

50280

ACTA

LITTERARUM AC SCIENTIARUM
REGIAE UNIVERSITATIS HUNGARICAE FRANCISCO-IOSEPHINAE

ACTA

CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

TOM. V. Fasc. 3.

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM ÉS A ROTHERMERE-ALAP
TÁMOGATÁSÁVAL KIADJA:

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM
BARÁTAINAK EGYESÜLETE

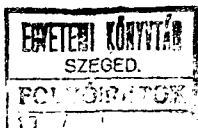
1937. MÁRCIUS



S Z E G E D

1937

P 2.—



ACTA
LITTERARUM AC SCIENTIARUM
REGIAE UNIVERSITATIS HUNGARICAE FRANCISCO-IOSEPHINAE

SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM

EDITOR:
UNIVERSITATE REGIA HUNGARICA FRANCISCO-IOSEPHINAE FUNDOQUE ROTHERMEREIANO
ADJUVANTIBUS
SODALITAS AMICORUM UNIVERSITATIS

ACTA
CHEMICA, MINERALOGICA et PHYSICA

Tomus
Köret **V.**



fasc.
füzet **3.**

REDIGUNT:

P. FRÖHLICH, S. de SZENTPÉTERY et Á. de KISS

A M. KIR. FERENCZ JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM
TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEI

TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY
ÁSVÁNYTANI-, CHEMIAI-, PHYSIKAI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTIK:

Dr. FRÖHLICH PÁL, Dr. SZENTPÉTERY ZSIGMOND, és Dr. KISS ÁRPÁD

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz Josef
Universität in Szeged.
Direktor Prof. Á. v. KISS

Zur photographischen Aufnahme der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen im Ultraviolett.

Von Á. v. KISS und M. GERENDÁS

Einleitung.

In einem früheren Artikel (1) wurde die von uns zur photographischen Aufnahme der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen benützte Zusammenstellung beschrieben und es wurden die Genauigkeiten und Fehlerquellen dieser Anordnung diskutiert. Die Untersuchungen wurden seither fortgesetzt und an das entferntere Ultraviolett ausgedehnt. So müssten zweckentsprechende Änderungen an der Versuchseinrichtung bzw. an der Messtechnik angebracht werden, die wir in der Folgenden kurz besprechen möchten.

Die experimentelle Einrichtung.

Die experimentelle Einrichtung und die Messmethode ist im Ganzen unverändert geblieben. Sie ist aus der Fig. 1 der erwehnten Arbeit zu ersehen. Die Aufnahmen wurden mit den Quarzprismen eines Gitterspektroskopes bzw. eines Spektrographes für Chemiker der Firma Zeiss gemacht (2). Da die Dispersion dieser Quarzprismen zwischen 400 und 500 $m\mu$ klein ist, so wurden die mit dem Gitter bzw. mit dem durchlässigen Rutherfordischen Prisma gemachten Aufnahmen so weit als möglich ausgewertet.

Als Lichtquelle diente in dem nahen Ultraviolett ein Quarz-Wendellampe, geliefert von der Firma Zeiss, die bei 25 Volt Spannung mit 7,25 Ampere gespeist wurde. Da diese Lampe von 300 $m\mu$ angefangen sich als lichtschrach erweisen hatte, so haben wir in dem entfernteren Ultraviolett als Lichtquelle

die kondensierten Funken eines 12000 Volt Transformators (geliefert von der Firma Erdély és Szabó in Budapest) zwischen Wolframelektroden benützt. Um die Konstanz der Lichtintensität zu sichern, wurde der Transformator ständig mit einem Primärstrom von 220 Volt und 1,20 Ampere gespeist. Weiterhin diente als Lichtquelle eine Wasserstofflampe mit kontinuierlichem Spektrum für Wechselstrom von 4000 Volt und 500 Milliampere, geliefert von der Firma Zeiss.

Die Aufnahme der Spektren.

Die zusammengehörigen Lösungs- und Vergleichsspektren wurden nicht gleichzeitig, sondern nacheinander aufgenommen. Dies hat eine ständige Kontrolle der Lichtintensität nötig gemacht. Die Aufnahmen wurden in dem mittleren Teile des Spektrums mit einer so breiten Blende gemacht, dass die Nachbarspektren (d. h. die mit gleich langer Küvette gemachten Lösungs- und Vergleichsspektren) an der photographischen Platte sich gegenseitig berühren.

1. Die Lösungsspektren wurden bei gleicher Expositionszeit mit variierender Schichtdicke der Lösung aufgenommen. Bei der Aufnahme der Vergleichsspektren wurde eine gleich lange Küvette mit dem Lösungsmittel gefüllt und bei gleichbleibender Expositionszeit die Intensität des Lichtes mit einem Drahtnetze geschwächt (Methode 1 der früheren Arbeit). Oben und unten an der Platte wurde die Wellenlängenskala photographiert. Die Skala wurde mit einem Silberspektrum justiert.

Die Aufnahmen wurden an Afga diapositiv normal Platten gemacht. Um diese Platten gegenüber des enfterneren Ultraviolett zu sensibilisieren, wurden sie vor dem Beleuchten mit einer dünnen Schicht von Paraffinöl überzogen (3). Vor den Entwickeln wurde das Paraffinöl durch Baden im Azeton entfernt.

Zur Schwächung der Lichtintensität benützten wir Raster nach Winther auf Quarzplättchen, geliefert von der Firma Zeiss, bzw. mit Russ geschwärtzte Drahtnetze nach Winther (1,4). Die Extinktion dieser Gitter wurde im Sichtbaren mit dem König-Martens Spektralphotometer, im Ultraviolett mit solchen Lösungen, deren Extinktionen genau bekannt sind, bestimmt, bzw.

in dem hiesigen Institut für experimentelle Physik mit einer lichtelektrischen Zelle ausgemessen.

2. Bei den Massenaufnahmen um Zeit zu sparen, wurden die Vergleichsspektren mit kürzerer (1/10) Expositionszeit photographiert. (Methode 2 der früheren Arbeit). Bei der Aufnahme der Lösungsspektren wurde die Küvettenlänge variiert und die Expositionszeit konstant gehalten.

Bei Lösungen von sehr starker Extinktion mussten die Lösungsspektren bei gleicher Expositionszeit mit der kürzesten uns zur Verfügung stehenden Küvette aufgenommen werden. Beim Photographieren der Vergleichsspektren (die gleich lange Küvette mit dem Lösungsmittel gefüllt) wurde die Zeit der Exposition variiert. (Methode 2 der früheren Arbeit). Bei schwach löslichen Stoffen, im Falle einer kleinen Extinktion derselben, musste man dagegen bei gleicher Arbeitsweise die längste Küvette benützen.

Beim Füllen der Küvetten wurde Sorge dafür getragen, dass die Luftblasen entfernt werden. Wenn nötig, wurde die gelöste Luft aus der Lösung vor dem Füllen der Küvetten unter vermindertem Druck entfernt. Die Lösungen wurden immer frisch bereitet und sehr sorgfältig filtriert. Um die eventuelle Versuchsfehler zu eliminieren, wurden die Aufnahmen mit neu bereiteten Lösungen wiederholt. Dabei wurde eventuell die Zeit der Exposition oder die Konzentration der Lösung variiert. Die Konzentration der Lösungen wurde jedesmal analytisch kontrolliert. Zur Bereitung der Lösungen wurde aus einem Jenaer Glasgefäß überdestilliertes Wasser benützt.

Die Auswertung der Spektrumphotographien.

Da die Quarzwendellampe und die Wasserstofflampe kontinuierliche Spektren entwerfen, so können die damit gemachten Aufnahmen mit dem Lichtelektrischen Registrierphotometer registriert und die Registrierkurven, wie in der früheren Arbeit angegeben wurde, ausgewertet werden. Wird bei den Aufnahmen als Lichtquelle die Wolframfunke benützt, und will man, beim Benützen der Dunkelfeldbeleuchtung, die Vergleichs- und Lösungsspektren einer Aufnahmeserie an einer Platte registrieren, so erhält man eine so verwickelte Kurvenschar, an

welcher die Stellen von gleicher Schwärzung nicht zu finden sind. So wurden die, mit dem Wolframfunke gemachten Aufnahmen folgender Weise ausgewertet.

Die Stellen von gleicher Schwärzung wurden üblicher Weise unter dem Messmikroskop der Firma Zeiss aufgesucht und die dazugehörigen Wellenlängen an der mitphotographierten Wellenlängenskala abgelesen. Wurden die Vergleichsspektren nach der Methode 1, bzw. 2 aufgenommen, so dienten die Gleichungen 1 bzw. 5 der früheren Arbeit zur Berechnung der E-Werte.

Um die Schwarzschildische Konstante (p der Gleichung 5) zu erhalten, wurde die Schwärzungskurve der benützten Plattensorte nach der in der früheren Arbeit beschriebenen Methode aufgenommen, oder das folgende weniger genaue, aber einfachere Verfahren benützt. Es wurden einige Aufnahmen mit Kaliumchromat-bzw. mit Natriumpikratlösungen so gemacht, dass bei der Aufnahme der Vergleichsspektren die Zeit der Exposition auf $1/10$ verkürzt wurde. Die Stellen von gleicher Schwärzung und die dazugehörigen Wellenlängen wurden erwehnter Weise unter dem Messmikroskop aufgesucht. Die zu den gefundenen Wellenlängen gehörigen E-Werte wurden nach der $\log E$ -Wellenlängen-Kurve von Kaliumchromat bzw. Natriumpikrat aufgesucht und mit den derweise erhaltenen E-Werten die p -Werte nach der Formel der früheren Arbeit berechnet. Bei der Agfa diapositiv Platten wurde p zwischen 240 und 420 $m\mu$ im Mittel 0,823 gefunden. Die nach der Methode 2 ohne Berücksichtigung von p erhaltenen E-Werte sind in der Fig. 1 mit Kreuzen bezeichnet.

Wurde eine grössere Genauigkeit angestrebt, so wurde die Richtigkeit der mit dem Messmikroskop erhaltenen E-Werte mit dem lichtelektrischen Registrierphotometer folgender Weise kontrolliert.

Die photographische Platte wurde justiert auf den Tisch des Registrierphotometers gelegt. Die Objektivlinse des Photozelle-Mikroskopes wird an die Berührungsstelle der Lösungs- und Vergleichsspektren eingestellt und die Stelle von gleicher Schwärzung mit dem Auge in dem Tubus der lichtelektrischen Zelle aufgesucht. Dann wird die Photozelle üblicher Weise beleuchtet und die zugelassene Spannung angelegt. Der Ausschlag

des Elektrometerfadens kann, wenn an der Mattscheibe des Einstell-
 tubus-Schaufensters eine durchsichtige photographierte
 Skala geklebt wird, mit einer Lupe abgelesen werden. Durch
 entsprechende Drehung der Einstellschraube des Registriertisches
 kann das Mikroskopokular nacheinander an derselben Linie der
 Vergleichs- und Lösungsspektren eingestellt werden. Die Richtigkeit
 der Einstellung kontrolliert man an dem Einstell-
 tubus der lichtelektrischen Zelle. Jedesmal wird der Ausschlag
 des Elektrometerfadens abgelesen. Zeigt der Elektrometerfaden
 bei beiden Spektren nicht den gleichen Ausschlag, so muss das
 Mikroskop der Photozelle beiderseits an den Nachbarlinien ein-
 gestellt werden, d. h. die Stelle von gleicher Schwärzung muss
 mit Hilfe der Photozelle des Registrierphotometers aufgesucht
 werden.

Um die Schwankung der Lichtintensität kontrollieren zu
 können, wurde die gleiche Aufnahme an verschiedenen Stellen
 der Platte wiederholt. Zeigt der Elektrometerfaden des Re-
 gistrierphotometers an derselben Linie eingestellt bei den ein-
 zelnen Aufnahmen einen verschiedenen Ausschlag, so wird eine
 neue Aufnahme gemacht.

Die Genauigkeit und die Fehlerquellen der Messmethode.

Die Fehlerquellen der von uns benützten Zusammenstel-
 lung und die Genauigkeit der photographischen Registrier-
 methode wurden in der früheren Arbeit bereits besprochen, und
 so bedürfen sie keine Ergänzung. Werden die Stellen von glei-
 cher Schwärzung oben erwehnter Weise mit dem Registrierpho-
 tometer aufgesucht, so ist die erreichbare Genauigkeit gleich
 der photographischen Registriermethode. Um dies zu zeigen
 wurden einige mit der Quarz-Wendellampe gemachten Aufnah-
 men nach den beiden Methoden ausgewertet. Wie ersichtlich
 zeigen die, nach der beiden Methoden erhaltenen Werte einen
 maximalen Fehler von $\pm 0,5 m\mu$. Der Fehler hängt in den E-
 Werten von dem Verlaufe der $\log E$ -Wellenlängenkurve ab. In
 dem gegebenen Falle erreicht er nicht einmal 1 %.

Da die Dispersion der benützten Quarzprismen zwischen
 500 und 400 $m\mu$ klein ist (es kommen 40—20 $m\mu$ auf ein mm
 bei der Aufnahme) so können grobe Fehler in der Extinktions-

Tabelle 1.

reg.	subj.	d	reg.	subj.	d
672,2	672,5	+3	462,0	462,4	+4
675,4	675,0	-4	454,2	464,2	0
677,2	677,2	0	467,4	467,5	+1
582,4	582,6	+2	372,8	372,8	0
586,1	586,4	+3	376,1	376,3	+2
548,8	548,4	-4	351,8	352,0	+2

bestimmung begangen werden. So haben wir in diesem Gebiete das Absorptionsspektrum immer mit dem Gitter bzw. mit der Rutherfordprismen aufgenommen. Die mit den Quarzprismen gemachten Aufnahmen dienten in diesem Gebiete nur zur Orientierung.

Werden die Stellen von gleicher Schwärzung üblicher Weise mit dem Messmikroskop aufgesucht, so können die E-Werte nach den neuesten Literaturangaben (5) durchschnittlich mit einem Fehler von 5 % behaftet sein. Wie wir in der früheren Arbeit gezeigt haben erreicht man mit der photographischen Registriermethode eine Genauigkeit von 1 %.

Tabelle 2.

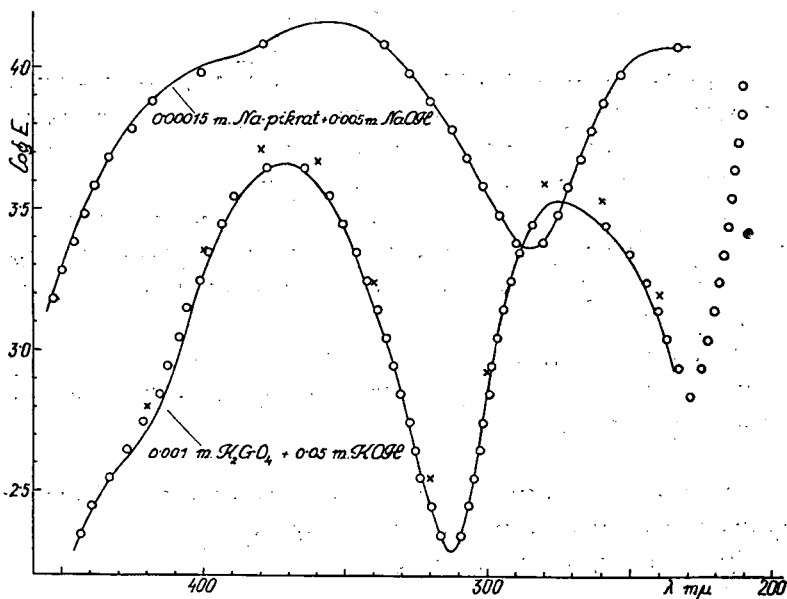
subj.	reg.	d	Ereg.	dE%	subj.	reg.	d	Ereg.	dE%
210,2	210,2	0	4,048	—	306,6	305,6	0	2,448	—
211,1	211,0	1	3,848	—	317,2	316,5	7	2,348	—
213,3	213,4	1	3,648	—	323,2	323,6	4	2,548	—
215,5	215,5	0	3,448	—	327,2	327,3	1	2,748	—
218,4	218,4	0	3,248	—	333,7	333,3	4	2,948	—
222,1	222,3	2	3,048	—	339,6	338,6	10	3,148	0,6
228,5	228,5	0	2,848	—	347,0	346,3	7	3,348	—
237,2	237,0	2	3,048	—	364,8	355,9	9	3,548	—
244,2	244,0	2	3,248	—	380,2	378,0	22	3,648	0,6
257,7	258,2	5	3,448	0,3	393,7	393,9	2	3,448	—
278,7	278,5	3	3,548	—	403,7	401,0	27	3,248	1,9
288,5	288,5	0	3,348	—	407,3	408,5	12	3,048	—
294,7	294,5	2	3,148	—	415,3	415,3	0	2,848	—
298,3	298,4	1	2,948	—	430,0	427,0	30	2,648	1,9
301,5	301,5	0	2,748	—	440,6	439,6	10	2,448	1,5

In der Tabelle 2 sind die beim 0,001 mol. K_2CrO_4 gelöst in 0,05 mol. KOH nach den beiden Methoden erhaltenen Versuchsdaten zusammengestellt. Die Aufnahme wurde mit der Quarzprisma und mit den Wolframfunken gemacht. Wie er-

Tabelle 3.

E (Halban)	dE%	(Halban)	d	E (Halban)	dE%	(Halban)	d
1585	- 5,30	453,7	- 0,7	3776	+ 0,69	302,0	- 0,4
1950	- 2,20	450,4	- 0,4	2992	+ 0,93	295,5	+ 0,2
3163	- 4,50	442,5	- 0,9	2449	- 0,88	289,0	+ 0,8
3802	0,00	438,5	0,0	2449	- 0,88	280,8	- 0,4
4732	+ 1,10	433,2	+ 0,5	3005	+ 0,46	275,0	+ 0,2
7621	0,00	418,4	0,0	3750	+ 1,40	271,5	+ 0,4
11955	+ 0,12	379,0	+ 0,1	4834	- 0,92	267,6	- 0,2
11857	+ 0,70	337,0	- 0,4	4786	- 0,24	264,0	- 0,2
7691	- 0,91	319,5	+ 0,5	7621	0,00	259,6	0,0
5957	+ 0,68	313,2	- 0,6	9594	- 0,92	253,8	- 0,6
4787	0,00	307,0	0,0	11940	0,00	233,5	0,0

sichtlich stimmen die mit dem Messmikroskop gewonnenen Daten mit den mit dem Registrierphotometer erhaltenen Daten in-



nerhalb 1 % überein. 1 % übersteigende Abweichungen sind nur zwischen 450 und 350 $m\mu$ zu finden, in welchem Gebiete die Quarzprisma, wie erwähnt wurde, wegen ihrer schwachen Dispersion nicht zu gebrauchen ist.

