	0,483
	1	0,482
	10	0,485
	24	0,487
	240	0,560
	720	0,676
Co (NH ₃) ₅ NO ₃ (NO ₃) ₂	—	0,248
	1	0,284
	3	0,311
	24	0,457
Co (NH ₃) ₅ H ₂ O NO ₃) ₃	—	0,410
	1	0,412
	24	0,415
	48	0,413
Co (NH ₃) ₄ CO ₃ ₂ SO ₄	—	0,183
	1	0,195
	5	0,210
	20	0,224

tere Frage was sind die Ursachen der Aenderung der katalytischen Wirkung.

Zerfällt das Komplex unter NH₃-Abgabe, so kann die Reaktion:



vor sich gehen.¹⁸⁾ Dass diese Reaktion nicht stöhrt, zeigen die

¹⁸⁾ Don M. Jost, J. Am. Chem. Soc. 48 (1926) 374.

in sauren bzw. in neutralen Lösungen gemachten Versuche (Tabelle 9). Um die kinetische Salzwirkung der Salpeter-bzw. Salzsäure zu kompensieren wurde bei den in neutralen Lösungen ausgeführten Versuchen zu Reaktionsgemisch Natriumnitrat-bzw. Kochsalzlösung in der der Säuremenge gleicher Konzentration zugegeben.

Tabelle 9.

$$a = 0,00625, b = 0,025, c = 0,0025.$$

Salz NaNO_3 oder NaCl , Saure HNO_3 oder HCl .

Katalysator	Saure	Salz	k
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \text{Cl}_3$	0,0025	—	0,478
	—	0,0025	0,472
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl} \text{Cl}_2$	0,084	—	0,290
	—	0,084	0,292
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} \text{NO}_3)_3$	0,0025	—	0,427
	—	0,0025	0,437
$\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3 (\text{NO}_3)_3$	0,0025	—	0,309
	—	0,0025	0,299

Zerfällt das Komplex in seiner wässrigen Lösung mit $\text{Co}(\text{OH})_3$ -Abscheidung, wie die $|\text{Co}(\text{H}_2\text{N})_4\text{CO}_3 |_2\text{SO}_4$ -Lösung, so hat es wenig Sinn mit der zeitlichen Aenderung der katalytischen Wirkung der Lösung sich zu beschäftigen.

Tabelle 10.

$$a = 0,010, b = 0,020, c = 0,0025.$$

$$k_1 = 0,187, \sqrt{\mu} = 0,260, t_{\text{Korr.}} = 0,050.$$

t Stunden.	$\times 10^3$	t Min.	k_3	h_3
—	0,2488	3,633	32,8	109
24	0,4280	6,250	37,7	125
48	0,4298	6,167	38,7	128
480	0,2748	3,467	43,5	144
720	0,2336	2,883	44,2	147

Werden die Komplexe mit der Zeit aquotisiert, so ändern sich ihre katalytischen Wirkungen solange, bis dieser Vorgang

zum Gleichgewichte lauft. Weil aus den Ionen: $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}''$ und $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3'$ die gleichen Ionen $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}'''$ entstehen, so werden die katalytischen Wirkungen der Lösungen von $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}| \text{Cl}_2$ und $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3| (\text{NO}_3)_2$ mit der Zeit beinahe gleich mit der katalytischen Wirkung der frischen $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}| \text{Cl}_3$ - oder $|\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O} (\text{NO}_3)_3$ -Lösungen. (Tabelle 8).

Tabelle 11.

$x \cdot 10^3$	t Min.	t Korr.	a	b	c	$\sqrt{\mu}$	k_1	k_3	h_3
0,1244	4,817	0,167	0,0100	0,00500	0,00250	0,202	0,175	72,4	184
0,2488	5,183	0,067	0,0125	0,00625	0,00375	0,228	0,187	58,6	167
0,3110	4,067	0,050	0,0150	0,00750	0,00500	0,263	0,195	49,7	167
0,3732	3,333	0,033	0,0175	0,00875	0,00625	0,297	0,202	43,2	170
0,4354	2,867	0,017	0,0200	0,01000	0,00750	0,313	0,209	37,2	165
0,5598	2,733		0,0225	0,01125	0,00875	0,334	0,216	34,2	160
Mittel:									169

Nach den oben angeführten Versuchsdaten sind nur solche Komplexe geeignet zur Untersuchung des Mechanismus der Katalyse, deren wässrige Lösungen genug beständig sind. Als solches hat sich $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O})|\text{Cl}_3$ erwiesen. So wurde bei der Aufklärung des Mechanismus der Katalyse dieses Salz benützt.

Wie erwähnt wurde, nach sehr langem Stehen ändert sich die katalytische Wirkung der Aquosalzlösung. (Tabellen 8 bzw. 10). Bei einer 30 Tage alten Lösung fallen die k_3 -Werte mit 40% höher aus, als bei der frisch bereiteten (Tabelle 10). Diese Unterschiede bleiben auch in saurer Lösung bestehen. Wenn auch die katalytische Wirkung der Lösung gestiegen ist, bleibt der Mechanismus ihrer Wirkungsweise unverändert. Dies zeigen die konstantbleibenden h_3 -Werte. (Tabelle 11). Weil die Lösung vollständig klar bleibt und es bildet sich kein Niederschlag, so kann diese Steigerung der katalytischen Wirkung mit keiner Kolloidbildung erklärt werden. Es bleibt nicht anderes anzunehmen, es entstehen während des Altern der Lösung näher nicht bekannte, noch reaktionsfähigere Komplexe als die Aquoionen. Vielleicht sind diese Diaquotetramminionen. Um diese aufzufinden sind Versuche im Gange.

7. Über die kinetische Salzwirkung der Reaktion (2).

Die früher besprochenen Versuchsdaten machen es erwünscht, dass die kinetische Salzwirkung der Reaktion (2) etwas eingehender untersucht wird. Nach Brönsted¹⁹⁾ hängt die kinetische Salzwirkung bei derselben Reaktion von der Ladungszahl und Konzentration der Ionen der Neutralsalze ab.