Um die Genauigkeit unserer Messeinrichtung zu zeigen, wurde auch das Absorptionsspektrum von 0,00015 mol. Natriumpikrat gelöst in 0,005 mol. Natriumhydroxyd ausgemessen. Die

Aufnahme wurde auch hier mit der Quarzprisma und mit den Wolframfunken gemacht. Die Versuchsdaten sind in der Tabelle 3 bzw. in der Fig. 1 wiedergegeben. Die ausgezogenen Kurven gehen im Falle von Kaliumchromat durch die Versuchsdaten von Fromherz (3 a) und im Falle von Natriumpikrat durch die Daten von Halban (6). Unsere Daten sind mit Kreisen bezeichnet. Wie ersichtlich ist die Übereinstimmung ausgezeichnet. Abweichungen sind nur zwischen 450—400 $m\mu$ zu finden, in welchem Gebiete wir die Quarzprismen bei den definitiven Versuchen nicht benützen werden. So steht die Genauigkeit unserer Messmethode den Genauigkeiten der von anderen Forschern benutzten photographischen Messmethoden nicht nach und kann ohne Bedenken benützt werden.

Zusammenfassung.

Es wird die, von den Verfassern zur Aufnahme der Ultraviolett-Absorptionsspektren von gelösten Stoffen benützte Zusammenstellung beschrieben und es werden die Genauigkeit und die Fehlerquellen dieser Anordnung diskutiert.

Es wird die Genauigkeit der mit dem Zeisschen lichtelektrischen Registrierphotometer bzw. mit dem Messmikroskop durchgeführten Auswertung der Spektrumphotographien besprochen.

Die mit der angegebenen Methode aufgenommenen Absorptionsspektren von Elektrolytlösungen werden dämnechst an anderer Stelle besprochen.

*

Auch an dieser Stelle möchten wir dem Rockefeller-Fonds für die Unterstützung dieser Arbeit danken.

Szeged (Ungarn) Oktober 1936.

Literatur.

1. Á. v. Kiss und M. Gerendás, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. 4 (1934—35) 272.

2. Die Beschreibung und Handhabung der Spektrographen siehe in den Gebrauchsanweisungen der Firma C. Zeiss in Jena.

3. a) H. Fromherz, Z. phys. Chem. B. 1 (1928) 313. b) H. Arens, Z. Phys. 67 (1931) 37. c) G. Scheibe, Z. physik. Chem. B. 5 (1929) 358.

4. *Ch. Winther*, Z. wiss. Phot. 22 (1923) 125.
 5. a) *G. Samuel*, Z. Physik. 70 (1931) 46. b) *K. Hnateck*, Z. wiss. Phot. 16 (1916) 201. c) *G. Scheibe*, Ber. Deutsch. Chem. Ges. 57 (1924) 1330. 58 (1925) 586. 59 (1926) 1321. d) *H. Ley*, Z. wiss. Phot. 23 (1925) 41.
 6. *H. v. Halban*, *G. Kortüm* und *B. Szigeti*, Z. Elektrochem. 42 (1928) 301.

Mitteilung aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Kgl. Ung.
 Franz Joseph Universität in Szeged.
 Direktor: Prof. S. v. SZENTPÉTERY.

Die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Gebietes zwischen Komlóska-Újhuta-Makkoshotyka.

(Mit geol. Karte, Profil und mikrophot. Tafel.)

von vitéz E. LENGYEL.

Das in Rede stehende Gebiet (16 Km²) ist im W von Kis-Egrespatak, im N vom oberen Abschnitt des Nagy Tolcsvapatak, im O vom Makkoshotykaer Völgypatak begrenzt. Die S-liche Grenze wird von der Linie Cifrakút-Makkoshotyka gebildet. Es schliesst sich von N eng an den Gebirgsteil von Komlóska an, dessen geologische und petrographische Verhältnisse ich schon in einer früheren Abhandlung bekannt machte. (1). Auf den Karten von WOLF (2) und SZABÓ (3) ist in diesem Gebiet nur Trachyt (Amphibol- und „Andesittrachyt“) eingezeichnet. Im N-lich anschliessenden Gebirgsteil arbeiteten SZÁDECZKY (4) und PÁLFFY. (5). Verstreute Angaben sind in Aufsätzen von HOFFER (6) zu finden.

Drei Gebirgsgrate ziehen auf diesem Gebiet in NNW-SSO-licher Richtung entlang. Die dazwischen gelegenen Täler enthalten das Wassernetz der Nagy- und Kisegres-, Komlóska- und Völgy-Bäche.

Der W-liche Grat wird von den Andesitmassen des *Barlang* (508 m) und *Bolhás* (487 m), die ihre Fortsetzung jenseits des Komlóska-Baches in Pusztavár (436 m) finden, der mitt-

lere, kleinere Zug wird durch die zusammenhängende Andesitmasse des *Tölgyesbérc* (492 m) und Bükkoldal (399 m) gebildet. An der Ostseite des Gebirgsabschnittes zieht der gewaltige Grät der *Mogyoróstető* (493 m) und *Nagy Pápai*-Berge dahin, der sich SO-wärts in der imponierenden Andesitmasse des *Darnó* (354, 328 m) fortsetzt. Kleinere Höhen sind: *Kecskehegy* (464 m), *Feketehegy* (491 m), *Borzhegy* (323 m), *Középdomb* (277 m) N-lich von Komlóska, am Ostrand aber der *Árvahegy* (358 m) und der bei Makkoshotyka endigende *Kishegy* (267 m). Vorherrschender Gesteinstyp ist der Andesit. Rhyolithvarietäten, hauptsächlich Brekzien und Tuffe treten nur an den N-lichen und O-lichen Rändern — das Fundament des Gebirgsteiles bildend — hervor.

In der S-lichen Fortsetzung des über 3 km langen *Barlang*-Zuges ist die Andesitmasse des Bolhás. Unmittelbar längs des Dorfes taucht im Graben an mehreren Stellen bankiger dunkelgrauer, frischer Pyroxenandesit auf, der auch auf das linke Ufer des Komlóska-Baches hinüberreicht, wo er in den Kellern der Häuser, unter den Bänken des Rhyolithtuffs ostwärts zieht. Diese Pyroxenandesite sind mit dem längs des Újhutaer Tolcsvabaches auftretenden Gestein identisch und als Produkte der ältesten Ausbrüche anzusehen. Auf diesem Andesitsockel lagert an mehreren Stellen des Gebirges Sanidin- und Bimsstein führender Rhyolithtuff (Komlóska, Újhuta). Der violettgraue, jüngere Pyroxenandesit der Bolhás- und Barlang-Berge ergoss sich unmittelbar auf den dunkelgrauen Andesit.

Dieser Abschnitt des Komlóska-Baches ist ein N-S-liches tektonisches Tal, längs welchem sich eine lebhafte postvulkanische Tätigkeit abspielte. Dies beweist die Dekomposition der Andesite, die sich an mehreren Stellen in Propylitisierung, Pyritbildung (Subanya-Graben SW-lich vom Dorf), sowie Ockerbildung (O-lich vom Dorf) offenbart. Beim Süden des Dorfes beginnender Talabschnitt ist gleichfalls eine Bruchlinie, längs welcher die identische Andesitmasse der Bolhás- und Pusztavár-Berge unterbrochen wurde. Pyritbildung ist auch an dieser Linie festzustellen. Auf Grund der Produkte der vom O- und S-Rand des Bolhás erwähnten postvulkanischen Tätigkeit wurde mehrmals nach Gold geschürft, weshalb das Dorf früher Arányos (Goldiges) Komlóska genannt wurde. Der Gold-

gehalt der Pyritgänge dieser Fundorte ist nach den neuesten Untersuchungen minimal. Thermalen Prozessen verdankt auch der am SO-Hang des Bolhás, am Skalka vorkommende Quellenkalk sein Dasein. Hier ist ein schichtenweise gefärbter (brauner, schwarz gestreifter) Quellenkalzit anzutreffen, der vor einigen Jahren zwecks Kalkbrennerei gebrochen wurde. Wegen der dem Kalzit beigemischten Quarzgesteinsvarietäten, weiter Siderit, Rhodochrosit, sowie anderen Fe- und Mn- Verbindungen konnte kein guter gebrannter Kalk gewonnen werden, weshalb der Abbau eingestellt wurde.

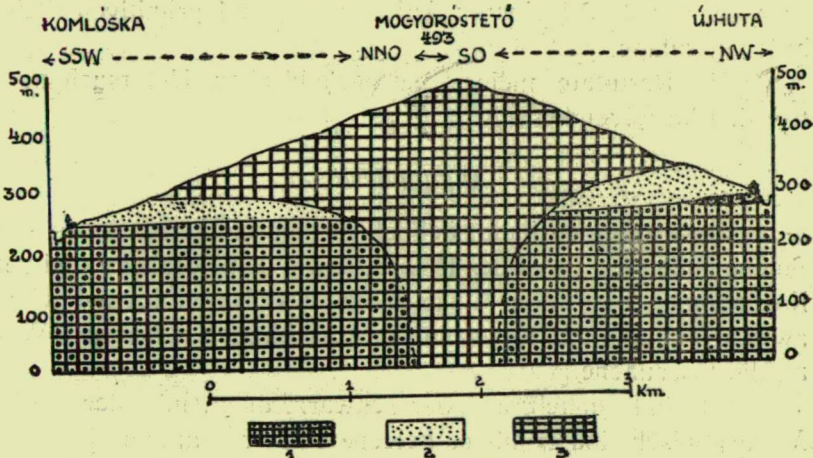
Auf der vom NNW gegen SSO verlaufenden Gratserie des Bolhás sind acht voneinander scharf getrennte Felsengipfel zu finden. Jeder besteht aus tafelig abgesondertem, mehr-minder verwittertem, unten schwarzem, oben rötlichem und violett-braunem Andesit. Die Tafeln fallen unter 6—13° gegen NW ein. Das Gestein der drei N-lichen ist gröberkörnig. Am Osthang des Bolhás, in einer abs. Höhe zwischen 300—350 m liegen weisse, löcherige Quellenquarzitblöcke umher, unter welchen auch rote und braune Jaspisstücke häufig anzutreffen sind. Ihre Lage fixiert die Richtung eines NW-SO-lichen Ganges. In den tieferen Aufschlüssen der N-Seite, längs des Baches tritt ein oft propylitisierter und pyrithaltiger Andesit an die Oberfläche.

Die N-liche Fortsetzung des Bolhás: der sog. *Barlang* (508 m) besteht aus rötlichgrauem bankigem Pyroxenandesit. An seiner O-Seite, längs der tektonischen Linie Komlóska-Újhuta kommen gelbe und weisse Quellenquarzite vor. Am S-Hang des Tölgyesbérc ist eine starke Ockerbildung zu beobachten. Die Andesitmassen des Barlang setzen sich N-wärts im Besenyóbérc und Kőrös-Berg fort. Der zwischen dem Barlang und dem Mogyoróstető gegen die Ortschaft Komlóska gestreckte Tölgyesbérc (492, 399 m) besteht aus grauem Pyroxenandesit.

Am Nordhang des Tölgyesbérc und z. T. des Barlang ist gegen Újhuta abfallend in 250—310 m abs. Höhe Rhyolithtuff anzutreffen. Beim Újhutaer Waldbott'schen Schloss tritt der ältere Pyroxenandesit in mehreren Aufschlüssen unter dem Rhyolithtuff hervor. Am rechten Ufer des Tolcsva-Baches ist der Rhyolithtuff bereits bankig und taucht am linken Ufer zwischen Újhuta und Középhuta in mehreren kleineren Aufschlüssen ebenfalls auf. W-lich von Középhuta beginnt schon ein grosses,

(464 m), sowie der ein Verbindungsglied in der Richtung des Nagy Pápai darstellende *Borzhegy* (323 m) und *Középdomb* (277 m). Die Masse der letzteren ist schwarzer, frischer Pyroxenandesit.

Von Újhuta bis Makkoshotyka erstreckt sich ein Rhyolithgebiet, das über das Potács-Tal bis zum Bett des Hotykaer Tölgy-Baches verfolgt werden kann, ja längs des Bocskor-Baches sogar auf das linke Ufer hinübergreift. Bei Makkoshotyka ist der Tuff in den Steinbrüchen des *Nyárhegy* am schönsten aufgeschlossen. Am Nordhang des Mogyorósető, 300 m O-wärts von Újhuta tritt stellenweise verkieselter Rhyolithtuff auf, der unter 9—12° gegen SW einfällt. In den



Schematisches Profil durch Komlóska-Mogyorósető-Hercegkút.
1. Alterer Pyroxenandesit. 2. Rhyolithtuff. 3. Jüngerer Pyroxenandesit.

trockenen Bachbetten sind vielerorts Kieselgesteine (Jaspis, Hydroquarzit, Opal) anzutreffen. Die Tuffe von Újhuta sind im allgemeinen feinkörnige, stellenweise Aschen- oder Glastuffe. Gegen Makkoshotyka nimmt ihr Obsidian- und Perlitrapilli-Gehalt zu. Einzelne Tuffbänke enthalten Bimssteinbrekzien. NW-lich von der Ortschaft, beim neuen rechtseitigen Brückenkopf des Rákos-Baches ist gelblichweisser Rhyolithtuff in einer Mächtigkeit von 25 m aufgeschlossen. In dem zwischen dem Mogyorósető und Kissom (Katuska 395 m) eingeschnittenen Potács-Tal herrscht Obsidian- und Perlitrapilli-führender Bimssteintuff vor, zwischen dessen Bänke dünne Aschentuffschichten

eingelagert sind. In einzelnen Bänken erreichen die Bimssteinstücke sogar die 3—6 cm. Vom Potács-Tal gegen Újhuta, in der Gegend der Kote 417 m (SO-lich von derselben) kommen in 250—300 m abs. Höhe auch Rhyolithperlit-Ausbisse vor. Roter, dichter Rhyolith ist in den trockenen Bachbetten häufig anzutreffen.

Diese Rhyolithstreifen von Makkoshotyka-Újhuta bildet ein Verbindungsglied zwischen den Rhyolithgebieten von Sárospatak und dem Kemence-Tal. Vom Dorf SO-wärts gegen Hercegekút schreitend verschwindet der Rhyolithuff unter der Nyírok (= zäher Lehm der Eruptivgebiete)-Decke, nur am Ostrand des Hercegerdő, in der Gegend des Kishegy-major tritt er wieder in 2—3 kleineren Aufschlüssen und primitiven Steinbrüchen zutage.

Die Resultate meiner petrographischen Untersuchungen teile ich im folgenden mit:

Augitandesite.

Diese kommen hauptsächlich in tieferen Aufschlüssen vor. Solche bilden die Basis des Bolhás, sowie den Borzhegy und den Középdomb. Sie treten auch längs des Nagytolcsva-Baches, zwischen Újhuta und Középhuta in Aufschlüssen neben dem Weg an die Oberfläche.

Sie sind dunkelgrau oder schwarz, dicht, mitunter glasig. Megaskopisch sind grauliche Feldspate unter 1 mm und Pyroxen in gedrungenen Prismen zu erkennen. Die Absonderungsflächen sind oft von einer rostroten Eisenhydroxydkruste überzogen. Grundmasse hypokristallinisch, mit vorherrschendem Glas, in dem oft der Anfang der Kristallisierung zu beobachten ist. Die Feldspatmikrolithe gehen oft allmählich in porphyrische Feldspate über. Die Pyroxenmikrolithe sind meist vererzt. Fluidale Textur in den glasreichen Abarten häufig.

Die porphyrischen *Plagioklase* bilden gewöhnlich abwechslungsreiche Gruppen. Sie sind im allgemeinen nach (010) tafelig und nach der *c*-Achse etwas gestreckt. Albit- und Karlsbader-Zwillinge, denen sich manchmal solche nach dem Periklin-Gesetz zugesellen. Symmetrische Auslöschungswerte konjugierter Doppelzwillinge:

$$1 \text{ und } 1' = \pm 17\text{--}21^\circ, 2 \text{ und } 2' = \mp 30\text{--}33^\circ \text{ An} = 57\text{--}63 \%$$

Auslöschung zonarer Plagioklase in Schnitten \perp ng:
 Kern = 36—38°, Innere Zone = 32—35°, Aussere Zone = 27—30°. Auf Grund dieser Werte sind die Feldspäte Labrador-Bytownite. Einzelne schmale Plagioklas-leisten erwiesen sich als Labrador-Andesine.

Der *Augit* ist selten idiomorph, er bildet in der Regel abgerundete, gedrungene Prismen, häufig Zwillinge nach (100). Ausnahmsweise kommen aus 10—12 schmalen Individuen zusammengesetzte, polysynthetische Zwillinge vor. (Siehe Taf. V., Fig. 5.). An den Rändern der Kristalle ist Chloritisierung zu beobachten. *Hypersthen* minimal, meist mit Augit parallel verwachsen. Magnetit gewöhnlich in selbständigen Körnern, gleichmässig eingestreut. *Apatit* als Einschluss häufig, hauptsächlich in Feldspäten.

Der *Hypersthen* spielt eine grössere Rolle in einzelnen Gesteinen des Borzhegy und Középdomb. Die Grundmasse derselben ist hyalopilitisch, mit zahlreiche schwammartigen, feldspätigen Produkten. Manchmal sind Augit und Hypersthen in interessanten, strahlig divergierenden, schmalen Leisten verwachsen. Im Augit sind manchmal kleine, optisch übereinstimmend orientierte Hypersthene eingeschlossen. Diabas kommt häufig als Tiefeneinschluss vor.

Hypersthenaugitandesite.

Daraus bestehen der Bolhás, Barlang, Tölgyesbérc, Bükkoldal, Mogyoróstető, Kecskéhát und Feketehegy. Im allgemeinen violett- und rötlich graue, mitunter dunkelgraue (N-Seite des Kecskéhát), ausnahmsweise schwarze (Mogyoróstető, N-Hang), sich rauh anfühlende, oft löcherige Gesteine. Durchschnittliche Dimensionen der Feldspäte 2—3 mm, Pyroxene meist kleiner. Die Wände der 1—3 mm messenden Löcher sind mit chloritischen und limonitischen Produkten überzogen.

Grundmasse *hyalopilitisch* und manchmal durch Chlorit gefärbt. Die lavaartigen Varietäten sind glasreich. Die Feldspatmikrolithe gehören in die Andesinreihe und bilden oft doppelte Zwillinge. Pyroxenmikrolithe stark vererzt. Die dunkelgrauen und schwarzen Gesteine sind reich an Magnetitmikrolithen. Ein-

zelle: Gesteine aus dem tieferen Horizont des Tölgyesbérc besitzen eine holokristallinische Grundmasse.

Die porphyrischen *Plagioklase* sind manchmal zertrümmert, mit resorbierten Rändern. Die kleineren Kristalle sind frischer und unversehrter. Sie enthalten viele Glaseinschlüsse, was auf rasches Wachstum verweist. Sie sind oft isomorph —, mitunter rekurrent — zonar gebaut, mit 5—6-facher Rekurrenz. Sie umschliessen oft kleine Pyroxenkrystalle. Sie sind hauptsächlich im Inneren kaolinisch-tonig zersetzt. Auslöschung in Schnitten $\perp ng$: 24—30°, in Schnitten $\perp np$: 27—32°. Auslöschung bei konjugierten, symmetrischen Doppelzwillingen:

$$1 \text{ und } 1' = \pm 19\text{--}26^\circ, 2 \text{ und } 2' = \mp 31\text{--}38^\circ, An = 56\text{--}64^\circ$$

Auslöschung zonar gebauter Doppelzwillinge der Feldspate:

	1 und 1'	2 und 2'	An %
In der Randzone	$\pm 13^\circ$	$\mp 29^\circ$	53
In der mittleren Zone	17—19°	34—38°	69
Im Kern	25°	64°	87

Sie sind demnach Labradorite und Bytownite.

Die Pyroxene verwachsen oft gruppenweise mit Plagioklasen. Die prismatischen Kristalle des *Hypersthens* sind manchmal chloritisch. Diejenige vom Kecskehát und Mogyorósető weisen einem breiten, rostroten Limonitrahmen auf. In die Korrosionshöhlräume sind oft Feldspate eingewachsen. Pleochroismus: n_g = grünlichgrau, n_m = grau, n_p = rosiggrau. *Augit*, z. T. gewöhnlich, z. T. diopsidisch. Letzterer ist besonders im Gestein des Mogyorósető und Tölgyesbérc häufig. Zwillinge nach (100) sind hauptsächlich im Andesit des Barlang anzutreffen. Parallele Verwachsung mit Hypersthenen häufig. Manche Augite enthalten Ilmenit-Kristallskelette als Einschluss. Beim diopsidischen *Augit* ist: $n_g \angle c = 38\text{--}42^\circ$.

Magnetit hauptsächlich in Gestalt von Mikrolithen dicht eingestreut, grössere Körner in Pyroxenen als Einschlüsse, oder in ihrer Begleitung, an den Rändern oft limonitisiert. *Apatit* kommt in sämtlichen porphyrischen Mineralen als Einschluss vor. *Zirkon* in 0,02 mm messenden Körnern ziemlich selten. Einzelne propylitisierte Gesteine vom Südhang des Barlang enthalten auch *Pyrit*. Die Kristalle des letzteren sind Würfel- und

Pentagondodekaëder-Kombinationen mit 1—2 mm Kantenlänge. Diabasartige endogene Einschlüsse sind in den Gesteinen des Barlang häufig.

In einzelnen Gesteinen des Kecskehát, Tölgyesbérc und Barlang spielt der Augit eine untergeordnete Rolle. Diese bilden einen Übergang zu den Hypersthenandesiten.

Hypersthenandesite.

Aus den Gesteinen der tieferen Aufschlüsse des Barlang und des Südhanges vom Mogyorósetető fehlt der Augit vollkommen. Ein ähnlicher Andesittyp kommt S-lich von Komlóska, an den Hängen des Nagyagáros (159 m) und des Tolcsvaer Kopaszka (178 m) vor. (2).

Lila- oder rötlichgraue, oft veränderte Gesteine. Grundmasse hyalopilitisch. Femische Mikrolithe und porphyrische Gemengteile hochgradig vererzt. Gesteine durch reichlichen Limonit gefärbt. Häufig sind dioritische endogene Einschlüsse, die aus basischem Plagioklas, Pyroxen und Eisenerz bestehen.

Hypersthenamphibolandesite.

Diese erscheinen NW-lich von Makkoshotyka in einem zusammenhängenden Zug und ergossen sich unmittelbar auf die Obsidian- und Perlitrapilli-führenden Bimssteintuffe. Hell aschgraue, glasige Gesteine mit 1—2 mm messenden Amphibolprismen, Feldspatkrystallen und bedeutend kleineren Pyroxenen.

Grundmasse oft Glas ohne mikrolithische Ausscheidungen (Steinbruch am Nyárhegy). Erscheinen Mikrolithe, so sind sie sehr klein (10—12 μ). Erzmikrolithe fehlen fast gänzlich. Sämtliche porphyrische Minerale stark korrodiert, oft bleiben an Stelle der Kristalle verstreute Relikte erhalten. Wahrscheinlich ist beim plötzlichen Sauerwerden des Gesteinsmagmas auch die Assimilation irgend eines kieselsäurereichen Gesteinsmaterials (Rhyolith) mitgespielt haben. Hierfür spricht auch das Erscheinen verstreuter Quarzkörner oder -Gruppen, wie dies auch in den Pyroxenandesiten des St. Vinceberges (7), von Sárospatak und des Nagyhegy (8), von Tokaj zu beobachten war. In der glasreichen Grundmasse einzelner Gesteine des Nyárhegy er-

scheinen auch Sphärokristalle. Die Lichtbrechung der strahlig angeordneten Fasern ist schwach, nahezu mit jener der Glasbasis übereinstimmend, der optische Charakter ihrer Streckung positiv.

Die zu den *Labrador-* und *Labradorandesin-*Reihen gehörigen (An_{42} — An_{50}) Feldspateinsprenglinge sind zonar. Die scharf voneinander abstechenden Hüllen sprechen für rasche Änderungen der Zusammensetzung des Magmas. Von aussen sind die Kristalle in der Regel von einem frischen, saueren Rahmen umschlossen, im Inneren sind zahlreiche idiomorphe, kleine Amphiboleinschlüsse zu beobachten.

Der *braune Amphibol* hat ebenfalls stark korrodierte Ränder. $n_g:c = 12-13^\circ$. Pleochroismus stark: n_g, n_m tabakbraun, n_p = gelblich grün. Mitunter zonar, mit dunklerem Kern. Auch parallel mit *Hypersthen* verwachsen. Chloritisierung und Vererzung oft zu beobachten. In seinem Gefolge treten grössere *Magnetit*körner und manchmal gedrungene *Apatit*kristalle auf.

Propylitische Andesite.

Andesitgrünsteine kommen an den Osthängen des Bolhás, Längs der Bruchlinie von Komlóska, sowie in den Újhutaer Aufschlüssen des Nagy Tolcsva-Baches (neben dem Waldbott'schen Kastell) vor. Es sind violettgraue Gesteine mit megaskopisch erkennbaren, 0,5—0,7 cm messenden, grünlichgrauen, glanzlosen Feldspaten.

Grundmasse hypokristallinisch. Die Feldspatmikrolithe sind manchmal frisch und zeigen eine Extinktion von 5—7°. Die femischen Mikrolithe sind erzig verändert. Die Grundmasse ist durch reichlichen Chlorit und wenig Eisenhydroxyd gefärbt.

Sehr interessant ist die Umänderung der porph. Feldspate: Die *Plagioklase* sind aussen von einem frischen Rahmen umschlossen, das Innere ist durch Aragonit ausgefüllt. Die Aggregate des Aragonits treten oft aus dem Feldspatrahmen heraus und unterbrechen die Kontinuität der frischen Hülle. An seinen grösseren, zusammenhängenden Platten lässt es sich feststellen, dass er optisch zweiachsig ist, mit einem spitzen Achsenwinkel von 20°—25°. Im Gefolge des Aragonits erscheint auch eine blässgrüne, sphärokristallinische Chloritart.

Das femische Mineral ist vollständig zersetzt. Seine Gestalt deutet auf *Hypersthen* hin, die Pseudomorphosen sind durch *Chlorit* und *Eisenerz*, manchmal Aragonit ausgefüllt. In vielen Fällen kommen diese Zersetzungsprodukte auch zusammen vor.

Die längs des tektonischen Tales von Nagy Tolcsva-Bach erfolgte postvulkanische Tätigkeit zersetzte den Plagioklas, laugte einen Teil der Alkalien aus und brachte an ihrer Stelle unter Mitwirkung des CO₂ Aragonit zustande. Aus den femischen Mineralen ging reichlicher Chlorit hervor, der nicht allein an Stelle der Pyroxene erscheint, sondern das ganze Gestein durchsetzte, ja an einzelnen Stellen sich sogar in das Innere der Plagioklase infiltrierte. Intensive Propylitisierung kann längs des Nagy Tolcsva-Baches in mehreren Aufschlüssen beobachtet werden. Die Fortsetzung derselben ist neben Óhuta, an den S- und SO-Hängen des Labarla zu verfolgen.

Orthoklasplagioklasrhyolithe.

Diese Gesteine kommen in Blöcken und zerstreuten Trümmern einer einst zusammenhängenden, jedoch im Laufe der Zeit zerbrochenen Lavadecke auf dem zwischen Makkoshötyka und Újhuta ziehenden Rhyolithtuffstreifen vor. An den Hängen kommen kleinere-grössere, durch die Erosion aus dem Tuff herauspräparierte, gangartige, schmale Gesteinsmassen vor, deren Blöcke umherliegen. Im Potács-Tal und in den rechtseitigen Nebengraben des Völgypatak sind Rhyolithtrümmer massenhaft vorzufinden. Die grösste Rolle spielt der rote, manchmal braune, leberbraune, dichte, oft glasige Orthoklasplagioklasrhyolith. Östlich von Újhuta, an den N- und NO-Hängen des Mogyorósfető, längs des Potács-Tales und Pozsér-Baches, sowie am Osthang der Kote 417 m tritt der rote Rhyolith in mehreren kleinen Aufschlüssen zutage. Derselbe Typ kommt auch bei Újhuta, am rechten Ufer des Tolcsva-Baches, am SO-Hang des Vöröshegy vor. Es ist ein dichtes, glanzloses, oft aphanitisches Gestein, in welchem grösstenteils 1 mm messende, wasserklare Quarzkörner, maximal 2 mm, grosse Feldspatkristalle und bedeutend kleinere, glänzende Biotitplatten zu erkennen sind. In

manchen Gesteinen des Potács-Tales sind an Stelle der Feldspate kaolinische Nester sichtbar.

Grundmasse vitrophyrisch, manchmal mit mikrofelsitischen Partien. In der isotropen Glasbasis sind 10—12 μ messende Mikrolithe, winzige opake Körner, rote Adern, Bänder und Flecke aus Eisenhydroxyd zu beobachten. Häufig sind alleinsteheende oder in Gruppen zusammengehäufte Sphärokristalle, welche aus einem System schief gegeneinander gestellter Fasern bestehen. Manchmal sind die Faserbündel übereinstimmend orientiert. Die Farbe des intensiv roten (ziegelroten) Rhyoliths wird nicht durch Eisenhydroxydgel, sondern durch nur bei starker Vergrößerung sichtbare, winzige Pigmentkörnchen verursacht, die in Haufen zusammentreten oder in wellige Reihen geordnet sind. Einzelne Rhyolithe weisen eine sphärolithische Struktur auf. *Sanidin* kommt mitunter in 20—30 μ messenden Mikrolithen vor.

Der porphyrische *Quarz* ist in der Regel zertrümmert und stark korrodiert, er zeigt mitunter bipyramidale Durchschnitte und enthält in lange Reihen geordnete Gasblasen. Die Nester und Adern sind durch faserigen Quarzin ausgefüllt, welcher in der Längsrichtung positiven Charakter zeigt. Der *Sanidin* ist wasserklar, zerklüftet und oft korrodiert. Neben einzelnen grösseren Kristallen sind von denselben abgesprungene Splitter sichtbar. Der *Sanidin* ist nach der *c*-Achse gestreckt und nach (010) tafelig. Karlsbader Zwillinge häufig. Auslöschung auf der (010)-Fläche: 7—10°. Die zur Oligoklas-Andesin und Andesin-Reihe gehörigen *Plagiokläse* sind in der Regel Albit-, Karlsbader- und manchmal Periklin-Zwillinge und vielmal zonär. Auslöschung in der symmetrischen Zone: 23—28°. Als Einschlüsse sind Apatitnadeln und Partikeln der Grundmasse zu beobachten. Ihre tönig-kaolinische Zersetzung beginnt meist im Inneren der Kristalle.

Der *Biotit* ist nach der (001)-Fläche stark zerspaltet. Pleochroismus stark: $n_g n_m =$ nahezu schwarz, $n_p =$ strohgelb. Protokläse tritt häufig in Erscheinung. In kaolinischen Gesteinen ist auch der Biotit chloritisiert. Als Einschlüsse kommen 25—30 μ grosse *Zirkon*körner und manchmal *Magnetit*kristalle vor.

Rhyolithperlit.

Etwa 150 m W-lich von Újhuta tritt dieses Gestein im Rhyolithtuff mehrerer Aufschlüsse längs des Baches in kleineren-grösseren Blöcken zutage, die aller Wahrscheinlichkeit nach von den S- und SW-Hängen des Kecskéhát (584 m) und der Kote 417 dorthin gelangten. Anstehend ist es am linken Ufer des Potács-Tales, am NW-Hang der Kote 417 m in etwa 350 m abs. Höhe anzutreffen.

Das Gestein ist dunkelgrau mit etwas grünlichem Stich, mit bezeichnenden perlitischen Absonderungslinien und leicht herausrollenden Perlitkörnern. Es besteht überwiegend aus isotropem Glas, mit kreisrunden oder wellig gebogenen Absonderungslinien, in welche sich grüner Chlorit infiltrierte. Die Perlitkörner fallen auf die geringste mechanische Einwirkung heraus.

In der Glassubstanz kommen sehr zahlreich Trichite, Globulite und Margarite vor. Häufig sind auch bimssteinige Partien. Viele farblose Stäbchen und nadelförmige Kristalle verweisen auf Apatit. Hier und da kommen auch mikrofelsitische Partien vor.

Porphyrisch ausgeschieden kommen wenige Feldspate und vereinzelt *Biotit*plättchen anzutreffen. Die Feldspate sind grösstenteils Plagioklase der *Andesin*-Reihe, Auslöschung in Schnitten $\perp n_g = 5-12^\circ$. Sie treten oft in Gruppen zusammen. Der *Sanidin* zeigt Durchschnitte mit Dimensionen unter 0,1 mm. Auf der (010)-Fläche ist die Auslöschung $5-6^\circ$. Die winzigen *Biotit*plättchen sind meist chloritisiert und von Erzkörnern umrahmt.

Obsidian- und Perlitrapilli-führende, bimssteinige Rhyolithtuffe.

Der überwiegende Teil der Gesteine des Rhyolithstreifens von Makkoshotyka-Újhuta gehört in diese Gruppe. Den volkstümlich „köpor“ = Steinpulver genannten Tuff des von Makkoshotyka S-lich gelegenen Gebietes behandelte ich in einem meiner früheren Aufsätze.

Diese Tuffe sind bei Makkoshotyka in einer abs. Höhe von 160—210 m am besten aufgeschlossen. Nach NW treten sie in

240—270 m abs. Höhe an mehreren Stellen zutage. In der Nähe (O- und SO-wärts) von Újhuta sind sie in 300—340 m Höhe gleichfalls anzutreffen. Die Bänke der aus gröberen Komponenten bestehenden Bimssteintuffe sind erheblich mächtiger (manchmal 6—8 m), wie die der feinerkörnigen. Stellenweise (wie S-lich vom Makkoshotykaer Försterhaus, am SO-Hang der Kote 417 bei Újhuta) sind zu feinem Pulver zerfallende, Diatomaceen und Lignit führende Einlagerungen anzutreffen, was ohne Zweifel auf ufernahe Sedimentation hindeutet. Die Tuffe weisen mancherorts einen entschieden bröcklichen Charakter auf, mit 3—5 cm grossen Rhyolith- und Bimsstein-Trümmern (Nölich von Makkoshotyka). Verkohlte Pflanzenreste (Stücke von Ästen und Stämmen) kommen besonders bei Makkoshotyka und in den Tuffen des SW-Hanges vom Újhutaer Bükkoldal häufig vor. Nach den Untersuchungen HAZSLINSZKY's (9). sind die Pflanzenreste Zeugen einer terrestrischen Vegetation. Zur Zeit der Ausstreuung der Tuffe erfolgte demnach auch in diesem Abschnitt des Gebirges eine Regression des Meeres.

Die Tuffe sind im allgemeinen weiss, mitunter gelblich-weiss oder grünlichgrau gefärbt und oft kaolinisch verändert. Eckige Bimssteinstücke, bis 5—6 mm anwachsende Obsidian- und Perlitkörner. 2—3 mm grosse, rote Rhyolithstücke und kaolinische, zu Staub zerfallende Nester sind in ihnen anzutreffen. *Quarz* und *Sanidin*, in 1—2 mm messenden Kristallen, *Biotit* in kleineren Plättchen sind zu erkennen. Die Wände von kleineren Hohlräumen sind mit faserigem Chlorit ausgekleidet.

Die Bindesubstanz ist stark poröses Glas, in dem die kleinen eckigen Bimssteinstücke, mikrofelsitischen Kapillartien, farbigen (rosa- und rote) Glassplitter häufig sind. Zwischen den gestreckten Glasröhren des Bimssteins kommen manchmal Sphärokristalle vor, die meist kugelförmig, mitunter aber in einer Richtung gestreckte Axiolithe sind. Die strahlenförmig geordneten Fasern sind in der Längsrichtung positiv, also keine echten Chalzedone, sondern Quarzin-Sphärolithe. Die Fasersysteme bilden manchmal ein charakteristisches Geflecht.

Der *Quarz* ist zertrümmert und korrodiert. Die Gas- und Flüssigkeitseinschlüsse sind in lange Reihen geordnet. Der *Sanidin* ist oft splitterig, mit Korrosions-Hohlräumen. Selten Karlsbader Zwillinge. Der Oligoklasandesin bildet polysynthetische

Zwillinge. Die grösseren Individuen sind kaolinisch zersetzt. Der *Biotit* ist verhältnismässig frisch. Pleochroismus: n_g , n_m = bräunlich-schwarz, n_p = grünglichgelb. Längs der ausgezeichneten Spaltungslinien treten winzige rote Körnerreihen auf. In manchen Gesteinen sind die Biotitplatten an den Rändern resorbiert, oder in ihrer ganzen Ausdehnung durch einen Haufen von Erzkörnern vertreten. Als Einschluss kommen mitunter 25—30 μ messende Zirkonkristalle vor.

Als Zersetzungsprodukte erscheinen Chlorit und Limonit. In kleinen rötlichen Obsidian-Einschlüssen nehmen charakteristische Trichite und Globulite Platz. Die Wände kleinerer Blasen Hohlräume sind mit faserigem Chlorit überzogen.