Tabelle 12.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$, $x \cdot 10^3 = 0,354$, Salz = NaNO_3

Salz	t Min.	t Korrr.	u.	k_1	k_3	h_3
0,200	7,716	0,083	0,519	0,282	13,7	149
0,175	7,600	„	0,495	0,268	15,7	153
0,150	7,600	„	0,469	0,250	17,5	151
0,125	7,483	„	0,441	0,237	19,4	148
0,100	7,183	„	0,412	0,228	22,1	147
0,075	6,983	„	0,380	0,217	24,4	141
0,050	6,416	„	0,346	0,208	29,4	145
0,025	6,016	„	0,308	0,195	33,6	140
0,010	5,484	0,067	0,282	0,195	39,1	143
0,005	5,050	„	0,273	0,193	42,9	<u>151</u>

Mittel: 148

Tabelle 13.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$,
 $x \cdot 10^3 = 0,2342$, Salz = MgCl_2

t Min.	t Korrr.	k_1	k_3	h_3
5,000	0,083	0,280	14,8	161
4,933	„	0,273	16,1	157
4,916	„	0,266	16,9	146
4,866	„	0,259	18,0	138
4,783	„	0,248	19,9	134
4,634	0,067	0,236	22,4	129
4,367	„	0,220	26,7	132
3,984	„	0,204	33,1	137
3,567	„	0,193	40,5	148
3,400	„	0,187	44,1	<u>155</u>

Mittel: 144

Tabelle 14.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$,
 $x \cdot 10^3 = 0,3732$, Salz = HCl

t Min.	t Korrr.	k_1	k_3	h_3
7,867	0,083	0,268	16,5	180
7,853	„	0,254	17,9	174
7,583	„	0,242	20,6	179
7,227	„	0,230	24,0	183
6,917	„	0,219	27,2	181
6,583	„	0,209	30,7	176
6,133	„	0,201	35,2	173
5,727	„	0,193	39,9	165
5,227	0,067	0,188	46,0	169
5,133	„	0,185	47,4	<u>167</u>

Mittel: 175

¹⁹⁾ J. N. Brönsted, Z. phys. Chem. 102 (1922) 119.

Daraus folgt, dass bei gleicher Ionenstärke üben die Neutralsalze von verschiedenen Typus die gleiche Wirkung aus. Um dies zu zeigen wurden bei gleichbleibenden Konzentrationen der Reaktionskomponenten bzw. des Katalysators in den Lösugen von einigen Neutralsalze von verschiedenem Typus versuche ausgeführt. (Tabellen 12—16).²⁰⁾ Die k_1 -Werte wurden jedesmal oben erwehnter Weise bestimmt. Zu diesem Versuchen wurden so frisch bereiteten (Tabellen 12—15), wie 30 Tage alten Lösungen (Tabelle 16) des Aquosalzes benützt.

Tabelle 15.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$
 $\times 10^3 = 0,3543$, Salz = K_2SO_4

t Min.	t Korr.	k_1	k_3	h_3
9,084	0,067	0,308	5,31	57,9
9,350	„	0,296	5,12	49,7
9,467	„	0,281	6,06	52,6
9,517	„	0,262	7,74	59,0
9,617	„	0,247	8,86	59,1
9,584	„	0,231	10,5	60,5
9,067	„	0,212	14,3	88,5
8,134	„	0,198	19,7	81,4
6,500	0,050	0,190	30,3	110
6,150	„	0,187	33,4	117

Tabelle 16.

$a = 0,0075$, $b = 0,015$, $c = 0,0050$
 $\times 10^3 = 0,2336$, Salz = $MgSO_4$

t Min.	t Korr.	k_1	k_3	h_3
6,850	0,100	0,236	7,52	82,1
6,833	„	0,233	7,89	77,1
6,763	„	0,226	8,89	77,1
6,700	„	0,222	9,59	73,1
6,583	„	0,215	10,8	72,1
6,167	0,083	0,210	13,4	77,0
5,866	„	0,200	16,2	79,8
5,083	„	0,192	22,6	93,4
4,283	„	0,187	30,1	110
4,167	0,067	0,185	32,4	114

Wie ersichtlich $NaNO_3$, HCl und $MgCl_2$ verhalten sich normal. Bei $NaNO_3$ und $MgCl_2$ stimmen die k_3 -Werte bei gleicher Ionenstärke innerhalb der Versuchsfehler miteinander überein. (Tabellen 12 und 13). Die h_3 -Werten zeigen keinen Gang, und ihre Mittelwerte stimmen miteinander sehr gut überein. Auch bei Salzsäure hat h_3 keinen Gang (Tabelle 14). Sein Mittelwert fällt aber, wegen der stärkeren katalytischen Wirkung der alten Lösung, etwas höher aus. Diese Versuche bestätigen von neuem, dass die Reaktion (2) befolgt die Neutralsalzregel von Brönsted.

²⁰⁾ In diesen Tabellen sind, um Raum zu sparen die Ionenstärken des Neutralsalzes (unter Salz) und die Ionenstärke der Lösung (unter $\sqrt{\mu}$) nur einmal (Tabelle 12) angegeben. Weil die Reihenfolge der Versuche in allen Tabellen dieselbe ist, so sind die entsprechenden Daten leicht zu finden.

Bei K_2SO_4 und $MgSO_4$ haben die h_3 -Werte einem ausgeprägten Gang. Ein Zeichen der verlangsamenden Wirkung der Sulfationen. In der Hinsicht verhält sich der besprochene Vorgang, wie die Reaktion der Ferri- und Jodionen.²¹⁾ Dies kann damit erklärt werden, dass die Sulfationen lagern sich an die Kobaltkomplexe an und so stehen sie den Jodionen in Wege.

Diese Versuchsergebnisse könnten noch durch die Untersuchung von anderen Neutralsalzen ergänzt werden. Wesentlich neues könnte man aber auch von diesen Versuchen kaum erwarten. So haben wir diese mühsame Arbeit nicht unternommen.

8. Beschleunigende Wirkung und Ladungszahl der Ionen.

Weil der Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und chemischer Konstitution nicht bekannt ist, so können wir nicht voraus sagen wie gross ist die katalytische Wirkung eines Komplexes von bekannter chemischer Zusammensetzung. Zur beantwortung dieser Frage scheinen die Kobaltkomplexe

Tabelle 17.