Östlich von Újhuta, in 300 m abs. Höhe, am steilen S-Hang des trockenen Bachlaufes treten in 10—12 m breiten Streifen fleckig grüngefärbte Rhyolithtuffe zutage. Bindesubstanz isotropes Glas, hie und da mit Chlorit gefärbt, stellenweise mikrofelsitisch. An Stelle der Feldspate erscheinen tonig kaolinische Zersetzungsprodukte. Vom Biotit blieben nur winzige Relikte erhalten. Sein Platz wird von Chlorit und Eisenhydroxyd eingenommen. Die im Tuff eingeschlossenen Bimssteinröpillis sind frei von Chlorit.

Verkieselte Rhyolithtuffe.

Ein Teil der Rhyolithtuffe des Potács-Tales wurde von kieselsauren Lösungen durchdrungen, die hochgradige Veränderungen verursachten. Die verkieselten Tuffe sind gelblich oder rostbraun gefärbte, poröse Gesteine. Mit freiem Auge sind bloss Quarze und Sanidine mit Dimensionen unter 1 mm zu erkennen.

An Stelle der Bindesubstanz ist ein mosaikartiger Haufen von winzigen Quarzkörnchen anzutreffen. Durchschnittliche Dimensionen der Körner 12—20 μ . Von den ursprünglichen porphyrischen Gemengteilen sind Sanidinbruchstücke mit abgerundeten Rändern und grössere Quarzkörner bezeichnend. Der Biotit ist gänzlich zersetzt, sein Platz samt Umgebung wird durch Chlorit und limonitisiertes Eisenerz eingenommen.

Das ganze Gestein ist reichlich von Eisenhydroxyd durchdrungen, das aller Wahrscheinlichkeit nach nicht aus dem geringen Gehalt der femischen Gemengteilen hervorging, sondern mit kieselsauren Lösungen von aussen hineinlangte. Einzelne

Schichtenflächen sind intensiv rostbraun gefärbt. In Nestern und längs schmaler Gänge kommen aus grösseren Körnern bestehende Quarzanhäufungen und mitunter auch Chalcedon-Sphärokristalle vor. In den Quarzkörnern treten als häufige Einschlüsse 10—15 μ messende Kristallite auf, deren Farblosigkeit, starke Lichtbrechung, niedrige Doppelbrechung und parallele Auslöschung auf Apatit hinweist. An Stelle der Feldspatkristalle sind trübweisse, kaolinische Zersetzungsprodukte anzutreffen.

Quellenquarzit.

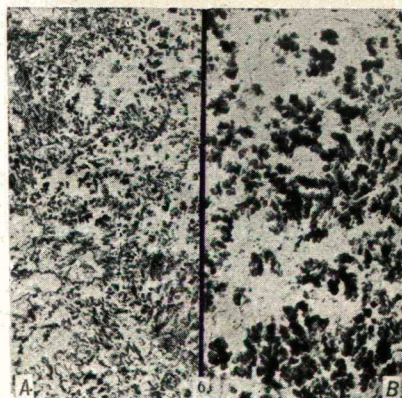
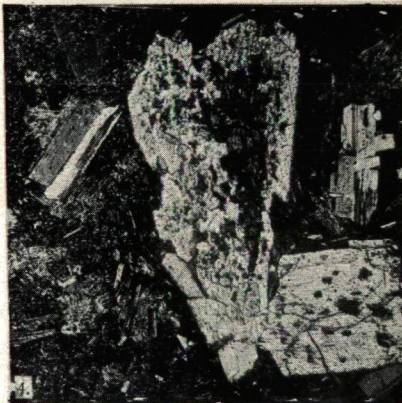
Längs des vom Feketekút N-wärts führenden Weges, an der Grenze zwischen Rhyolithtuff und Andesit kommt in grösseren Blöcken ein Obsidian-ähnliches, schwarzes Gestein mit unebenen, manchmal muscheligem Bruch vor. Es besteht vorwiegend aus Quarz, der die für Quellenquarzite bezeichnende Pflasterstruktur aufweist. Durchschnittliche Dimension der Körner 300—400 μ . Stellenweise werden die kristallinen Felder von rötlichgrau gefärbten, isotropen Partien unterbrochen. Der Farbstoff ist Eisenhydroxyd, dessen Körnerhaufen dendritartige Gebilde aufbauen. Durchschnittliche Dimensionen der Pigmentkörner 10—15 μ . Im Inneren der unregelmässigen Quarzkörner sind prismatische Querschnitte mit für den Quarz bezeichnenden 60°-igen Kantenwinkeln zu beobachten.

*

Meinen besten Dank spreche ich auch bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. Dr. S. v. SZENTPÉTERY aus, der mir die Instrumente seines Institutes zur Verfügung stellte, meine Ausflüge aus der mineralogischen Dotation der Szegeder Wissenschaftlichen Forschenden Kommission unterstützte und meiner Arbeit mit seinen wertvollen Ratschlägen Vorschub leistete.

Literatur.

- (1). vitéz. E. Lengyel: Die geol. u. petrogr. Verhältn. d. Umgeb. von Komlóska. Acta chem. min. et phys., Tom. III, f. 3, p. 126—148, Szeged, 1934.
 vitéz E. Lengyel: Die geol. u. petrogr. Verhältn. d. Tokajhegyaljaer Gebietes zwischen Tolcsva u. Komlóska. Acta chem. min. et phys., Tom. IV, f. 3, p. 195—213, Szeged, 1935.



(2). *Wolf*: Magyarország részl. földt. térképe. (Geol. Detailkarte von Ungarn). Umgebung von Tokaj, 1867.

(3). *Szabó, J.*: Tokaj-Hegyalja és körny. földt. vizs. (Geol. Verhált. d. Tokaj-Hegyalja Gebirges u. seiner Umgeb. — Nur ungarisch). Math. Termtud. Közl., IV., Pest, 1865.

(4). *Szádeczky, Gy.*: Petrogr. u. Geol. Verhált. d. zentr. Teilés d. Tokaj-Eperjeser Gebirgskette i. d. Umgebung v. Pusztafalu. Földtani Köz-löny, Supplement, Bd. XIX, H. 7—8, 1889.

(5). *Pálffy, M.*: Beitr. z. Reihenfolge d. tertiären Eruptionsgesteine d. Tokajer Gebirges. Földtani Közl. (Geol. Mitteil.), Bd. LVII, Budapest, 1927.

(6). *Hoffer, A.*: Geol. tanulm. a Tokaji hegységéből. Geol. Studie aus d. Tokajer Gebirge. (Nur ung.) Tisza István Tud. Társ. kiadv., Debrecen, Bd. II, 1926.

(7). vitéz *E. Lengyel*: Der Pyroxenandesit d. St. Vincenberges v. Sárospatak. Földt. Közl. (Geol. Mitteilungen.) Bd. LXV, Budapest, 1935.

(8). vitéz *E. Lengyel*: The role of resorption in the petrogenesis of Tokajese Nagyhegy. Földt. Közl. (Geol. Mitteil.), Bd. LV, Budapest, 1925.

(9). *F. Házsinszky*: A Tokaj-Hegyalja harmadkori viránya (Die tertiäre Flora d. Tokaj-Hegyalja Gebirges. Nur ungarisch.) Math. Term. tud. Közl., VII, Pest, 1865.

Tafelerklärung.

1. *Plagioklas-Doppelzwillinge*. Hypersthenaugitandesit, Komlóska, Barlangtető. + Nic., 25 ×. —

2. *Plagioklas im präpylitischen Andesit*. Újhuta. Waldbott-Kastell. Aussen frischer Rahmen, im Inneren Pseudomorphosen aus Aragonit. + Nic. 40 ×. —

3. *Resorbierter Amphibol*. Hypersthenamphibolandesit. Makkoshotyka. // Nic., 30 ×. —

4. *Augit und Hypersthen in paralleler Verwachsung*. Hypersthenaugitandesit, Mogyoróstető. + Nic., 38 ×. —

5. *Polysynthetischer Augitzwilling*. Augitandesit, Középhuta, Nordende des Barlang. + Nic., 42 ×. —

6. *Quellenquarzit*. Komlóska. Kenyeresdomb. Pigment in dendritartigen Gebilden. A) // Nic., 75 ×. —, B) // Nic., 190 ×. —

*

Eingegangen: Szeged, 4. November 1936.

A Komlóska-Újhuta-Makkoshotyka közötti terület földtani és kőzettani viszonyai.

(Földtani térképpel, szelvényrajzzal és mikrophot. táblával.)

Irta: vitéz LENGYEL ENDRE dr.

(Resume)

Az értekezés a Tokaj-Sátoraljaujhelyi hegység rész Sáros-pataktól ÉNy-ra eső területének leírása. Legrégibb feltárt képződmény e szakaszon zöldesszürke pyroxenandesit (Újhuta, Komlóska), melyre sanidines-horzsaköves rhyolithufa-takaró borult. A Makkoshotyka környékén legszebb kifejlődésű rhyolithufák a komlóska-i tufaterület kőzeteivel azonosíthatók. Tömeges rhyolith-változatok csak kis foltokban fordulnak elő. Az aktív vulkáni működés e területsávon fiatalabb pyroxenandesitkitörésekkel ért véget. Utóvulkáni működés termékeit (pyrit, vasocker, hydroquarzit, forrásmészkö) több helyen megtaláljuk.

Institut für allgemeine und anorganische Chemie der K. Ung. Franz Josef
Universität in Szeged.

Direktor: Prof. Á. v. KISS.

Beiträge zur Fajans-schen Massanalyse.

2. Die Bestimmung des Jodids und Rhodanids.

von E. A. KOCSIS und J. KULCSÁR.

In früheren Mitteilungen (1), die sich mit der Fajansschen Adsorptions-Massanalyse (2) befassten, wurde u. a. auch über die massanalytische Bestimmung des Jodids und Rhodanids mit Hilfe verschiedener Farbstoffindikatoren berichtet.

Wir haben diese Frage weiter studiert und unter den Farbstoffpräparaten der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Frankfurt a. M. drei Farbstoffe gefunden, die zur argentometrischen Bestimmung des Jodids und Rhodanids als Indikatoren geeignet sind. Die drei Farbstoffe sind: Diaminbrillant-

blau G (53364), Siriusblau F 3 R (44919) und Siriusrotviolett B (44862).¹

Gelegentlich unserer Versuche verwendeten wir 0,1 n-Lösungen von Kaliumjodid, Kaliumrhodanid und Silbernitrat, deren Titer auf massanalytischem Wege geprüft wurde (3). Aus den Farbstoffen wurden 0,1 prozentige wässrige Lösungen bereitet. Es wurden 6—8 Tropfen, bzw. 15—16 Tropfen der Indikatorlösung auf 10, bzw. 20 cm³ Lösung angewendet; bei Verwendung einer kleineren Indikatormenge ist der Farbumschlag nicht genügend scharf. Die Massanalysen wurden stets bei Tageslicht ausgeführt.

Obzwar die wässrigen Lösungen der drei Farbstoffe ziemlich verschieden gefärbt sind, werden alle drei vom Silberjodid-Niederschlag mit gleichem Farbton adsorbiert. Diaminbrillantblau G und Siriusblau F 3 R zeigen in der Kaliumjodidlösung eine intensiv veilchenblaue Farbe, die während des Titrierens knapp bis zum Äquivalenzpunkt allmählich heller wird und scharf beim Äquivalenzpunkt ins hell Smaragdgrüne umschlägt. Siriusviolett B färbt die Kaliumjodidlösung intensiv rötlichviolett an. Während des Titrierens erblasst allmählich dieser Farbton; in der Nähe des Äquivalenzpunktes ist das Gemisch zuerst ganz schwach rosa, dann ein wenig gelbstichig und wird schließlich scharf beim Äquivalenzpunkt smaragdgrün.

Diaminbrillantblau G und Siriusblau F 3 R färben die Kaliumrhodanidlösung intensiv veilchenblau an. Nach Hinzuträufeln des Silbernitrats wird der Farbton allmählich heller und schlägt beim Äquivalenzpunkt ins Hellblaue über. Siriusrotviolett B war zur Bestimmung des Rhodanids ungeeignet, da der Farbumschlag nicht genügend scharf ist.

Die Farbumschläge können leicht wahrgenommen werden. Dies trifft besonders dann zu, wenn man während des Titrierens die Oberfläche des Gemisches beobachtet. Der Niederschlag adsorbiert die Farbstoffe vollkommen, denn die Lösung ist nach dem Absitzen des Niederschlages ganz farblos. Ein Überschuss des Silbernitrats war auf den beim Äquivalenzpunkt entstandenen Farbton ohne Einfluss.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1. und 2. zusammengefasst.

¹ Für die freundliche Überlassung dieser Farbstoffe möchten wir auch hier der Fabrikdirektion unseren besten Dank aussprechen.

Tabelle 1.

Ansatz: 0,1 n-Kaliumjodidlösung.

Farbstoff	Ansatz cm ³	0,1 n-AgNO ₃ Messlösung cm ³
	10	10·00
	10	9·99
Diaminbrillantblau G (53364)	10	10·00
	20	19·99
	20	20·00
	20	20·00
	10	10·00
	10	9·99
Siriusblau F 3 R (44919)	10	10·00
	20	20·00
	20	20·00
	20	19·99
	10	10·00
	10	9·99
Siriusrotviolett B (44862)	10	9·99
	20	19·99
	20	20·00
	20	19·99

Tabelle 2.

Ansatz: 0,1 n-Kaliumrhodanidlösung.

	10	10·00
	10	10·00
Diaminbrillantblau G (53364)	10	9·99
	20	20·00
	20	20·00
	20	19·99
	10	9·99
	10	10·00
Siriusblau F 3 R (44919)	10	10·00
	20	20·00
	20	20·00
	20	20·00

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass zur Bestimmung des Jodids alle drei Farbstoffe gut verwendbar sind (Tabelle 1.), zur Bestimmung des Rhodanids jedoch nur die zwei, in Tabelle 2. angeführten Farbstoffe geeignet sind. Den schärfsten Farbumschlag zeigte Siriusblau F 3 R, es bewährten sich aber auch

die anderen zwei Farbstoffe vorzüglich. Die Massanalysen mit Siriusrotviolett B verlangen eine gewisse Übung, da der gelbe Farbton, der in der Nähe des Äquivalenzpunktes erscheint, die Beobachtung des hellgrünen Farbtones etwas erschwert.

Zur Feststellung dessen, ob die genannten Farbstoffe zur Bestimmung des Jodids neben Chlorid brauchbar sind, haben wir auch Versuche angestellt. Wir fanden das mit Ausnahme des Siriusviolett B die Farbstoffe sich auch in dieser Beziehung behaupteten. Siriusviolett B zeigt unter diesen Umständen auch dann keinen scharfen Farbenumschlag, wenn die Konzentration des Natriumchlorids nur 0,01 n ist. Demgegenüber konnten die zwei anderen Farbstoffe auch noch dann mit bestem Erfolg verwendet werden, wenn die Konzentration des Natriumchlorids mit derjenigen des Kaliumjodids gleich war. Zwecks Raumerparnis verzichteten wir auf die Wiedergabe der dies bezüglichen Versuchsbefunde umso mehr, da die Ausführung und Ergebnisse der Versuche mit den schon früher mitgeteilten Angaben (1 c), die sich auf die Verwendung anderer Farbstoffe bezogen, vollkommen übereinstimmen.

Weitere Versuche haben gezeigt, dass die genannten Farbstoffe zur argentometrischen Bestimmung des Chlorids und Bromids ungeeignet sind, da sie keinen entsprechenden Farbenumschlag zeigen. Dasselbe war der Fall, wenn die Kaliumjodid-, bzw. Kaliumrhodanidlösung mit Essigsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure auch nur äusserst schwach angesäuert wurde.

*

Es ist uns eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle Herrn Prof. Á. v. Kiss, der uns die Geräte seines Institutes zur Verfügung stellte unseren Dank auszusprechen. Die gebrauchten Substanzen wurden mit Unterstützung der Rockefeller Foundation angeschafft.

Literatur:

1. a) E. A. Kocsis und L. Pollák, Magyar Chemiai Folyóirat **40**. (1934) 99. b) E. A. Kocsis, Z. anorg. allg. Chem. **221**. (1935) 318. c) E. A. Kocsis, Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged. **4**. (1935) 236.
2. a) K. Fajans, Z. Elektrochem. **29**. (1923) 495. b) K. Fajans, Chem. Ztg. **47**. (1923) 427 und 696. c) O. Hassel, Koll. Ztschr. **34**. (1924) 304.
3. F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie Bd. II. (1923) 617 und 612.

Beiträge zur Kenntnis der transdanubischen Basalte von Kis-Sitke und Gérce.

von Dr. MARIA SZÜCS.

Zwischen den Ortschaften *Kis-Sitke* und *Gérce*, Ö-lich von *Sárvár* erheben sich mehrere vulkanische Kuppen, die z. T. aus dichtem Basalt (*Hercég-Berg*), z. T. aus Tuff (*Nemes-Berg* und *Pel-Berg*) bestehen. Dieses Basaltvorkommen ist ein Glied jener Serie von selbständigen vulkanischen Kegeln, die im Komitat Vas, NW-lich vom Bakony-Gebirge längs Bruchlinien angeordnet sind.

In der vorliegenden Arbeit mache ich auf Grund meiner an Ort und Stelle durchgeführten Studien und Aufsammlungen die basaltischen Gesteine der zwischen Kis-Sitke—Gérce gelegenen vulkanischen Kuppen, sowie die Tuffe des von den Ortschaften O-lich gelegenen Basalttuffgürtels bekannt. Bei meinen Untersuchungen arbeitete ich aber auch das von Frl. P. ERÖS dort gesammelte Material auf.

Das Fundament dieser vulkanischen Bildungen besteht aus glimmerigem pontischem Sand und das Basaltvorkommen liegt unmittelbar neben den Schuttkegeln, die den oberen Lauf der *Rába* begleiten. Die Lage der Tuffe beweist, dass die vulkanische Tätigkeit mit einer Ascheneruption einsetzte, deren Material auf ein in 150—160 m absoluter Höhe gelegenes Gelände gestreut wurde, wo es stellenweise auch heute eine 30—35 m mächtige Schichtenserie bildet. Z. T. diese Tuffdecke, z. T. die Lavaergüsse schützten dann die lockeren, sandig-tonigen Liegendschichten gegen die Erosion.

Vom *Hercég-Berg* W-lich zieht eine jüngere Schotterdecke in N-S-licher Richtung, O-wärts bildet eine sandige und klein-

schotterige Sedimentreihe seine Grenze. Der Tuffgürtel von Sitke ist gleichfalls von sandigem Schotter umgeben, dem sich von aussen alluviale Ablagerungen anlehnen. Die in der Tuffdecke des Herceg-Berges vereinzelt auftretenden Basaltmassen sind Resultate isolierter Eruptionen, von welchen die beiden grösseren die dominierenden Höhen (230 und 182 m) des Herceg-Berges bilden.