$a = 0,00625$, $b = 0,025$, $Kat = 0,0005$ oder $0,0025$ mol.

Katalysator.	Ladungsz.	k(0,0005)	k(0,0025)
$Co(NH_3)_5Cl Cl_2$	+ 2	0,180	0,287
$Co(NH_3)_5Cl (NO_3)_2$	+ 2	0,185	0,280
$Co(NH_3)_4CO_3 _2SO_4$	+ 1	0,164	0,184
$Co(NH_3)_4(H_2O)_2 _2(SO_4)_3$	+ 3	0,162	—
$Co(NH_3)_5H_2O Cl_3$	+ 3	0,234	0,483
$Co(NH_3)_5H_2O (NO_3)_3$	+ 3	0,204	0,410
$Co(NH_3)NO_3 (NO_3)_2$	+ 2	0,190	0,310
$K_3Co(CN)_6$	— 3	0,152	0,155
$K_3Co(C_2O_4)_3$	— 3	0,158	0,165
$CoCl_2$	+ 2	0,163	0,170
$CuSO_4$	+ 2	0,750	3,35
$K_3Cu(CN)_4$	— 3	0,159	0,163
$FeCl_3$	+ 3	1,67	10,1
$K_3Fe(CN)_6$	— 3	0,156	0,158
$K_2Fe(CN)_5NO$	— 2	0,158	0,159
$K_3Fe(SCN)_6$	— 3	4,09	—
—	—	0,152	0,158

wegen ihrer Beständigkeit und stark variablen Zusammensetzung besonders geeignet zu sein. Deswegen haben wir die Unter-

²¹⁾ A. v. Kiss und I. Bossányi, Z. anorg. allg. Chem. 191 (1930) 289.

suchungen mit diesen Stoffen angefangen. Wegen der beobachteten raschen und starken Aenderung der katalytischen Wirkung der Lösungen der Komplexe müssten diese Versuche unterbrochen werden. So lange nicht aufgeklärt ist, wie ändern sich die Komplexe in ihren wässrigen Lösungen und wie gross ist die katalytische Wirkung ihrer Umwandlungsprodukte, hat es wenig sinn diese Versuche fortzusetzen. So sehen wir diesmal von der Besprechung der jetzigen diesbetreffenden Versuchsmaterials ab. Wir möchten noch ganz kurz streifen, wie beeinflussen die Anzahl bzw. der Vorzeichen der elektrischen Ladungen die katalytische Wirkung der Komplexe.

In der Lösung von elektrisch neutralen Molekülen kann man annehmen, dass die Verteilung der Molekeln überall in der Lösung gleich ist. In Elektrolytlösungen wird aber die Konzentration der Ionen in der nächsten Nähe eines entgegengesetzt geladenen Ions grösser, als in den übrigen Teilen der Lösung. Dieser Umstand kann aus statistischen Gründen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. Die Konzentrationen der Ionen um ein anderes Ion können nach der von Bjerrum²²⁾ angegebenen Formel mit gewisser Annäherung berechnet werden. Sollte allein dieser Umstand die katalytische Wirkung der Komplexe beeinflussen, so wäre die beschleunigende Wirkung der gleichmal geladenen Komplexe gleich. Dies trifft nach den Versuchsdaten der Tabelle 17 nur sehr angenähert zu.²³⁾ Weiterhin sollen die beschleunigende Wirkungen der einz bis dreimal positiv geladenen Komplexe sich verhalten wie 1 : 6 : 36. Dies wird von den mitgeteilten Versuchsdaten nicht bestätigt.²⁴⁾ Die Ursache davon, dass

²²⁾ N. Bjerrum, Z. phys. Chem. 106 (1923) 219.

²³⁾ Alle mitgeteilten Versuche wurden mit frisch betreteten Lösungen ausgeführt. Der Zersetzungsgrad der Komplexe ist aber nicht bekannt, so weiss man nicht in welchem Masse sind die mitgeteilten Grössen an des betreffende Salz charakteristisch. Weil der Mechanismus der Katalyse bei allen untersuchten Katalysatoren nicht bekannt ist, so wurden die Versuchsdaten der Einheitlichkeit halber nach der Formel 1 berechnet. An die Konzentrationen der Katalysatoren weisen die, nach k, in Klammer gesetzten, Zahlen hin. Zum Vergleich sind zuletzt die Geschwindigkeitskonstanten der unkatalysierten Reaktion, bei gleichen Konzentrationsbedingungen, angegeben.

²⁴⁾ Andererseits sind aber Andeutungen dafür, dass die katalytische Wirkung der dreimal geladenen $\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{H}_2\text{O}$ -Ionen viel stärker ist, als

beeinflussen die im Komplex koordinativ gebundenen verschiedenen Radikale in dem Maße die Bildungsweise des Valenzelektrons, dass die Wirkung der Ladungszahldifferenz verdeckt wird. Zahlenmässig sind uns die beiden Wirkungsweisen einstweilen nicht bekannt. Dies aufzuklären ist die Aufgabe der weiteren Forschung.

Dass aber der Vorzeichen bzw. die Ladungszahl beeinflussen sehr stark die katalytischen Wirkungen der Komplexe, zeigen die Daten der Tabelle 17. Die starken katalytischen Wirkungen der Kupfer- und Eisenionen verschwinden vollständig bei ihren negativ geladenen Komplexen. Auch bei den Kobaltkomplexen hören ihre katalytischen Wirkungen auf, wenn sie negative Ladungen bekommen. Es giebt aber Ausnahmen. So hat das negativ geladene $\text{Fe}(\text{SCN})_6^-$ -Ion noch stärkere katalytische Wirkung, als das Ferriion. Schon diese mangelhafte Versuchsdaten weisen darauf hin, dass der Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und chemischer Konstitution bei den Kobaltkomplexen, wegen der Mitwirkung der beiden Faktoren sehr verwickelt sein wird. Es sind in der Richtung Versuche im Gange.

Zusammenfassung.

Es wird der Mechanismus der durch Kobaltkomplexen katalysierten Persulfat-Jodionenreaktion gegeben und es werden die Konstanten der Geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen gemessen.

Es wird gezeigt, dass die gemessenen Reaktionen befolgen der Neutralsalzregel von Brönsted.