Der Herceg-Berg besteht überwiegend aus Basalttuff, aus dessen sanfterem Gelände sich die kompakten Basaltkegel erheben.

Mit dem oben umschriebenen Gebiet, besonders aber mit dem Tuffgürtel von Sitke befassten sich von geologischem Gesichtspunkt mehrere Forscher, eine eingehende petrographische Beschreibung gibt jedoch keiner derselben.

K. HOFFMANN (1). hält den Tuffgürtel von Sitke für die Ruine eines mit offenem Krater erhalten gebliebenen, alleinstehenden Tuffvulkans. A. SIGMUND hält diese Rekonstruktion des ehemaligen Vulkans für eine kühne Phantasie. (2). St. VITALIS (3). schliesst sich der Ansicht Sigmund's an. L. v. LÓCZY sen. (4). sieht im Tuffgürtel von Sitke die Anhäufung aus mehreren Schloten ausgestreuter Tuffmassen, aber keinen einfachen Krater.

Eingehender befasste sich mit diesem Gebiet L. JUGOVICS (5)., der die Resultate seiner Beobachtungen im folgenden kurz mitteilt: „Der Ausbruch durch die pontischen Sandschichten begann mit Aschenregen und die Tuffschichten wurden später von der durch mehrere Kanäle ausfliessenden Lava durchbrochen. Die Einheit der vulkanischen Massen wurde durch die Erosion gestört, und dieselben wurden von W her vom diluvialen oder noch jüngeren Schotter fast vollständig überdeckt. Später führte die Erosion einen Teil der Schottendecke fort und legte die Eruptivmassen soweit frei, soweit sie heute frei liegen“. Im weiteren bespricht er dann die Basalttuffe ganz kurz. In neuerer Zeit bespricht St. FERENCZI (6). in seinen geologischen Studien auch die Form und Entstehung des dreifachen Tuffgürtels von Sitke, den er für einen, die allerletzte Phase des Basaltvulkanismus bezeichnenden, mit den Campi Flegrei vollkommen übereinstimmenden Vulkan mit selbständigem Krater betrachtet. Die Entstehung des Tuffgürtels stellt er in das

untere und mittlere, die postvulkanische Tätigkeit in das obere Levantikum und in das Pleistozän.

Basalte.

In diese Gruppe gehören die dichten, grauen, mitunter bläulichschwarzen, in der Regel muschelig brechenden Gesteine der isolierten Basalkuppen des *Herceg-Berges*.

Schon *megaskopisch* fällt der reichliche Olivinegehalt dieser Gesteine auf. Dimensionen der Kristalle zwischen 1—6 mm, häufig sind Olivinknollen mit 4—5 cm Durchmesser. In einzelnen Gesteinen ist auch Feldspat mit glänzenden Spaltungsflächen zu erkennen. Ein Teil der Gesteine ist schlackig. Die meist in der Flussrichtung gestreckten Löcher sind mit rötlich-braunen Calcitkristallaggregaten und strahlig-faserigem Aragonit ausgefüllt. In anderen Fällen sind die Wände der Hohlräume mit rostbraunem Limonit oder grünem Chlorit überzogen.

Einzelne Gesteinspartien, welche mutmasslich die Oberfläche der einstigen Lavaströme bildeten, sind schwammartig schlackig. Die kleinen Poren sind stellenweise durch Chlorit oder ein anderes Zersetzungsprodukt ausgekleidet. An einzelnen Stellen sind, 0,5 cm grosse Einschlüsse aus Sandstein zu beobachten, welche nur an den Rändern eine geringfügige Umänderung erlitten. Das Innere der Einschlüsse besteht aus Quarzkörnern zwischen 0,07—0,17 mm und untergeordneten Fragmenten saurer (Oligoklasandesin-) Feldspate. An der Peripherie der Einschlüsse drang zwischen die Gemengteile des Sandsteins die Basaltlava ein und erstarrte dort glasig.

Unter dem Mikroskop lässt es sich feststellen, dass porphyrisch grosse Kristalle nur der *Olivin* bildet. Die übrigen kristallinen Gemengteile gehören sozusagen zur Grundmasse. Letztere ist im allgemeinen hypokristallinisch-intersertal, stellenweise holokristallinisch und ziemlich grosskörnig. Das minimale Glas ist mitunter hellbraun. Die Mikrolithe sind vorwiegend 0,03—0,11 mm messende *Augite*, deren Kristalle häufig Juxtapositions-Zwillinge nach verschiedenen Domaflächen sind. Einzelne Kristalle sind von Querspalten durchsetzt, längs welcher Magnetit zur Ausscheidung gelangte. An den Oberflächen ist

mitunter auch Limonitisierung zu beobachten. Auf Grund der optischen Eigenschaften können dreierlei Augite unterschieden werden, von denen der *gewöhnliche Augit* die vorherrschende Rolle spielt. Er bildet in der Regel gedrungene Prismen oder isometrische Körner. Farbe blass gelblichbraun, manchmal mit grünlichem Stich. $n_g \angle c = 52-54^\circ$. Bescheidener ist die Rolle des verhältnismässig grössere Kristalle bildenden *Titanaugits*. Die Individuen zeigen prismatischen Habitus, sie sind oft zonar, manchmal mit Sanduhr-Struktur. Pleochroismus: $n_g =$ rötlich violett, $n_m =$ violett, $n_p =$ grünlichgelb, $n_g \angle c = 58-68^\circ$. Der Unterschied in der Auslöschung der Zonen kann sogar bis $8-14^\circ$ steigen, was auf Änderungen der chemischen Zusammensetzung deutet. In den an Ca-reicheren Gesteinen kommt auch eine dritte Abart des Augits, namentlich der *diopsidische Augit* vor. Farbe: grünlich blassgelb, Gestalt kurz prismatisch. Auslöschung: $n_g \angle c = 35-41^\circ$. Die Augite enthalten als Einschlüsse Magnetit Apatit und Glas. Einzelne Pyroxen-Mikrolithe zeigen nur an einer Hälfte Amphibolisierung, während in anderen Fällen das ganze kleine Prisma umgewandelt ist.

Der *Feldspat* bildet Leisten von 0,03—0,13 mm, seltener Platten nach (010). Häufig sind Zwillinge nach dem Albit- und dem Karlsbader Gesetz. Die zur Bestimmung geeigneten Feldspatkristalle gehören auf Grund ihrer optischen Eigenschaften zu den *Labrador-* und *Andesin-*Reihen. Schmale Feldspatleisten erwiesen sich auf Grund ihrer Auslöschungswerte ebenfalls als saure Labrador-Arten. Als Einschlüsse kommen Magnetit, Apatit, isotropes Glas und sehr selten Pikotit in den Feldspäten vor.

Am Südhang des Herceg-Berges, im I. Steinbruch SW-lich von der Kote 182 m enthalten die Gesteine kleine *Amphibol-kristalle*, die meist in Gruppen zusammentreten. Ihre maximale Grösse ist 0,16 mm. Pleochroismus stark: $n_g =$ dunkelbraun, $n_m =$ braun, $n_p =$ bräunlichgelb, $n_g \angle c = 11^\circ$, es sind demnach Mikrolithe des *basaltischen Amphibols*.

Der *Olivin* kommt entweder in annähernd isometrischen, sehr kleinen Körnern, oder in grossen, porphyrischen Kristallen vor, letztere sind prismatisch, aber selten idiomorph; infolge magmatischer Korrosion und Resorption sind die meisten Kristalle an der Peripherie abgerundet, sehr häufig eingebuchtet.

In die so entstandenen Hohlräume reicht die Grundmasse hinein, deren Grenze mitunter Eisenerz-Ausscheidung begleitet. Die Veränderung des Olivins erfolgt in der Regel an den terminalen Enden oder längs der transversalen Absonderungsflächen. Als Zersetzungsprodukt tritt z. T. *Chlorit*, u. zw. in zwei Varietäten, namentlich als *Pennin* und *Klinochlor* auf. Der letztere spielt eine bedeutend untergeordnetere Rolle. Pleochroismus des Pennins $n_g =$ gelblichgrün, $n_p =$ bläulichgrün. Farbe der Doppelbrechung anomal. Demgegenüber ist der Klinochlor lebhafter grün gefärbt, mit gutem Pleochroismus, seine Doppelbrechung ist stärker, wie die des Pennins. Optisch positiv, Öffnung der optischen Achsen klein.

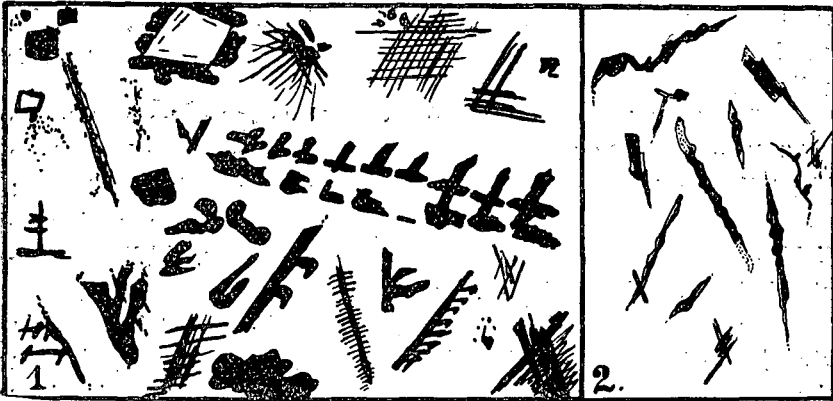
Die *Serpentinisierung* steigert sich in einzelnen Gesteinen dermassen, dass das Innere der Olivinkristalle pseudomorphosenartig von Serpentin ausgefüllt wird. Der Serpentin zeigt manchmal einen starken Pleochroismus: $n_g =$ gelb, grünlichgelb, $n_p =$ orange gelb oder orangerot. Öffnung der optischen Achsen maximal um 25° , der Serpentin kann also auf Grund seiner optischen Eigenschaften z. T. als *Iddingsit* bezeichnet werden.

Von seinen Einschlüssen ist der *Pikotit* der häufigste, der in kleinen, 0,01—0,05 mm messenden, idiomorphen, selbständigen Kristallen oder in Kristallgruppen erscheint. Seine Kristallform ist der Oktaeder, dessen Ecken in der Regel durch den Hexaeder abgestumpft werden. Farbe: grünlich-braun, mit dunklen Umrissen als Folge der mit der starken Lichtbrechung zusammenhängenden Totalreflexion. Seine kleineren Körner sind aus diesem Grunde mitunter ganz dunkel und erinnern an Magnetit. Die Kristalle sind manchmal mit ihren Prismen in parallele Reihen geordnet. Als Einschlüsse kommen noch Magnetit und seltener leistenförmiger Ilmenit, ferner auch Apatit, Augit und isotropes Glas vor.

Das Erz kommt in diesen Gesteinen in zweierlei Variationen vor, u. zw. überwiegend als *Magnetit*, untergeordnet als *Ilmenit*. Die Rolle des letzteren wechselt z. T. nach Fundorten, z. T. nach den Niveauunterschieden der Aufschlüsse. In grösster Menge ist er im Gestein des von der Kote 182 m NW-lich gelegenen, isolierten kleinen Basaltkegels enthalten.

Die Erscheinung des *Magnetits* ist abwechslungsreich. Er

bildet im allgemeinen 0,02—0,05 mm messende Körner, oder gut erkennbare Oktaëder, gleichmässig in die Grundmasse eingestreut. Stellenweise sind die Körner dichter angehäuft, mitunter bilden sie grössere Gruppen. Es kommen auch bis 0,09 mm grosse, unregelmässige, stellenweise abgerundete Körner vor; die sich manchmal als von mehreren Körnern zusammengesetzte Gruppen erweisen. In einzelnen Gesteinen (Aufschluss NW-lich vom Herceg-Berg, Kote 182 m) bildet der Magnetit kristallskelettartige Formen. Bei stärkerer Vergrösserung lässt es sich feststellen, dass die Skelette aus aneinander gereihten, winzigen Kristallen bestehen. Der Magnetit bildet auch Trichite, die z. T. gedrunken keulenförmig, z. T. haarfein und mitunter verbogen



1. Ilmenit-Skelette im Basalt. 2. Titaneisenglimmer-Skelette im Basalt.

sind. Es kommt auch vor, dass grössere Magnetitkörner oder Pyroxenmikrolithe kranz- oder pinselförmig von Trichiten umringt werden. Bezüglich der Rolle der Trichite lässt es sich feststellen, dass sie besonders in den glasreicheren Partien der Gesteine reichlicher vorkommen.

Der *Ilmenit* bildet verschieden dicke und lange, maximal 0,11 mm messende Leisten, Kristallskelette oder unregelmässige, an den Rändern korrodierte Gruppen. Er ist im allgemeinen frisch, nur selten von einem leukoxenischen Rahmen umschlossen, Farbe manchmal bezeichnend kastanienbraun. In einzelnen Gesteinen (Herceg-Berg, O-lich Kote 182) kommt auch der Ilmenit in Gestalt von Trichiten vor, die aber von

jenen des Magnetits abweichend, eher in kürzeren Nadeln und in Gruppen auftreten.

Der *Titaneisenglimmer* ist in diesen Gesteinen gerade so, wie ihn B. MAURITZ und H. F. HARWOOD (7) in den Basaltgesteinen der Tátikagruppe beschreiben. Er ist ein ziemlich verbreiteter Gemengteil. In grösster Menge ist er in den an Ilmenit reichen Teilen zu finden. Er bildet nelkenbraune Platten von 0,05—0,12 mm Grösse. Die Platten sind meistens opak, nur die dünneren Ränder sind bräunlich durchschimmernd. An einigen Orten kommt er in sehr abwechslungsreichen, manchmal zickzackartig gebänderten Platten vor.

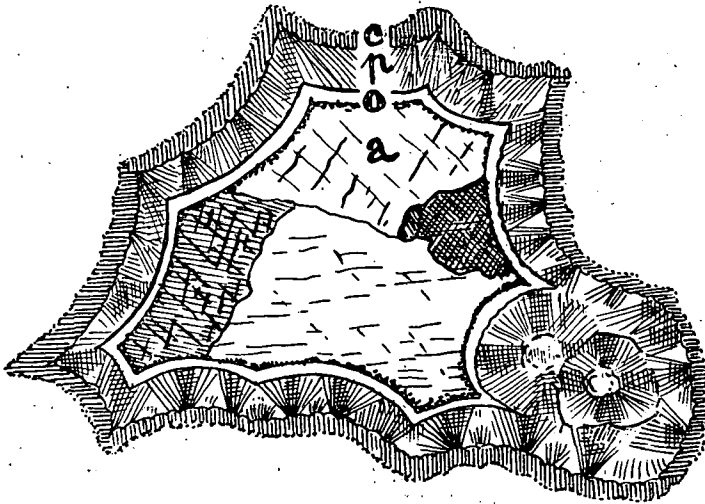
Der *Apatit* erscheint in den glasigen Partien der Grundmasse in Gestalt maximal 0,15 mm grosser, farbloser, selten blassgrüner Nadeln. Ausnahmsweise bildet er auch kurze, prismatische Körner. Kommt als Einschluss in jedem Gemengteil vor.

Im Gestein vom Herceg-Berg, Kote 182, kommt auch *Rhönit* in 0,02—0,04 mm grossen Leisten oder unregelmässigen Kristallen mit zerschlissenen Rändern vor. Pleochroismus: n_g = rötlichbraun, mitunter kaffeebraun, n_m = braun und rötlichbraun, n_p = grünlichbraun, hell kaffeebraun. Tritt hauptsächlich in der Nähe der Pyroxene auf.

In der intersertalen Grundmasse einzelner Gesteine kommt eine Mesostase mit fleckiger Doppelbrechungsfarbe vor, die ich daraufhin untersuchte, ob diese Gesteine nicht Nephelin in ihrer Grundmasse enthalten? Nach 10 Minuten andauernder [REDACTED]-Gallenbil-
dung mittels normaler HCl behandelte ich das Präparat 2—3 Minuten hindurch mit einer dünnen Lösung von Methylenblau. Nach Abspülung mit Wasser konnte festgestellt werden, dass sich das Material der Mesostasen in kleineren Flecken blau gefärbt hatte. Es kann demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die Grundmasse dieser Gesteine auch minimale Mengen von Nephelin enthält. Ich halte es für wichtig festzustellen, dass das Methylenblau auch die im Umkreis der Olivine vorkommenden chloritischen und serpentinschen Zersetzungsprodukte intensiv blau färbte.

In den Gesteinen des Herceg-Berges sind oft mikroskopische (0,18—0,41 mm), unregelmässige oder mitunter elliptische Mandelhöhlen sichtbar, deren Inneres mit *Aragonit* ausgefüllt

ist. Die Wände der kleinen Blasenräume weisen meist einen konzentrisch-schaligen Bau auf, dessen Schichten von aussen nach innen die folgenden sind: 1. sehr schmaler, dunkelgrüner Chlorit, 2. radialfaseriger, breiterer, hellgrüner Chlorit (Pennin), 3. isotrope Opalschicht, 4. opake Pigmentkörner, 5. zu innerst ein Haufen grösserer Aragonitkörner. Öffnung der optischen Achsen des Aragonits: 18° .



Hohlraum mit Aragonit, Opal etc. + Nic. 45 X.

a, Aragonit, o, Opal, an der inneren Seite mit magnetitkörner. c, Klinochor, p, Pennin.

Es kommen auch noch kleinere Mandelhöhlen vor, deren Inneres in einem radialfaserigen Chalcedonrahmen von einem Haufen unregelmässiger Quarzkörner ausgefüllt ist.

*

Einzelne Gesteine aus dem Steinbruch O-lich von Kote 182 m des Herceg-Berges zeigen eine *kokkolithische* Struktur. Das Gestein ist nicht gleichmässig grau, sondern zeigt kleinere-grössere, hellgraue Flecke, die vermutlich durch die Einwirkung der Atmosphärrillen entstandenen Veränderungen entsprechen. Das Gestein verlor seine Gleichmässigkeit und zerfällt an gewissen verborgenen Absonderungsflächen entlang in eckige Stücke. Die Kokkolithisierung dieser Gesteine ist auf Änderungen der chemischen Zusammensetzung und im Zusammenhang hiermit auf eine eigenartige Ausbildung der Grundmasse zu-

rückzuführen. Es ist aber auch nicht unmöglich, dass in gewissen Teilen des Basaltkegels das Auftreten des Nephelins in grösserer Menge, und die Neigung dieses Minerals zur Zersetzung die verschiedengradige und an verschiedenen Stellen abweichende Veränderung und Zerbröckelung des Gesteins verursacht. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass [REDACTED] diese Gesteine [REDACTED] und mit Methylenblau ^{sich} besser färben lassen, wie die übrigen Basalte. Die mineralische Zusammensetzung und die Struktur dieser Basalte stimmt mit den übrigen Basalten überein, bloss ihre Veränderung ist verhältnismässig stärker, was sich hauptsächlich im Auftreten der sekundären Minerale offenbart. Der Chlorit (Pennin) erscheint stellenweise auch in schmalen Adern und als Ausfüllungsmaterial von Trennungsspalten und Klüften.