Es werden die zeitlichen Aenderungen der katalytischen Wirkungen der Kobaltkomplexlösungen behandelt.

Es wird hingewiesen an den Zusammenhang zwischen beschleunigende Wirkung und Ladungszahl der Ionen.

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller Fonds, wegen der Unterstützung der Arbeit danken.

Szeged (Ungarn), 2. Chem. Inst. d. Univ. März. 1932.

der zweiwertigen $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^-$ -Ionen. Die bisherigen Versuchsdaten scheinen nämlich darauf hinzuweisen, dass in der Chlorosalzlösung wird die katalytische Wirkung vorwiegend durch die Aquoionen ausgeübt. Weil diese Versuchsergebnisse noch gewisser Kontrolle bedürfen, wurden sie diesmal nicht ausführlicher besprochen.

Phenolokból és acetonból előállított új vegyületekről és származékaikról.

Irta: SÜKÖSD JÓZSEF.

Általános rész.

A zsírsorozatba tartozó ketonoknak és aldehideknek phenolokkal való kondenzálásával már rég óta többen foglalkoznak, mivel az említett vegyületfélések egyesítése alkalmával nem keletkeznek hasonló (analog) összetételű vegyületek, hanem az alkalmazott phenol minőségétől függően különböző és több esetben — még a mai napig sem pontosan felderített szerkezetű termékek jönnek létre. Ez a körülmény az oka annak, hogy főképen a ketonok és phenolok között lefolyó reakciók tanulmányozása még most is a különösebb érdeklődéssel bíró organikus chemiai vizsgálatok körébe esik.

A régebbi időkből ilyen irányú vizsgálatokat találunk leírva N. CARO-nak¹⁾ és H. CAUSSE-nak²⁾ még a nyolcvanas években megjelent közleményeiben, melyekben a formaldehyd és brencatechin, illetve az acetaldehyd és brencatechin között lefolyó reakciókkal foglalkoznak. Később O. DOEBNER³⁾ a tiginaldehydet kresollal és guajacollal, majd guajacollal és pyrogallol dimethylaetherrel reagáltatta, melyekből diphenylmethan származékhoz jutott. W. MANCHOT⁴⁾ a benzaldehyd és guajacol összehozásából jó termeléssel a di-guajacyl-phenyl-methan-t állította elő. P. DANKWORT⁵⁾ vizsgálatai nyomán azt a következtetést vonja le, hogy ha egy molekula phenol hat az aromás aldehydre, akkor egy diphenyl-methan származék keletkezik, míg két molekula phenol hatásra triphenyl-methan származék lesz a végtermék. Aceton és phenolok kondenzálásával már M.

¹⁾ N. Caro: Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 255.

²⁾ H. Causse: Chem. Cntbl., 1887. 785.

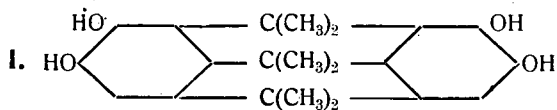
³⁾ O. Döebner: Chem. Cntbl. 1897. I. 168.

⁴⁾ Manchot: Ber. d. deutsch. chem. Ges., 43, 949.

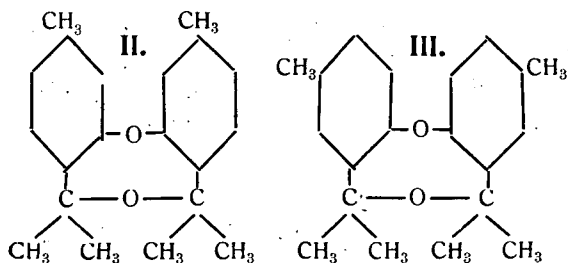
⁵⁾ Dankwort: Ber. d. deutsch. chem. Ges., 42, 4166.

WITTENBERG⁶⁾ is foglalkozott, de számottevő eredményt e téren először DIANIN⁷⁾ ért el. Utóbbi abból a körülményből, hogy csupán phenolból és acetontól sikerült kristályos terméket nyernie, arra következtet, hogy a phenol homologjai nem egyesíthetők analog módon e ketonnal. H. CAUSSE⁸⁾ szerint a resorcin acetonnal egy diphenyl-methan vegyületet ad.

FABINYI és SZÉKI⁹⁾ 1905-ben az acetont esetsavas közegben 1:19 fs. sósav jelenlétében 145° C-on nyomás alatt egyesítették brenczatechinnel. Így sikerült nemcsak acetonnal, hanem methyl-aethyl és diaethyl-ketonnal is hasonló kondenzációs terméket előállítani. Az acetontól és brenczatechinből kapott termék szerkezetének kifejezésére a következő képletet veszik fel.



Zinke professor tanítványai foglalkoztak aceton és kresol között lefolytatható reakció tanulmányozásával. Így W. UNVERZAGT¹⁰⁾ az ortho kresolt acetonnal p-dioxy-m-di-methyl-diphenyl-dimethyl-methanná egyesítette. W. GAEBEL¹¹⁾ az előbbi körülmények között meta és para kresol alkalmazása mellett nem kapott hasonló szerkezetű termékeket, hanem phenolhydroxylt nem tartalmazó kristályos anyagokat. Szerkezetük kifejezésére a következő képleteket tartja alkalmasaknak.



⁶⁾ M. Wittenberg: J. pr. Ch. 26, 76.

⁷⁾ Dianin: Ber. d. deutsch. chem. Ges., 25. IV. 334.

⁸⁾ H. Causse: Bl., 3, 7, 563.

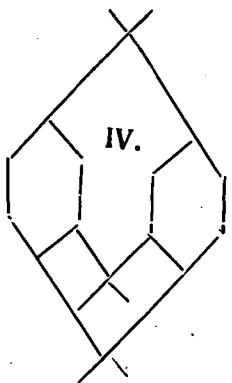
⁹⁾ Fabinyi és Széki: Ber. d. deutsch. chem. Ges.: 38, 2307.

¹⁰⁾ W. Unverzagt: Kondensation von o-kresol mit Aceton^o mittels konzentrierter Salzsäure.

¹¹⁾ W. Gaebel: Über Kondensationsprodukte aus m-Kresol und p-Kresol mit Aceton. Inaug. Dissert. Marburg. 1903.