Basaltbrekzien und Tuffe.

Der grösste Teil der Masse des *Herczeg-Berges* und der Tuffgürtel des *Pel-Berges* werden von Basaltbrekzie und Tuffvarietäten aufgebaut, die in ihrer Erscheinung grosse Abwechslung zeigen. Die Tatsache, dass diese beiden selbständigen Höhen sich in annähernd gleicher Höhe aus der alluvialen Ebene erheben, und an beiden dieselben Gesteinsarten anzutreffen sind, spricht dafür, dass die Masse dieser beiden Berge einst eine zusammenhängende Tuffdecke bildete, die später durch die Erosion zerschnitten wurde.

Die Eruption des Basalts setzte demnach mit dem Ausstreuen von Tuff ein, dessen Schichten von Basaltlava durchbrochen wurden, die durch mehrere isolierte Schloten heraufdrang.

Der grösste Teil der Trümmergesteine besteht aus Brekzien. Die *Brekzie* ist in den Steinbrüchen am O-lichen Teil des *Pel-Berges* am schönsten aufgeschlossen, kommt aber auch im Gebiet des *Herczeg-Berges* vor. Die Dimensionen der Komponenten sind verschieden, maximale Grösse derselben 4—5 cm. In der Regel wechseln sich feiner- oder gröberkörnige, mehrminder mächtige Tuffbänke mit einander ab, deren Lagerung den sedimentären Charakter deutlich zur Schau trägt. Die Elemente der gröberkörnigen Basaltbrekzie sind durch gelblich-

oder bräunlich-graue, feinkörnige Asche verkittet, die mit HCl kräftig aufbraust, also Karbonate reichlich enthält. Stellenweise sind 1,5—2 cm grosse Olivinknollen und 5—8 mm grosse Mergelstücke eingeschlossen.

Wo die Brekzienschichten an die Oberfläche treten, wird die kalkige Bindesubstanz durch die Atmosphärenteilchen herausgelöst, wodurch die eckigen Komponenten ihren ursprünglichen Zusammenhang verlieren und durch die geringste mechanische Einwirkung von der Oberfläche des Gesteins losgelöst werden. Rötlichbraune eisenhydroxydische und gelblichgrüne chloritische Überkrustungen sind häufig. Im Umkreis der Kote 178 m des Pel-Berges bilden die Trümmer der zerfallenen Brekzie an den Hängen herabrollend, eine zusammenhängende Lage aus *Basaltgrus*, der durch toniges Eisenhydroxyd locker verzementiert ist. In einzelnen Horizonten schrumpfen die Dimensionen der Brekzientrümmer bedeutend zusammen und auch die Bindesubstanz spielt eine viel untergeordnetere Rolle. In diesen Schichten fehlen auch die Olivinknollen.

Der kompakteste, auch zum Abbauen geeignete Tuff kommt am *Nemes-Berg* vor. Das Gestein ist dunkelgrau und besteht aus Basalttrümmern, deren Dimensionen von, 0,2 bis 5 mm steigen und die durch geringe Mengen einer graulichweissen Bindesubstanz verzementiert sind. Unter dem Mikroskop erweist sich die Bindesubstanz als Calcitgemenge, das um die Körner eine schmale, faserige Kruste bildet und die Hohlräume zwischen den Trümmern in Gestalt von körnigen Calcithaufen ausfüllt. Die *Gesteinstrümmer* sind grösstenteils *Basaltrapillis*, in deren Zwischenräumen *Quarzkörner* fremden Ursprungs, untergeordnet farbiges *Glas* und kleine Feldspatkristalle Platz nehmen. Die Grundmasse der Rapillis besteht in der Regel aus grünlichbraunem Glas, in welchem kleine, leistenförmige Feldspatmikrolithe oft fluidal angeordnet sind. Untergeordnet kommen Augit-, Olivinkriställchen und Magnetitkörner in grösserer oder geringerer Menge vor. In die Spalten der Rapillistücke, sowie in die Klüfte der einzelnen mineralischen Gemengteile ist Calcit infiltriert. Calcit füllt auch die Korrosions Hohlräume des Olivins aus. An den Rapillistücken tritt als Zersetzungsprodukt des Pyroxens und Olivins Chlorit und Serpentin reichlich auf.

Die im Tuff erscheinenden Quarz- und Feldspat-Körner

gelangten gelegentlich der Ablagerung des Tuffes in die einzelnen Schichten. Der *Quarz* bildet 0,06—0,30 mm messende, unregelmässige, doch meist abgerundete Körner, es kommen aber auch Quarztrümmer oder Bruchstücke der Quarzanhäufungen von saueren Tiefengesteinen vor. Der *Feldspat* spielt eine untergeordnete Rolle, seine Dimensionen sind denen des Quarzes ähnlich. Auf Grund seiner optischen Eigenschaften gehört er in die *Andesin-* und *Labrador-*Reihe.

Zwischen die verschiedenen mächtigen Basaltbrekzienbänke sind 2—6 cm mächtige, dichte, *feinkörnige Tuffschichten* eingelagert. Diese bestehen vorherrschend aus einer Anhäufung von kleinen Basalt- und Glaskörnern, die durch feine Asche: farbige, isotrope, gläserne Bindesubstanz verzementiert werden. Zwischen die vulkanischen Sandkörner ist auch hier feinkörniger Feldspat, Quarz und Glimmer eingelagert, welche wahrscheinlich aus den benachbarten Sedimentgesteinen hineingelangten. Die Glaskörner sind abgerundet, elliptisch oder unregelmässig gestaltet, 0,11—0,21 mm gross. Unter den Einschlüssen kommen auch viele honiggelbe Palagonitstücke vor. Trotzdem kann das Gestein nicht als typischer Palagonittuff angesprochen werden, da in denselben Palagonitstücke nur untergeordnet erscheinen. Die vulk. Sandkörner enthalten im allgemeinen zahlreiche Gaseinschlüsse, ein Umstand, der für die Heftigkeit der Tuffexplosion spricht. Erzmikrolithe kommen im allgemeinen nur in geringer Menge vor. Die grösseren Körner, die Rapillis enthalten vorwiegend Olivin, Augit und Feldspat. Die glasreichen Stücke sind in der Regel intensiver gefärbt. Die Mikrolithe sind oft fluidal angeordnet. In der veränderten, grünlichbraunen Bindesubstanz kommen zahlreiche Fragmente von Olivin, Augit, Feldspat, Quarz und Glimmer vor,

*

Ich spreche Herrn Prof. Dr. S. v. SZENTPÉTERY meinen verbindlichsten Dank aus, der mir die nötigen Apparate, Instrumente, Präparate und die Bibliothek etc. seines Institutes zu gebrauchen erlaubte, mich bei der Arbeit mit Ratschlägen unterstützte und meine Exkursionen ermöglichte.

Literatur.

- (1). *K. Hoffmann*: Die Basaltgesteine des südlichen Bakony. Mitteilungen aus d. Jahrbuch d. kgl. Ung. Geol. Anstalt, Bd. III, Budapest. 1879.
- (2). *A. Sigmund*: Ein neues Vorkommen von Basaltuff in der Öststeiermark. Tschermark's min. et. petrogr. Mitteil., neue Folge, Bd. XXIII.
- (3). *St. Vitalis*: Die Basalte der Balatongegend. Resultate der wiss. Erforschung des Balatonsees. I. Bd., I. Teil, geol., petrogr., mineralog. und mineralchemischer Anhang, Wien, 1911.
- (4). *L. v. Lóczy sen*: Resultate der wiss. Erforschung d. Balatonsees. I. Bd., I. Teil, I. Sektion. Die geologischen Formationen der Balatongegend u. ihre regionale Tektonik, pag. 466, Wien, 1911.
- (5). *L. Jugovics*: Die am Fusse der O-lichen Endigung der Alpen und im Kleinen Ungarischen Alföld. (Tiefebene) im Komitate Vas auftauchenden Basalte und Basalttuffe. Jahresbericht d. Kgl. Ung. Geol. Reichanst. für 1915, erster Teil, Budapest, 1917.
- (6). *St. Ferenczi*: Geomorphologische Studien in der südlichen Bucht des Kleinen Ungarischen Alföld. Földtani Közlöny. (Geologische Mitteilungen) Bd. LIV., Budapest, 1924. (1925).
- (7). *B. Mauritz* und *H. F. Harwood*: Die Basaltgesteine der Tatika-gruppe. Math. u. Naturw. Anzeiger der ung. Akad. d. Wissenschft. Bd. LV. I. Teil pag. 75. Budapest, 1936.

*

Eingegangen am 12. November 1936.

A szegedi m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézete.
Igazgató: Dr. KISS ÁRPÁD egyet. nyilv. rendes tanár.

Az ólom és az ezüst normalpotentialja.

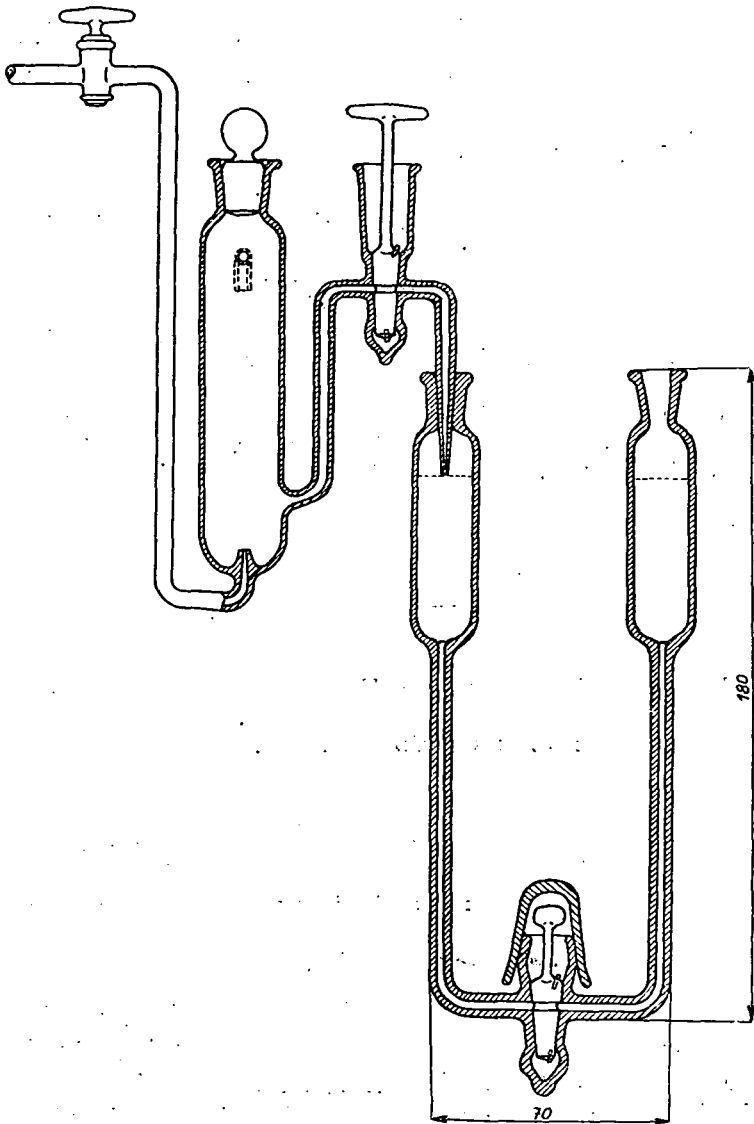
Irta: FARAGÓ KÁROLY.

1. Bevezetés.

Az Általános és Szervetlen Vegytani Intézetben végzett elektromotoros erő mérések felvetették azt a kérdést, mi módon lehetne az ólomnak és az ezüstnek a normalpotentialját pontosan meghatározni és ezzel, az itt tapasztalható bizonytalanságokat kiküszöbölni. Ennek a kérdésnek kísérleti megvilágításával foglalkozom jelen dolgozatban.

2. Kísérleti berendezés és eljárás mód.

Valamennyi E. M. E. mérést 25° C-on végeztem. Az állandó hőmérséklet biztosítására Ostwald-féle toluolos thermo-



regulatorral ellátott vízthermostatot alkalmaztam, melynek hőfok ingadozása $\pm 0.02^{\circ}$ C. volt. A compensatio berendezés el-

lenállása 20000 Ohm. A Siemens és Halske gyártmányú tükrös galvanometer érzékenysége $0.8 \cdot 10^{-9}$ Amp. Kísérleteimhez egy olyan, az Intézetben készült Weston-féle normal cadmium elemet használtam, melynek E. M. E.-je, a berlini Weston Electrical Co. által forgalomba hozottával 0.1 mV-ot megegyezett. Így a Weston elem E. M. E.-jét 1.0183 Volt-nak vettem.

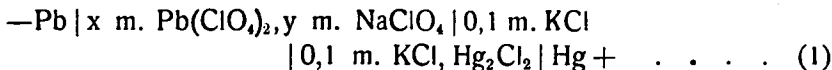
Elektrodedény gyanánt az 1. sz. rajzból látható, jénai üvegből való készüléket használtam. Ez a lényegét illetően, a Guggenheim (1) által ajánlott készülék módosított alakja. Ennek, az előző szerzők által használttal szemben az az előnye, hogy nemcsak az elektródedények, hanem az azokat összekötő üvegcsövek is a thermostatba meríthetők.

A készüléket a következő módon állítottam össze: A pontosan függőlegesre állított tartókba fogott U alakú cső egyik szárát teljesen, a vele kapcsolatos szélesebb edényt, a rajzban látható jelleg, míg a másik capillaris szárát kb. a feléig a nagyobb sűrűségű oldattal töltöttem meg. Aztán capillaris tölcserrel óvatosan fölébe rétegeztem a higabb oldatot. Óvatos töltés esetén a capillarisban a különböző töménységű oldatok érintkezési helyén, éles határ-vonal észlelhető, ami a diffusios réteg kialakulásakor lassan elmosódik. Bár az érintkezési helyen $KCl + NaClO_4$ oldatok voltak, mégis a mérési idő alatt nem csapódott ki a $KClO_4$. Így semmiféle zavaróhatást nem észleltem. Az U alakú cső megtöltése után az elektródedényeket, — a köszörléteket gondosan csapzsirozva; — behelyeztem a köszörlétekbe. Aztán az U csőn levő csapot kinyitottam és a készüléket a pontosan függőlegesre állított tartóval együtt bemerítettem a thermostatba.

Az észlelést a thermostatba helyezés után 15 perc múlva kezdtem és azt 10 percenként megismételtem. Mintegy 20 perc múlva a galvanó elemi E. M. E.-je nem változott tovább. Helyesen fogadtam el a kapott értéket, ha az E. M. E. további 30 percen keresztül sem változott. Ha a készülék összeállítása jól sikerült, úgy a lánc E. M. E.-je a beállítás után 24 óráig is állandó maradt. Ha nem sikerült jól a diffusios réteg elkészítése, úgy az elem E. M. E.-je lassan állott be és nem maradt állandó. Ez esetben a mérést félbeszakítva, a készüléket újra töltöttem.

Az E. M. E. reprodukálhatóságát, különböző összállítású láncokkal végzett, párhuzamos mérésekkel ellenőriztem. Ezek min-

den esetben teljesen megegyező eredményt adtak. Az általam leírt és használt készülékkel 24 óráig is, 0,1 m Volton belül állandó maradt az egyszer beállt E. M. E. Példaképen az 1. sz. táblázaiban megadom a



összeállítású lánc E. M. E.-jének időbeli változását.

1. sz. táblázat.

0,002052 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$		0,005 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V	Idő, óra	E. m. V
0	-548·1	2	-548·2
10	-548·2	4	-548·2
20	-548·2	8	-548·2
30	-548·2	12	-548·2
40	-548·2	24	-548·2

Az ezüst normalpotentialjának a meghatározására használt elektrodedény aljába egy csapos üvegcső, az oldalába pedig egy meghajlított cső van beferrasztva. Ezek szolgálták a hydrogen gáz be- és kivezetésére.

Az ólomperchlorat előállításánál (2) p. a. ólomacetátot, p. a. nátriumcarbonáttal, ólomcarbonáttá alakítottam át. A csapadékot leszűrtem és kétszer destillált vízzel gondosan kimosztam az acetatnyomoktól. Ezután az ólomcarbonáthoz addig adtam p. a. perchlorsavat, míg az legnagyobb részben oldatba ment. Ekkor az oldatot leszűrtem. A szüredékhez addig adtam csepenként perchlorsavat, míg az oldatból kivett próba methylo-rangeval rózsaszínűvé nem vált. Az oldat bepárlása után nyert ólomperchloratot kétszeri átkristályosítással tisztítottam. A kristályokat fél napig szűrőpapíron, fél napig pedig exsiccatorban, chlorcalcium fölött szárítottam. Az így kapott kristályok összetétele Roth (3) által megadott képletnek, $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ megfelelő. A használt oldatot gravimetricusan ellenőriztem, és pedig az ólmot, mint PbSO_4 , a perchloratot, mint KClO_4 határoztam meg. Hasonló módon állítottam elő az ezüstperchloratot is.

Az ólomchloridot és ólomnitratot, amelyek p. a. készítmények voltak, kétszeri átkristályosítással tisztítottam. Az alkalmazott KCl , NaCl , KNO_3 , NaNO_3 és a NaClO_4 , Merck-féle

p. a., illetve purissimum készítmények voltak, amelyek tisztaságát ellenőriztem.

Az oldatok készítéséhez használt destillált vizet lugos permanganatról ismét átdestillálva tisztítottam. Az így nyert víz fajlagos vezetőképessége 25° C.-on kisebb, mint $1.5 \cdot 10^{-6}$ rec. Ohm.

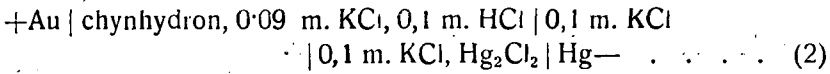
A hidrogén gázt elektrolytikusan (4) állítottam elő.

A nitrogén gázt levegőből állítottam elő. Az oxygent hevített rézzel kötöttem le, aztán NaOH és lugos permanganáton keresztülvezetve tisztítottam.

A gáz útjába, az elektrodedény elé, egy az elektrodedényben levő oldatot tartalmazó gázmosó palackot állítottam, hogy az átáramló hidrogén, illetve nitrogén gáz, az oldat víz gőztensioját felvegye.

3. A számítás menete.

A mérő elektrodul használt 0.1 n, kalomelektrod potentialját, chynhydron elektroddal a következő összeállítású elem



segítségével határoztam meg (5). Ennek az elemnek az E. M. E.-jét az

$$E_{\text{korr.}} = E - E_s + E_d \dots \dots \dots 1.$$

egyenlet adja meg, ahol E a kísérletileg meghatározott E. M. E., E_s a chynhydron-elektrod sóhibája, míg E_d a diffusios potential. Ezen oldatban a chynhydron elektrod sóhibája (5), $E_s = -0.0002$ Volt. A 0.09 n. KCl+0.01 n. HCl és a 0.1 n. KCl oldatok érintkezési felületén a diffusios potential, a Henderson-féle (6) egyenlettel számolva -0.0043 Voltnak adódott. Így az 1. sz. egyenlet alapján

$$E_{\text{korr.}} = 0.2407 - 0.0002 - 0.0043 = 0.2362 \dots \dots 2.$$

A 0.1 n. kalomelektrodnak 1.0 n. hydrogenion aktivitású chynhydron elektrodra vonatkoztatott potentialját E_{och} a

$$p_{\text{H}} = \frac{E_{\text{och}} - E_{\text{korr}}}{0.05915} \dots \dots \dots 3.$$

egyenlet alapján számíthatjuk ki. p_{H} értékét viszont Bjerrum (7)

$$-\log f_h = p_H = 0.178\sqrt[3]{c} - 0.154c - 0.003 \dots 4.$$

egyenlete adja meg, hol c az elektrolyt normalitását jelenti. Mivel 0.01 n. HCl + 0.09 n. KCl oldatnál a 4. sz. egyenlet szerint $p_H = 2.064$, így

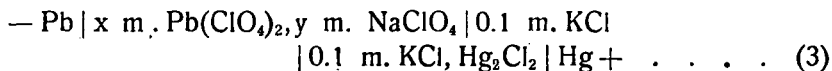
$$E_{\text{och}} = 0.05915 \cdot 2.064 + 0.2362 = 0.3627 \text{ Volt} \dots 5.$$

Miután valamely telítetlen chyhidronelektrod potentialja 25°C. -on 0.6990 Volttal positivabb, mint az ugyanolyan oldatba merülő 1 atm. nyomású hydrogen gáztérrel érintkező hydrogen-elektrodé (5), így a 0.1 n. kalomelektrodnak normal hydrogen-elektrodra vonatkoztatott potentialja:

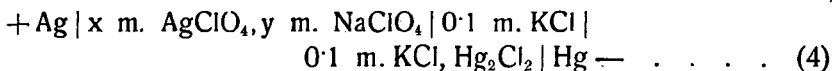
$$E_h = 0.6990 - 0.3627 = 0.3363 \text{ Volt} \dots 6.$$

Egyes méréseket 3.5 n. kalomelektroddal is végeztem, melynek potentialja hasonló módon meghatározva 0.2497 Volt-nak adódott. Az ellenőrző méréseim szerint mindkét kalomelektrod potentialja 0.05 m. Volton belül állandó maradt.

Az ólom, illetve az ezüst normalpotentialjának meghatározása céljából, mértem a következő láncok E. M. E.-jét:



illetve



ahol egy mérésorozaton belül az ólom, illetve az ezüstperchlorat koncentratioja állandó, a nátriumperchloraté pedig változó volt. Ezen láncok E. M. E.-jét

$$E_{\text{kor.}} = E - E_{\text{kal.}} + E_d \dots 7.$$

egyenlet adja meg. A diffusios potentialt minden esetben a Henderson-féle (6) egyenlettel számoltam ki. Az ionok vándorlási sebesség adatait Kohlrauschtól (8) vettem át. Az ólom, illetve az ezüstelektrod potentialja a

$$E_o = E_{\text{Pb}} + 0.02957 \cdot \log a_{\text{Pb}} = E_{\text{Pb}} + 0.02957 \cdot \log c_{\text{Pb}} f_{\text{Pb}} \dots 8.$$

illetve

$$E_o = E_{\text{Ag}} + 0.05915 \cdot \log a_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}} + 0.05915 \cdot \log c_{\text{Ag}} f_{\text{Ag}} \dots 9.$$

egyenletekkel adható meg.

Mivel Fromherz (2) spektroszkopiai mérései szerint a perchlorát ion nem komplexképző, azonkívül az ólomperchlorat erős elektrolyt, megkíséreltem az ólom normalpotentialjának meghatározását az (1) sz. lánc segítségével. Megemlítem, hogy már Lewis (13) is ajánlja erre a célra az ólomperchlorátot.

Megfelelő ólomelektrodot csak többszöri próbálkozás után sikerült előállítanom. Az ólomsilikofluoridból és silikofluorsavból platinalemezre, 0·001 Amp. áramerősség mellett 15—20 perc alatt leválasztott szűrke és kristályos ólom (14) a platinához jól tapadt. Ennek dacára az elektrod nem volt használható, mivel potentialja 2—3 nap múlva, amint azt a 2. sz. táblázat adataiból láthatjuk, szabálytalanul ingadozott.

2. sz. táblázat.

0·001026 m. $Pb(ClO_4)_2$		0·1 m. $NaClO_4$	
Idő, perc	E. m. V.	Két nap múlva, ugyanazon összeállításban, azonos elektroddal mérve.	E. m. V.
0	— 565·9		— 571·0
10	— 565·8		— 572·4
20	— 565·9		— 569·8
30	— 565·9		— 564·3
40	— 565·9		— 567·1

Ennek okát biztosan nem tudtam megállapítani. Valószínűleg oxydatio okozta az elektrodpotential ingadozását.

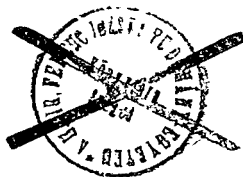
Próbálkoztam színóloból készült elektroddal is, de a mérések a 3. sz. táblázat adatai szerint nem sikerültek.

3. sz. táblázat.

0·001026 m. $Pb(ClO_4)_2$		0·1 m. $NaClO_4$	
Idő, perc	E. m. V.	Idő, perc	E. m. V.
0	— 563·7	30	— 567·1
10	— 565·2	40	— 566·3
20	— 564·8	50	— 565·4

Classen szerint (15) előállítva, szép szürkésfehér kristályos elektrodot kaptam, azonban a 4. sz. táblázat adatai szerint a potential nehezen állott be.

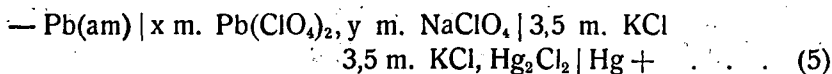
Többen ajánlják az ólomamalgam elektrodot is, (11, 16). Készítéskor színólobmal telítettem a p. a. higanyt. Ebbe behelyezve az ólomelektrodot, az szép egyenletes amalgamréteggel vonódott be. Ezzel az elektroddal az 5. sz. táblázatban fel-



4. sz. táblázat.

0·001026 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$		0·1 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V.	Idő, perc	E. m. V.
0	— 566·0	50	— 565·5
10	— 565·0	60	— 565·6
20	— 565·4	70	— 565·9
30	— 565·3	80	— 565·9
40	— 565·7	90	— 565·9

tüntetett két parallel mérés adatai szerint, pontosan és reprodukálható módon tudtam mérni. A lánc összeállítása:



5. sz. táblázat.

0·01026 m. $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$		0·1 m. NaClO_4	
Idő, perc	E. m. V.	Idő, perc	E. m. V.
0	— 437·9	0	— 438·4
10	— 438·7	10	— 438·9
20	— 438·8	20	— 438·8
30	— 438·8	30	— 438·8
40	— 438·8	40	— 438·8

Azonban a színólom és a telített ólomamalgam normalpotentialja között különbség áll fenn. Richards (17) szerint, ha az amalgam egész híg higanyra nézve, tehát ólomra nézve telített, akkor az E_0 közötti különbségek nulla felé közelednek. Ezért így az ólom normalpotentialjának pontos meghatározása kissé körülményes lett volna. Az ólom normalpotentialjának meghatározása érdekében u. i. különböző töménységű amalgammal kell méréseket végezni és a kapott E_0 értékeket az ólomtartalommal szemben felvinni és grafikusán extrapolálni.

Egy méréssorozatban, 0·01026 m. ólomperchlorat oldatban telített ólomamalgam elektroddal $E_0 = 0·1268$ Voltnak adódott. Az adatokat a 10. sz. táblázatban közlöm.

Lewis (9) szerint előállított elektrodot találtam a legmegfelelőbbnek. Egy üvegcsőbe beforrasztottam egy platinalapot, úgy, hogy az üvegből kb. 3 cm. kiállt és a szélessége kb. 3 mm. volt. A bevonás előtt az áramot ellentétesen kapcsoltam 0·05 Amp. mellett, 10—15 percig, hogy az elektrod felületét megtisztítsam. Aztán ólomperchlorat oldatból 0·002 Amp. áram-

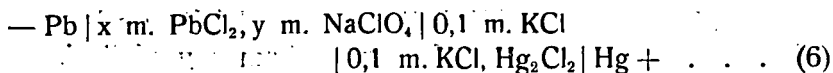
erősség mellett 20—30 percig tartott a lecsapás. A lecsapott ólom szürkésfehér kristályokból állott. A potential, amint azt az 1. sz. táblázat adatai mutatják, gyorsan beállott és jól reprodukálható volt. Az ilyen módon elkészített elektroddal végeztem a méréseimet oly módon, hogy úgy az ólomperchlorát, mint a nátriumperchlorát concentratioját a fentebb említett módon változtattam.

Miután a 8. sz. egyenletben szereplő a_{Pb} értékeket nem ismerjük, s azoknak a Debye-Hückel-féle 11. sz. egyenlet alapján való kiszámítása, a használt ionerősség mellett nem vezet egészen megbízható értékekhez, azért a következő módon jártam el. A 8. sz. egyenletbe a_{Pb} helyett c_{Pb} -t téve, kiszámítottam E_0 értékeit. Az így kapott E_0 értékek azonban változnak az ionerősséggel. Ha E_0 értékeit $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvesszük $\mu = 0$ ionerősségre extrapoláljuk, megkapjuk E_0 valódi értékét.

A mérési-eredményeket a 6. és 7. sz. táblázatokban állítottam össze: Az első oszlopban a nátriumperchlorat molaris concentratioja, a másodikban a mért E , M. E. millivoltokban, a harmadikban a Henderson-féle (6) egyenlet alapján számított diffusio-potential E_a , a negyedikben az E_a -vel korrigált E. M. E., $E_{korr.}$, az ötödikben az ólomionnak $E_{korr.}$ alapján számított aktivitása $a_{Pb^{++}}$, a hatodikban az ebből számított, míg a hetedikben a Debye-Hückel egyenlet alapján számított aktivitási tényező f_{Pb} , a nyolcadikban ionerősség négyzetgyöke $\sqrt{\mu}$, a kilencedikben az $E_{korr.}$ alapján kiszámított normalpotential, E_0 található.

A 6. és 7. sz. táblázatokban megadott E_0 értékeket $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvive és grafikusán extrapolálva, az ólom normalpotentialjául; $E_0 = 0,1274$ Voltot kaptam, ami a Fromherz (2) által megadott értékkel teljesen megegyezik.

Miután az ólom normalpotentialját pontosan ismertem, megkísérleltem a



összetételű lánc segítségével is az ólom normalpotentialjának meghatározását. Az elgondolás az, hogy igen híg oldatokban és nem komplexképző anion jelenlétében az ólomchlorid, mint

6. sz. táblázat.

0·001026 m. Pb(ClO ₄) ₂						E _{kal.} = + 336·3 m. V.		
NaClO ₄	E. m. V.	Ed	E _{korr.}	a _{Pb}	f _{Pb}	f _{Pb} Debye-Hückel...	$\sqrt{\mu}$	E ₀
0·1	-565·9	+4·4	-561·5	0·000493	0·4807	0·4823	0·321	0·1368
0·05	-564·0	+5·7	-558·3	0·000631	0·6149	0·5942	0·230	0·1336
0·01	-562·8	+7·6	-555·2	0·000803	0·7831	0·7761	0·114	0·1305
0·005	-562·4	+7·9	-554·5	0·000851	0·8295	0·8212	0·089	0·1298

7. sz. táblázat.

0·002052 m. Pb(ClO ₄) ₂						E _{kal.} = + 336·3 m. V.		
0·1	-555·0	+2·0	-553·0	0·000955	0·4654	0·4770	0·325	0·1372
0·05	-553·6	+2·2	-551·3	0·000109	0·5320	0·5853	0·237	0·1355
0·01	-548·0	+0·9	-547·1	0·000124	0·7376	0·7544	0·126	0·1313
0·005	-548·2	+1·9	-546·3	0·000161	0·7852	0·7920	0·105	0·1305

8. sz. táblázat.

0·001 m. PbCl ₂						E _{kal.} = + 336·3 m. V.		
0·1	-565·4	+5·2	-560·2	0·000544	0·5445	0·4823	0·321	0·1352
0·05	-564·6	+6·8	-557·8	0·000656	0·6562	0·5945	0·230	0·1328
0·01	-555·9	+0·7	-555·2	0·000803	0·8031	0·7767	0·114	0·1302
0·005	-554·6	+0·1	-554·5	0·000849	0·8491	0·8221	0·089	0·1295

9. sz. táblázat.

0·001 m. PbCl ₂						E _{kal.} = + 336·3 m. V.		
0·1	-589·8	0	-589·8	0·0000544	0·0544	0·4823	0·321	0·1648
0·05	-583·1	0	-583·1	0·0000918	0·0918	0·5945	0·230	0·1581
0·01	-573·3	-0·1	-573·4	0·0002371	0·2371	0·7767	0·114	0·1484
0·005	-567·6	+0·1	-567·5	0·0003090	0·3090	0·8221	0·089	0·1425

10. sz. táblázat.

0·01026 m. Pb(ClO ₄) ₂						E _{kal.} = + 249·7 m. V.		
0·1	-438·8	-1·3	-440·1	0·007413	0·7177	0·4314	0·361	0·1316
0·05	-438·7	-0·3	-439·0	0·008065	0·7808	0·5181	0·284	0·1305
0·01	-437·2	-0·7	-437·9	0·008790	0·8510	0·6266	0·202	0·1294
0·005	-436·4	-0·8	-437·2	0·009281	0·9048	0·6442	0·189	0·1287

erős elektrolyt fog viselkedni. A mérési eredményeket a 8. sz. táblázatban állítottam össze. E₀ értékeit $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvive és az extrapolálást elvégezve E₀, mint az ólomperchlorát-nál 0·1274 Volt-nak adódott.

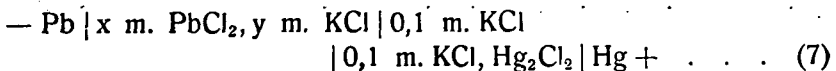
11. sz. táblázat.

Só m.	E. m. V.	E_d	PbCl ₂ telített		$E_{kal.} + 249.7$ m. V.	
			$E_{korr.}$	$a_{Pb^{++}}$	f_{Cl^-}	
0.1	-452.4	-1.6	-453.0	0.00278	2.899	
0.25	-470.0	-0.3	-470.3	0.0007407	2.303	
0.5	-486.5	-0.2	-486.7	0.000195	2.189	
1.0	-503.8	+0.2	-503.6	0.0000537	2.071	
2.0	-532.1	+0.1	-532.0	0.00000586	3.156	
3.0	-549.1	0.	-549.1	0.00000153	4.112	
4.0	-567.1	0.	-567.1	0.000000369	6.283	

12. sz. táblázat.

Só m.	E. m. V.	E_d	PbCl ₂ telített		$E_{kal.} + 249.7$ m. V.	
			$E_{korr.}$	$a_{Pb^{++}}$	f_{Cl^-}	
0.1	-446.9	-0.2	-447.1	0.004295	2.337	
0.5	-482.0	-1.0	-483.0	0.0002624	1.887	
1.0	-498.8	+1.9	-496.9	0.0000889	1.621	
2.0	-515.1	+3.1	-512.0	0.00002742	1.460	
3.0	-525.3	+4.0	-521.3	0.00001327	1.398	
4.0	-532.8	+4.5	-528.3	0.000007709	1.376	
5.0	-540.3	+5.3	-535.0	0.00000457	1.413	

Összehasonlítás céljából a következő lánc



E. M. E.-t is mértem. Az ólomchlorid koncentratio megegyezik az előbbi láncéval, csak neutralis só gyanánt KCl-t használok. Amint az a 9. sz. táblázat adataiból látható, E_0 -ra nagyon magas értékeket kapok. Ez a kísérleti tény amellet szól, hogy már egész híg alkálihaloid oldatokban is erősen komplexképző az ólomhaloid.

Töményebb KCl és NaCl oldatokban is végeztem méréseket. Hogy az oldat ólomchloridra nézve telített legyen, az elektrod folyadékot nitrogén gázzal kevertem. A számítás menete a következő. Az ólomchlorid oldékonysága tiszta vízben 25° C.-on 0.0388 m/lit.

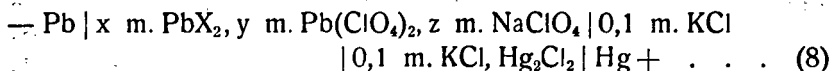
$$L = a_{Pb} \cdot a_{Cl}^2 = 0.0388 \cdot 0.0766^2 = 0.0002336 \dots \dots \dots 13.$$

$$L/a_{Pb} = f_{Cl}^2 \cdot c_{Cl}^2; L/a_{Pb} \cdot c_{Cl}^2 = f_{Cl}^2; f_{Cl} = \sqrt{L/a_{Pb} \cdot c_{Cl}^2} \dots \dots \dots 14.$$

Ez a meggondolás csak akkor helyes, ha az ólomchlorid erős elektrolyt, ha komplexeket nem képez, ha a chloridconcentratio a közegső szabja meg. Ezek a föltételek azonban nem tel-

jesülnek. Ezenkívül L nem ismeretes, hanem csak az ionerőséggel változó L_c. Mivel a sóoldatokban különféleképen diszotált komplexek vannak, amelyek koncentrációját nem ismerjük, így az aktivitási tényezőre nézve helytelen értékeket kaptam. Azonban, hogy a kapott E. M. E. értékek helyesek, azt az is bizonyítja, hogy Lewis (9) mérési adataitól a 0·1 n. KCl, illetőleg NaCl oldatokban (10. illetőleg 11. táblázat) csak 0·1 m. Volt eltérés mutatkozik.