E néhány példa is mutatja, hogy a phenolok vagy azok származékai a kísérleti körülményektől függően különböző képen egyesülhetnek úgy az aldehidekkel, mint a ketonokkal.

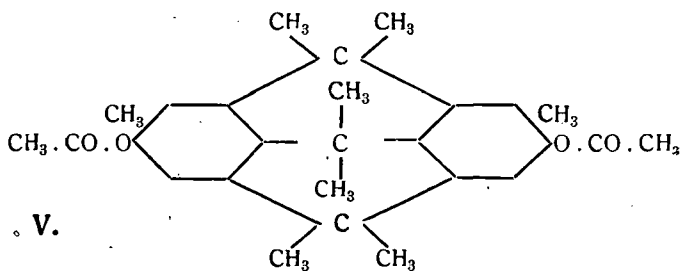
A brencatechin és acetonból nyert termék empyrikus formuláját FABINYI és SZÉKI minden kétséget kizáróan igazolták. Az aceton maradékoknak a benzol gyűrűhöz való kapcsolódása tekintetében azonban még egyféle lehetőség is feltételezhető az alábbi vázlat szerint.



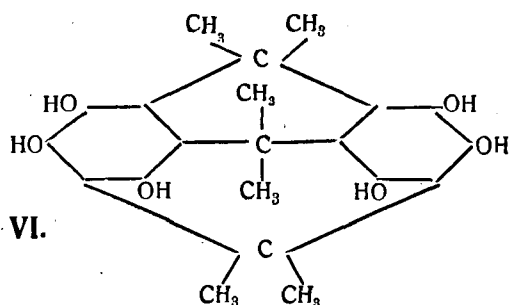
K. REMESAT is mérlegelte ezt a lehetőséget és próbálta a FABINYI—SZÉKI-féle vegyületeket ilyen szerkezetekkel kifejezni anélkül, hogy kísérleti adattal a formula jogosultságát támogatni tudta volna.

Dolgozatomnak fő célja volt a phenolokból és acetonból nyert kondenzációs termékeknek kifejezésére felvett szerkezeti képletben egyes vitatható kapcsolódási lehetőségeket tisztázni vagy legalább is a végleges képletek felállításához közelebbi adatokat szolgáltatni. E végből az o.-m.-p.-kresolt, a guajacolt és oxyhydrochinont reagáltattam acetonnal a FABINYI és SZÉKI-féle eljárással.

A m. és p. kresol alkalmazása esetén a W. GAEBEL általa már előállított s az általa felvett szerkezeti képlettel biró azonos vegyületet nyertem: Az o-kresol azonban már a FABINYI—SZÉKI-féle reakciónak megfelelően egyesült az acetonnal. E vegyület bár rossz termeléssel és nem közvetlenül kikristályosítható állapotban képződött, mint acetyl származékot jól izolálhattam. A vegyület sajátosságai és elemzési adatai jól illenek az alábbi képletre.

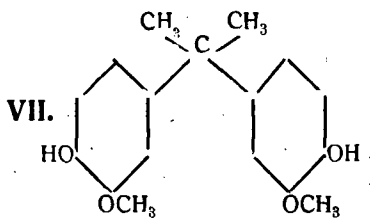


Az oxyhydrochinon és aceton, ecetsavas közegben, legtöb-
ményebb sósav hatására már rövid ideig tartó főzés után kris-
tály kiválást eredményezett. E reakcióban keletkezett termék
összetétele bizonyította, hogy két molekula oxyhydrochinon és
három molekula aceton vett részt a reakcióban.



Hogy tényleg a benzol gyűrű hidrogénjei léptek reakcióba
az aceton carbonyljének oxigénjével bizonyítja az a kísérleti
tény, hogy az acetylezésnél, úgyszintén a propionylezésnél, va-
lamint a benzoylezésnél is hat acyl csoport kapcsolódott a
hydroxylok révén a benzol gyűrűhöz.

Guajacol és aceton egyesülése K. REMESAT¹²⁾ szerint szá-
rított sósavgáz hatására egy olyan 101° C-on olvadó kristályos
anyagot eredményez, mely a következő képletnek megfelelő
összetételt és sajátságokat mutat.

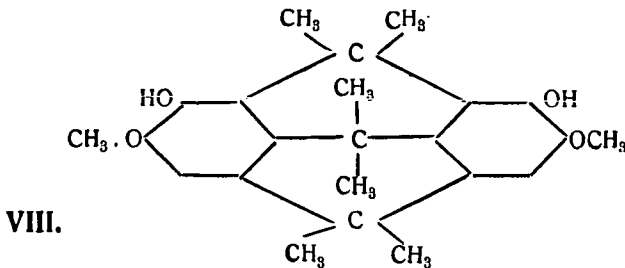


Megállapításom szerint más-
ként, a FABINYI—SZÉKI-félé
egyenletnek megfelelően folyik
le reakció, ha a két komponens
ecetsavas közegben teszem ki
15 órán át vízfürdő, majd olaj-
fürdő 140—155° C-os hőmérsék-
letén tömény sósav hatásának.

Ekkor 266—267° C-on olvadó fehér kristályos termék keletke-
zett, mely K. REMESAT által előállított vegyülettől több chemiai
és fizikai sajátságban különbözött. Ebben a reakcióban nemcsak
a mennyiségi viszonyok, hanem az ecetsavas közeg, valamint a

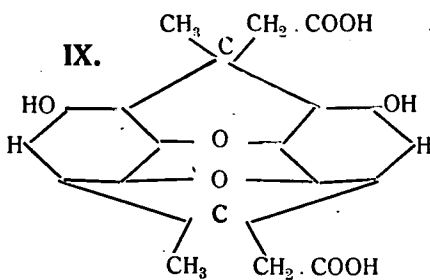
¹²⁾ K. Remesat: Studien über Kondensation von Brenzcatechin und Guajacol mit Aldehyden und Ketonen. Inaug. Dissert. Berlin, 1930.

magasabb hőmérséklet más irányba vitte a reakciót úgy, hogy három molekula acetone és két molekula guajacol lépett össze a következő képletnek megfelelően.



Kísérleteket végeztem még az acetacetesternek oxyhydrochinonnal való egyesítése végett is. Feltételeztem, hogy ebben az esetben az ester carbonyl csoportjának oxgyénje fő reakcióba lépni. Ebben az esetben is hasonló kísérleti körülményeket alkalmaztam. Már az elegyítést követő pár perces forralás után jelentékeny mennyiségű kristályhalmazt kaptam, mely tiszta állapotban 271° C-on olvadt.

Az analysesek eredményei és molekula-súly megállapítások alapján levezetett tapasztalati képlet azt mutatja, hogy ebben az esetben két molekula oxyhydrochinon két molekula acetacetesterrel oly módon lépett egymással reakcióba, hogy a belőlük keletkezett termék négy molekula vízzel és két aethyl csoporttal lett szegényebb. E vegyület szerkezetéül az alábbi formulát kell felvennem, miután ennek a képletnek a valószínűségét az acetyl és propionyl származékaiknak az összetételei is támogatják.



E képlet szerint tehát a molekulában csak két hydroxyl csoport van, mivel a többi hydroxylokból víz kilépésével oxgyén híd kötés létesült. E képlet hasonlít a W. GAEBEL által meta vagy para kresolból és acetoneból előállított termék kifejezésére felvett szerkezeti képletéhez.

Az oxyhydrochinonból nyert kondenzációs termékeknek a származékai olvadási fokukban a következő arányosságot mutatják:

Oxyhydrochinon-aceton, acetylezett és propionylezett származék

267—268° C	205—206° C	172·5° C
------------	------------	----------

Oxyhydrochinon-acetecetsav, acetylezett és propionylezett származék

271° C	148° C	115° C
--------	--------	--------

Az a kísérletem, hogy benzophenont és oxyhydrochinont tudjak a kívánt és várt képlet szerint egyesíteni, nem vezetett eredményre — úgy látszik a térbeli elhelyeződése miatt nem képesek egymással kapcsolódni.

Aceton és resorcin egymásra való hatásából a különböző kísérleti körülményekhez mérten, más és más anyagokat nyertem, melyeknek szerkezeti megoldása és annak felderítése következő és külön dolgozatom tárgyát képezi, úgyszintén a különböző phenolaetherek acetonnal képezett kondenzációs termékei is.

Kísérleti rész.

Ortho-kresol kondenzálása acetonnal.

Szerkezeti képletét lásd általános rész V. formulánál.

21·6 gr. o-kresolt elegyítettem 12 gr. acetonnal, majd 62 gr. 99%-os ecetsav és 42 gr. legtöményebb sósav hozzáadása után a reakciós elegyet 35 órán át 100° C-on tartottam. A tömeg egy része elgyantásodott és két lúgban oldódó rétegre különült el. Az olajos-gyantás részből semmiféle eljárással sem voltam képes kristályos anyagot kinyerni. Egységes kondenzációs termék izolálása acetylezés útján sikerült.

Az acetylezett termék nyerése végett a sűrű olajos anyagból 8·5 gr.-ot elegyítettem 20 gr. ecetsavanhydriddel és 0·75 gr. cc. kénsavval. Az erős felmelegedés után a calciumchloridos csövel elzárt lombikot visszafolyó hűtővel láttam el és 4 órán át melegítettem. Majd a fölös ecetsavanhydridet 22 mm-es vacuumban lepároltam. A visszamaradó részből methylalkohollal

való kezelés után kristályokat nyertem, melyeket ecetsavból többször átkristályosítottam. A tiszta acetyl termék 263—264° C-on olvadt.

Conc. H_2SO_4 -ben citromsárga színnel oldódik. Org. oldószerek többé-kevésbé jól oldják.

Égetési adatai: 5·555 mg. anyag adott 3·650 mg. H_2O -t és 15·588 mg. CO_2 -t. $C_{27}H_{32}O_4$ képletre: számított: talált:

C = 77·09% C = 76·54%

H = 7·67% H = 7·35%

Az olajos-gyantás anyagon végrehajtott benzoylezés igen rossz kitermeléssel járt s a nyert nyerstermék megfelelő tisztítása annak rossz kristályosodási képessége miatt nem volt keresztül vihető. Az alkoholból kétszer kristályosított, nem egészen tiszta termék olvadáspontja: 247—250° C.

Oxyhydrochinon kondenzálása acetonnal.

Szerkezeti képlete azonos az általános részben ismertetett VI. formulával.

5 gr. finoman porított oxyhydrochinont 2·5 gr. acetonban oldottam; 15 gr. 99%-os ecetsav és 10 gr. conc. sósav hozzáadása után a reakciós elegy gyengén melegedni kezdett. Calciumchloridos-csővel elzárt hűtővel ellátott lombikban két órán át vízfürdön tartottam s e közben lassan megindult az apró kristályok kiválása. Huszonnégy órai állás után szűrtem és ecetsavból kristályosítottam. A nyert termék, mely NaOH-ban oldódik, 267—268° C-on bomlás közben olvad.

Conc. H_2SO_4 -ben sötét sárga színnel oldódik. Vízben nem, míg org. oldószerekben kisebb-nagyobb mértékben oldódik.

Égetési adatai: 4·075 mg. anyag adott 2·333 mg. H_2O -t és 10·099 mg. CO_2 -t $C_{21}H_{24}O_6$ képletre: számított talált:

C = 67·71% C = 67·60%

H = 6·50% H = 6·39%

Molekula-súly meghatározás Rast módszerével: 1·5 mg. anyag, 24·4 mg. camphor, depressio: 6·0° C.

$C_{21}H_{24}O_6$ képletre számított molekula-súly: 372·2, talált: 409.

Oxyhydrochinon és acetonból nyert termék acetylezett származéka.

Képlete azonos az általános részben ismertetett VI. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hydrogénjei acetyl-gyökkel vannak substituálva.

A finoman porított, fenti kondenzációs termékből 3·0 gr.-nyi mennyiséget 9 ccm. ecetsavanhydridben oldottam, majd 1·5 gr. víztelenített ecetsavas nátrium hozzáadása után e reakcióelegyet calciumchloridos-csővel elzárt hűtővel felszerelt lombikban drót-hálón gyenge lánggal két órán át melegítettem, illetőleg enyhe forrásban tartottam. Huszonnégy órai állás után sok vízzel elegyítettem; az acetylezett származék a pohár alján összegyűlt mint szürkés-fehér kristályhalmaz, melyet leszűrve és ecetsavból kristályosítva, 205—206° C-on olvadó kristályokat nyertem.

Vízben nem oldódik, míg organikus oldószerek többé-kevésbé oldják. Conc. H₂SO₄-ben vörös-barna színnel oldódik.

Égetési adatai: 5·024 mg. anyag adott 2·678 mg. H₂O-t és 11·734 mg. CO₂-t. C₃₃H₃₆O₁₂ képletre: számított: talált:

C = 63·43%	C = 63·67%
H = 5·81%	H = 5·83%

Oxyhydrochinon és acetonból nyert termék propionylezett származéka.

Képlete azonos az általános részben ismertetett VI. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hydrogénjei propionyl-gyökkel vannak substituálva.

A finom eloszlású kondenzációs termékből 2·0 gr.-t 10 gr. propionsavanhydriddel és vízmentes ecetsavas nátriummal elegyítettem. A kondenzációs elegyet tartalmazó lombikot visszafolyásos hűtővel szerelve fel aszbeszt-hálón gyenge lánggal melegíteni kezdtem, mire a szilárd részek oldatba mentek, az elegy gyenge forralását két órán át folytattam. Egnapi állás után sok vízbe öntöttem, mire a propionylezett származék rövid idő múltán a pohár alján összegyűlt mint fehéres kristályos anyag, mely szűrés után alkoholból többször kristályosítva halvány sárgás 172·5 C°-on olvadó kristályokat szolgáltatott. Vízben nem oldódik, míg org. oldószerek kisebb-nagyobb mértékben oldják. Conc. H₂SO₄-ben vörös-barna színnel oldódik.

Égetési adatai: 4·388 mg. anyag adott 2·548 mg. H₂O-t és
 10·655 mg. CO₂-t. C₃₉H₄₈O₁₂ képletre: számított: talált:
 C = 66·06% C = 66·26%
 H = 6·84% H = 6·50%

*Oxyhydrochinon és acetonból nyert termék benzoylezett
 származéka.*

Képlete azonos az általános részben ismertetett VI. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hydrogénjei benzoylgyökökkel vannak substituálva.

7·44 gr. kondenzációs terméket fölös mennyiségű 11·5 gr.-nyi benzoylchloriddal elegyítettem a magától gyengén melegedő reaktióelegyet calciumchloridos-csővel elzárt hűtővel felszerelt lombikban kis lánggal enyhe forrásig melegítettem. Ezután a lángot eltávolítottam, mert a reakció magától megy tovább. Lezajlása után az egész tömeget megegyeszer felforraltam. A reaktióelegyet lehülés után tömény vizes NaOH oldattal (25 ccm. 33%-os NaOH) huszonnégy órán át állani hagytam, majd a kivált szilárd terméket — lúg dekantálása után — vízzel többször kifőztem s végül ecetsavból többször átkristályosítottam. Vízen nem, alkoholban alig, míg a többi organikus oldószerekben többé-kevésbé oldódik. 239—240° C-on olvadó kristályokat képez. Conc. H₂SO₄-ben világos sárga színnel oldódik.

Égetési adatai: 5·050 mg. anyag adott 2·224 mg. H₂O-t és
 13·992 mg. CO₂-t. C₄₃H₄₈O₁₂ képletre: számított: talált:
 C = 75·87% C = 75·56%
 H = 4·85% H = 4·93%

Guajacol kondenzálása acetonnal.

Szerkezeti képletét az általános részben közölt VIII. formula fejezi ki.

12 gr. guajacolt 6 gr. acetonban oldottam s az oldatot 31 gr. jégecet és 21 gr. tömény sósav hozzáadása után először 15 órán át vízfürdön melegítettem, majd olajfürdön ugyancsak 15 órán át 140—155° C-nyi hőmérsékleten tartottam. Ezután a fehér kristálykiválást mutató reaktióelegyet 23 mm. vacuumban lepárlásnak vettem alá; sötét színű gyantás anyag marad vissza, mely magába zárja a kristályokat. A methylalkohollal gyantától mentesített apró fehér kristályok ecetsavból történt többszöri átkristályosítás után 266—267° C-nál olvadnak. A termék vízben egyáltalán nem, benzolban, alkoholban kevésbé

oldódik. NaOH-ban szintén oldható. Conc. H_2SO_4 -ben citromsárga színnel oldódik.

Égetési adatai: 4·996 mg. anyag adott 3·366 mg. H_2O -t és 13·680 mg. CO_2 -t. $\text{C}_{23}\text{H}_{28}\text{O}_4$ képletre: számított: talált:

C = 74·96%	C = 74·76%
H = 7·66%	H = 7·57%

Oxyhydrochinon egyesítése acetecetesterrel.

Szerkezeti képletét az általános részben közölt IX. formula fejezi ki.

8 gr. acetecetestert 5 gr. finoman porított oxyhydrochinonnal hoztam össze, majd 20 gr. jégécet és 1·19 fs.-ú sósav hozzáadása után a reakciós elegyet fél órán át enyhe lánggal melegítettem, mire az egész kristályhalmaz dermedt. Egy napi állás után leszűrtem a halvány zöldes színű kristályokat és 60—70%-os esetsavból kristályosítottam. A nyert termék olvadás pontja 271°C . Vízben nem, míg organikus oldószerekben kisebb-nagyobb mértékben oldódik — úgyszintén NaOH-ban is! Conc. H_2SO_4 halvány zöld színnel oldja.

Égetési adatai: 4·961 mg. anyag adott 1·900 mg. H_2O -t és 11·365 mg. CO_2 -t $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_8$ képletre: számított: talált:

C = 62·47%	C = 62·47%
H = 4·19%	H = 4·28%

Oxyhydrochinon és acetecetesterből nyert termék acetylezett származéka.

Képlete azonos az általános részben ismertetett IX. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hidrogénjei acetyl-gyökkel vannak substituálva.

3 gr. oxyhydrochinon és acetecetesterből nyert kondenzációs terméket 10 ccm. ecetsavanhydriddel és 2 gr. megömlesztett ecetsavas nátriummal elegyítve két órán át gyenge forrásban tartottam. Huszonnégy órai állás után sok vízzel elegyítve, pár nap múlva az acetylezett termék kristályosan gyűlt össze a pohár alján. Alkoholból többször kristályosítva szép világos barna színű hosszú tűalakú kristályok, melyek $148\cdot5^\circ\text{C}$ -on olvadnak. Conc. H_2SO_4 -ben halvány zöldés-sárga színnel oldódik.

Égetési adatai: 4·612 mg. anyag adott 1·825 mg. H_2O -t és 10·326 mg. CO_2 -t. $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ képletre: számított: talált:

C = 61·52%	C = 61·06%
H = 4·30%	H = 4·42%

Oxyhydrochinon és acetecetesterből nyert termék propionylezett származéka.

Képlete azonos az általános részben ismertetett IX. szerkezeti képlettel, azzal a különbséggel, hogy a hydroxyl csoportok hydrogénjei propionylgyökökkel vannak substituálva.

2·5 gr. Oxyhydrochinon és acetecetesterből nyert kondenzációs terméket 10 ccm. propionsavanhydriddel és kevés vízmentes ecetsavas nátriummal elegyítettem. A reakció elegyet calciumchloridos-csővel elzárt hűtővel ellátott lombikban két órán át mérsékelt forrásban tartottam, majd egy napi állás után vízzel kezeltem. Hosszabb idei állás után a víz hatására olajosan kiváló termék kristálytömeggé dermed. Alkoholból meglehetősen nagy veszteségek árán kristályosítható csak. A termék átkristályosítás után szép fehér lemezekben válik ki, melyek 105° C-nál meginduló zsugorodás után 115° C-on olvadnak. Organikus oldószerek kisebb-nagyobb mértékben oldják. Conc. H₂SO₄-ben szintelenül oldódik.

Égetési adatai: 3·824 mg. anyag adott 1·742 mg. H₂O-t és 8·794 mg. CO₂-t. C₂₀H₂₄O₁₀ képletre: számított: talált:

C = 62·88%	C = 62·72%
H = 4·87%	H = 5·09%

*
* *

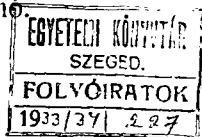
Dolgozatomat a M. Kir. Ferencz József-Tudományegyetem I. sz. Vegytani Intézetében készítettem.

Az intézet igazgatójának, Dr. Széki Tibor egyetemi nyilván. r. tanár úrnak, ez úton is őszinte, hálás köszönetem fejezem ki a rendelkezésemre bocsátott értékes anyagokért, valamint nagybecsű, útbaigazító tanácsaiért, melyekkel munkám előbbre jutását lehetővé tette.

Ugyancsak itt mondok köszönetet Dr. Bruckner Győző okl. vegyészmérnök, egyetemi tanársegéd úrnak, aki az organikus mikro-analýsis egyes módszereivel megismertetett és ezzel előállított vegyületeim megelemzését nagyban megkönnyítette.

A mikro-analýsiseket az Országos Magyar Természettudományi Alap támogatásával beszerzett készülékkel végeztem.

Szeged, 1932. április hó.



- Tomus I. Fasc. 1 : Dr. L. v. *Zombory*: Über die Bestimmung des
 Kötet I. Füzet 1 : Mercurio—Ions mittels KCl—Lösung nach der
 Fajans'schen Methode. Dr. E. A. *Kocsis*: Beiträge zur Kenntnis
 der Nickelamminkomplexe. Dr. S. v. *Szentpétery*: Gesteinstypen
 aus der Umgebung von Lillafüred (Tafel I.). Dr. v. E. *Lengyel*:
 Der genetische Zusammenhang zwischen den Graniten und
 Gneissen (Tafel II.). Vitéz Dr. *Lengyel* Endre: A primär parallel
 szerkezet keletkezési lehelősege. 5—
- Tomus I. Fasc. 2 : Dr. A. v. *Kiss* und Dr. J. *Bossányi*: Über die
 Kötet I. Füzet 2 : Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen
 Dr. v. E. *Lengyel*: 3. 4. 3'. 4'. 6'. — pentamethoxydiphenilmethan
 — 2 — carbonsäure Kristalle. Dr. S. v. *Szentpétery*: Eruptivserie
 im Savóstale bei Lillafüred (Tafel III.). Dr. v. E. *Lengyel*: Der
 Etnaausbruch im Jahre 1928 und sein Gestein (Tafel IV.). E. R.
Schmidt: Die Eruptivgebiete bei Felsőpulya und Pálhegy (Tafel V.).
 Dr. T. *Széki* und Dr. Elisabeth *Lakos*: Synthese des 2. 4. 5. —
 Trimethoxyphenilalanins. 6—
- Tomus II. Fasc. 1 : T. *Széki*: Studien in der Phtalidreihe. S. v. *Szent-*
 Kötet II. Füzet 1 : *pétery*: Neuere Beiträge zur Petrologie des
 Lillafüreder Savóstales (Tafel I.). Dr. R. *Uzonyi*: Beiträge zur
 Petrographie des nördlichen Teiles des Börzsönyer Gebirges.
 Dr. E. *Lengyel*: Berichtigung. 5—
- Tomus II. Fasc. 2 : *Haraszi* József: Az asaronsav származékai.
 Kötet II. Füzet 2 : J. *Haraszi*: Über die Derivate der Asaron-
 säure. *Szentpétery* Zsigmond: A Bagolyhegy quarzporphyria
 Lillafüred mellett. I. (Rövidített magyar szöveg). II—III. tábla.
 S. v. *Szentpétery*: Quarzporphyr des Bagolyberges bei Lillafüred
 I. (II, III. Tafel). *Náray-Szabó* István: Szilikátok rendszere II.
Győrffy István: Magas-Tátrai kavics-collectio. I ábrával. I. *Győrffy*:
 Gerölle-Collection aus der Hohen-Tatra. 6—

MEGJELENT : 1932. V, 19.

EDITUM 1932. 19. V.

SZEGED VÁROSI NYOMDA ÉS KÖNYVKIADÓ RT. 32-3004.