Méréseim további feladata az ólomhaloidok diszotiatios egyensúlyának felderítése volt. E célból

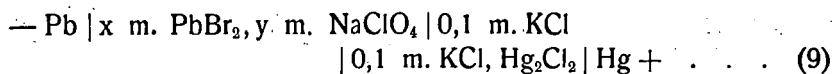


lánc E. M. E.-t mértem. Az összólomconcentrációt úgy választottam, hogy azonos legyen egy már mért, 2. sz. táblázat koncentrációjával. Az E. M. E. közötti különbségből az ólomchlorid diszotiatios egyensúlyi állandóit akartam kiszámítani. Amíg azonban a PbCl⁻ ion képződése az absorptios görbénél jelentős változást okozott (2), addig az elektrometriás méréseknél a PbCl⁻ ion képződése folytán bekövetkező Pb⁺⁺ ion koncentráció változás oly csekély, hogy az, amint azt a 13. sz. táblázat is mutatja, az E. M. E.-t mérhető módon nem változtatja meg.

13. sz. táblázat.

Pb(ClO ₄) ₂	E. m. V.	Pb(ClO ₄) ₂ + PbCl ₂	E. m. V.
0·001026 m.	— 565·9	0·001026 m.	— 566·2

Ezután mértem a



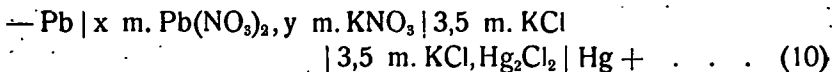
lánc E. M. E.-jét. Azonban a 14. sz. táblázat adatai szerint nem volt állandó a lánc E. M. E.-je.

14. sz. táblázat.

0·001 m. PbBr ₂		0·05 m. NaClO ₄	
Idő, perc	E. m. V.	Idő, perc	E. m. V.
0	— 553·7	40	— 555·1
10	— 553·9	50	— 555·5
20	— 554·1	90	— 556·1
30	— 554·7	70	— 557·6

Mivel a méréseket ezirányban nem folytattam, ezért a zavaró hatások okait sem deríthettem fel.

Ezenkívül mértem a



lác-E.-M. E.-jét. Azonban a különböző módon előállított ólom-elektroddal, a mérések nem sikerültek. Az elektrolytikusan leválasztott ólom, a nitrát oldatba téve rövid időn belül levált az elektródról. A bot alakú színlómelektrod pedig nem adott állandó potentialt. A nitrátoldatok zavaró hatását Kiss és Ur-mánczy (5), ezenkívül Cupr (18) is észlelték. Az oka a valószínű nitrítképződés lesz. Ezért a méréseket telített ólomamal-gam elektróddal folytattam. Az adatokat a 15. és 16. sz. táblá-zatokban közlöm.

5. Az ezüst normalpotentialja.

Az Általános és Szervetlen Vegytani Intézetben végzett elektrometriás mérések (19) azt mutatták, hogy némely ezüst-elektrod potentialja nem volt pontosan definiálható és reprodukálható. A zavaró körülmények felderítése és egy állandó po-tentialú ezüstelektrod készítése volt jelen dolgozatom további feladata.

Chlorozott ezüstelektrodot nem használhattam, mivel a méréseimet ezüstperchlorát oldatokban végeztem. Kipróbáltam a Markovits (19) által használt, káliumezüstcyanidból elektroly-tikusan lecsapott elektrodot. Bár szép egyenletes, apró kris-tályú, hófehér elektrodot kaptam, destillált vízben áztatva, majd híg ezüstnitrát oldatban rövidre zárva tartottam el, mégis az egyes elektrodoknak a (4.) sz. lánccal mért potentialja között, a 17. sz. táblázat adatai szerint nagy eltérés mutatkozott.

15. sz. táblázat.

		0.1 m. Pb(NO ₃) ₂		E _{kal.} = +249.7 m. V.	
0.1	— 448.8	— 0.1	— 448.9	0.003733	0.3733
0.5	— 458.3	— 0.6	— 458.9	0.00171	0.171
1.0	— 467.2	— 0.6	— 467.8	0.000857	0.0857
2.0	— 478.7	— 0.7	— 479.4	0.0003468	0.03468
3.0	— 486.3	— 0.6	— 486.9	0.0002345	0.02345

16. sz. táblázat.

0·01 m. Pb(NO ₃) ₂				E _{kal.} = + 249·7 m. V.	
0·1	- 445·9	- 0·2	- 446·1	0·004634	0·4634
0·5	- 457·1	+ 0·8	- 456·3	0·002099	0·2099
1·0	- 462·9	+ 1·5	- 461·3	0·00141	0·141
2·0	- 470·2	+ 2·5	- 467·7	0·000863	0·0863
3·0	- 473·4	+ 3·2	- 470·2	0·0007095	0·07096
4·0	- 477·1	+ 3·8	- 473·3	0·000556	0·0556
5·0	- 480·6	+ 4·3	- 476·3	0·0004425	0·04425
6·0	- 489·1	+ 4·7	- 484·3	0·0002366	0·02366

17. sz. táblázat.

0·0009975 m. AgClO ₄	0·005 m. NaClO ₄
Elektrodok	E. m. V.
1. sz.	+ 264·4
2. sz.	+ 260·6
3. sz.	+ 262·3

Ennek az oka Lewis (13) szerint az, hogy a leválasztott kristályos fém, feszült állapotban van az elektrodon. Így az elektrodok, bár a leválasztás egyszerre történik, kristálynagyság szerint, más és más potentialt adnak.

Fémezüstből készült elektrod sem adott a 18. sz. táblázat adatai szerint jól és pontosan definiált potentialt.

18. sz. táblázat.

0·014243 m. AgClO ₄	0·1 m. NaClO ₄
Idő, perc	E. m. V.
0	+ 347·0
10	+ 347·6
20	+ 346·1
30	+ 345·3
40	+ 348·1

Jó és használható elektrodot a következőképen állítottam elő: 2—3 mm. széles ezüstcsíkot piceinnel, illetve paraffinnal megfelelő átmérőjű üvegcsőbe erősítettem, olymódon, hogy az üvegcső felső, az elektrodedényből kiálló végét piceinnel elzárva, az üvegcsőbe paraffint öntöttem. Az üvegcső alsó részén, mintegy 3 cm.-nyi ezüstlemez állott ki. Az elektrod felületét lecsiszoltam, majd ellentétesen kapcsolva folytattam a tisztítást. Aztán pergament papírba burkoltam az elektrodot és úgy he-

lyeztem be az oldatba, hogy felül a pergamentpapír kiérjen belőle. Alól a pergamentpapírt bekötöttem, úgy, hogy az oldat nem tudott, csak az oldalán átdiffundálni. Elektrolysáló oldatúl kb. 0·5 m: ezüstnitrátot használtam, 0·01 Amp. áramerősség mellett kb. 3 óra hosszat választottam le az elektródra az ezüstöt. A pergamentpapír megakadályozta, hogy szennyezés is csapódjon rá az elektródra. Az elektródot gondosan kimostam a hozzá-tapadó ezüstnitrattól és kétszer destillált vízben, sötétben tartottam el. Ennek ellenére idővel megbarnult, amikor is újra készítettem. Mérés előtt pár óra hosszat a mérendő oldatba helyeztem az elektródot. A mérés előtt 10 percig és a mérés alatt hidrogengázt vezettem az oldaton keresztül. A hidrogengáz átvezetése nagyon fontos, mert csak így, oxygenmentes oldatban tudtam jó és reprodukálható eredményeket kapni. A mérési eredményeket a 19., 20. és 21. sz. táblázatokban tüntetem fel. A számolás és extrapolálás elvégzése után, mind a három mérésorozatból $E_0 = 0\cdot7995$ Voltot kaptam. Ez az érték teljesen megegyezik a Lewis (13) által megadott értékkel.

A kapott érték ellenőrzése végett, E_0 -értékeit a 9. sz. egyenlet segítségével a Debye-Hückel-féle egyenletből nyert f_{Ag} -értékeivel is kiszámítottam. Az így kapott E_0 értéket $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvive, majd grafikusán $\mu = 0$ ionerősségre extrapolálva $E_0 = 0\cdot7995$ Volt értéket kaptam. Ez teljesen megegyezik a fenti értékkel.

19. sz. táblázat.

0·014243 m. $AgClO_4$ $E_{kal.} = +336\cdot3$ m. V.					
$NaClO_4$	E. m. V.	E_d	$E_{korr.}$	$\sqrt{\mu}$	E_0
0·1	+ 356·0	+ 2·0	+ 358·0	0·358	0·8035
0·05	+ 353·9	+ 3·3	+ 357·2	0·280	0·8027
0·01	+ 355·1	+ 1·2	+ 356·3	0·159	0·8018
0·005	+ 352·9	+ 3·0	+ 355·9	0·183	0·8014

20. sz. táblázat.

0·0014243 m. $AgClO_4$ $E_{kal.} = +336\cdot3$ m. V.					
	E. m. V.	E_d	$E_{korr.}$	$\sqrt{\mu}$	E_0
0·1	+ 293·8	+ 4·1	+ 297·9	0·317	0·8025
0·05	+ 294·5	+ 2·6	+ 297·1	0·229	0·8017
0·01	+ 294·5	+ 1·4	+ 295·9	0·113	0·8005
0·005	+ 294·9	+ 0·7	+ 295·6	0·088	0·8002

21. sz. táblázat.

0·00071215 m. AgClO ₄ E _{kal.} = + 336·3 m. V.					
0·1	+ 275·6	+ 4·2	+ 279·8	0·318	0·8023
0·05	+ 276·3	+ 2·7	+ 279·0	0·226	0·8015
0·01	+ 277·1	+ 0·9	+ 278·0	0·107	0·8005
0·005	+ 275·3	+ 2·6	+ 277·9	0·080	0·8004

Ezuton is hálás köszönetet mondok az Intézet Igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak, aki állandó szíves útbaigazításaival és tanácsaival munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Zusammenfassung.

Es wurde ein neues Elektrodengefäß, ihr Zeichnung, Beschreibung und Handhabung angegeben.

Es wurde das Normalpotential der Bleidektrode in Bleiperchlorsäurelösungen gemessen und $E_0 = 0·1274$ Volt gefunden. Dies stimmt mit dem von Fromherz ausgerechneten Werte überein.

Mit Hilfe des gemessenen Normalpotentials wurden die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten der Bleiionen berechnet.

Es wurde ein Standard Silberelektrode angegeben.

Mit dieser Elektrode wurde das Silbernormalpotential in Silberperchlorsäurelösungen gemessen und $E_0 = 0·7995$ Volt erhalten. Dies stimmt mit dem von Lewis angegebenen Werte vollkommen überein.

Irodalom. (Literatur.)

1. F. A. Guggenheim: Journ. Am. Chem. Soc. 52, (1930), 1315.
2. H. Fromherz: Z. phys. Chem. 153, (1931), 376.
3. R. Roth: Zur Kenntnisse der Perchlorate, Dissert. München (1910).
4. M. Vezev és J. Labatut: Z. anorg. u. allgem. Chem. 32, (1902), 464.
5. Kiss Á. és Urmánczy A.: Z. phys. Chem. (A). 169, (1931), 31.
6. P. Henderson: Z. phys. Chem. 59, (1907), 118.
7. N. Bjerrum és A. Unmack: Vidensk. Selsk. Math. Fys. Medd. 9. (1929). 1.
8. F. Kohlrausch: Lehrbuch der Praktischen Physik, (1930), 845.
9. G. N. Lewis és T. B. Brighton: Journ. Am. Chem. Soc. 39, (1917), 1906.

10. R. H. Gerke: Journ. Am. Chem. Soc. 44, (1922), 1684.
11. W. R. Carmody: Journ. Am. Chem. Soc. 51, (1929), 2905.
12. G. Scatchard és R. E. Tefft: Journ. Am. Chem. Soc. 52, (1930), 2272.
13. G. N. Lewis és M. Randall: Thermodynamik, J. Springer, Wien, (1927), 391.
14. C. Kraemer: Z. Elektrochem. 26, (1926), 97.
15. A. Classen: Qualytätive Analyse durch Elektroanalyse, J. Springer, Berlin. (1927), 223.
16. F. H. Getman: Journ. Am. Chem. Soc. 40, (1918), 613.
17. Th. W. Richards és R. Garrod: Z. phys. Chem. 72, (1910), 174.
18. V. Cupr: Z. anorg. u. allgem. Chem. 198, (1931) 310.
19. Markovits I.: Bölcsészeti doktori értekezés, Szeged, 1936.

M. kir. Ferencz József Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegyteni Intézete Szeged.

Igazgató: Dr. Kiss ÁRPÁD egyetemi tanár.

Hőmérséklet hatása cobalto- és nickelsók abszorptios szinképre.

Írta: GYULAI LÁSZLÓ.

1. Bevezetés.

Az általános és szervetlen vegyteni intézetben végzett vizsgálatok szerint a cobalto- és nickelsók abszorptios szinképe különféle neutralis só, továbbá anorganicus savat, illetőleg bázist tartalmazó közegben jellemző módon változik meg. Kiss és Gerendás (1, 2) a fellépő változásokat részben a közeg által okozott Stark-hatásra vezetik vissza, részben iondeformatioval és dehydratatioval, illetőleg a dehydratatiót követő complexképződéssel magyarázzák. Egyuttal rámutatnak arra, hogy a fenti hatások rendszerint egyszerre lépnek fel.

Így kívánatosnak látszik, hogy a közeg összetételén kívül annak hőmérsékletét is lehetőleg tág határok között változtassuk. Várható ugyanis, hogy ezek a vizsgálatok a chromophor szerkezete és fényelnyelő képessége közti összefüggést más oldalról világítják meg. Dolgozatom ilyen irányú kiegészítése óhajt lenni a fenti szerzők kutatásainak.

Meghatároztam 0° , 25° , 50° és 75° C-on CoCl_2 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, továbbá NiCl_2 , NiSO_4 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ különféle töménységű vizes és savas oldatainak absorptios színeképét. A látható részre vonatkozó adatokat a színekép ultraibolya részében szobahőmérsékleten végzett mérésekkel egészítettem ki.

2. Kísérleti eljárás mód.

A vizsgált oldatok absorptios görbéit a színekép jól látható területén $430 \text{ m}\mu$ -tól $740 \text{ m}\mu$ -ig a Schmidt és Haensch berlini cég által szállított König-Martens-féle nagy megvilágító berendezéssel ellátott spectrophotometerrel Martens és Grünbaum utasításai szerint (3) vettem fel. Az ocular beállítására szolgáló dob beosztásának calibrációs görbáját He, Hg, A és Ne vonaljai alapján készítettem. A készülék fényforrás felőli részét az észleléshez szükséges fényerősségnek megfelelően $0,05$ és $0,2 \text{ mm}$. közt változtattam, míg az ocularrés szélessége állandóan $0,5 \text{ mm}$. volt.

Méréseimhez temperáló-köpennyel és hőmérővel ellátott cüvettákat használtam. A cüvetták hossza az extinctio fokának megfelelően $0,0985$ — $20,00 \text{ cm}$. között változott. Ezek közül a rövidebbek egy $5,5 \text{ cm}$. hosszú temperáló-köpenybe voltak beilleszthetők, míg a 20 cm . hosszúságú Schmidt és Haensch gyár által szállított cüvetta a temperáló-köpenybe volt beépítve.

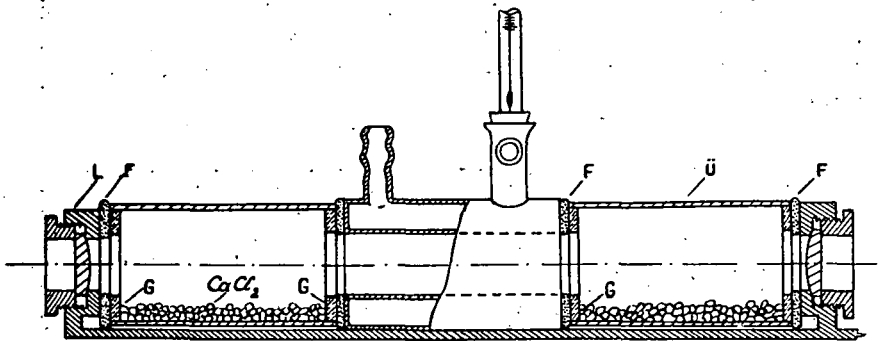
Állandó hőmérséklet biztosítására 25° , 50° és 75° C-on Ostwald-féle toluolos thermoregulátorral ellátott vízthermostatot alkalmaztam, míg a 0° C-on végzett méréseknél 15 l . űrtartalmú jégthermostatot használtam. 50 és 75° C-on a párolgás és hőkisugárzás csökkentése céljából a thermostat vizét paraffinolaj réteggel szigeteltem. A kellő hőmérsékletű vizet a temperáló-cüvetták köpenyébe egy Luther-féle centrifugalszivattyúval juttattam. A vezetésre szolgáló gumnicsovokat gondosan szigeteltem. Magasabb hőmérsékleteken végzett méréseknél, hogy a cüvetták belseje tényleg a kívánt hőmérsékletet vegye fel, a temperáló-köpeny hosszához és a kívánt hőmérséklethez mérten a thermostat hőmérsékletét $0,7$ — $1,5^\circ$ C-al emelni kellett.

0° C-on végzett méréseknél a cüvetták zárólapjain a lerakódó vízpára az észlelést igen zavarja. Száraz időben a pára-

lecsapódás olyképen akadályozható meg, hogy ventilator segítségével légáramot állítunk elő a cüvetták körül. Esős időben tapasztalataim szerint a pára-képződést csak az 1. sz. ábrán látható berendezés segítségével akadályozhatjuk meg.

A temperáló-köpeny mindkét oldalához az azzal azonos átmérőjű üvegcsövet (Ü) gummikorongra (G) ragasztott filckorong (F) segítségével légmentesen illesztettem. Az üvegcsövek hosszát akként választottam meg, hogy azok a photometer lencserendszeréhez (L) légmentesen legyenek illeszthetők. Az üvegcsövek aljára kevés CaCl_2 -ot helyeztem.

Tapasztalatom szerint az oldatok a kívánt hőmérsékletet a cüvetták betevésétől számított 10—15 percnyi állás után veszik fel. Ilyenkor a látótérnek kezdetben tapasztalható árnyé-



1. sz. ábra.

koltsága megszűnik. Mint zavaró hatást kell megemlítenem, hogy magasabb hőmérsékleten a cüvetták zárólapjain apró buborékok keletkeznek, melyek csak a cüvetták időnkinti gyenge kopogtatása által távolíthatók el.

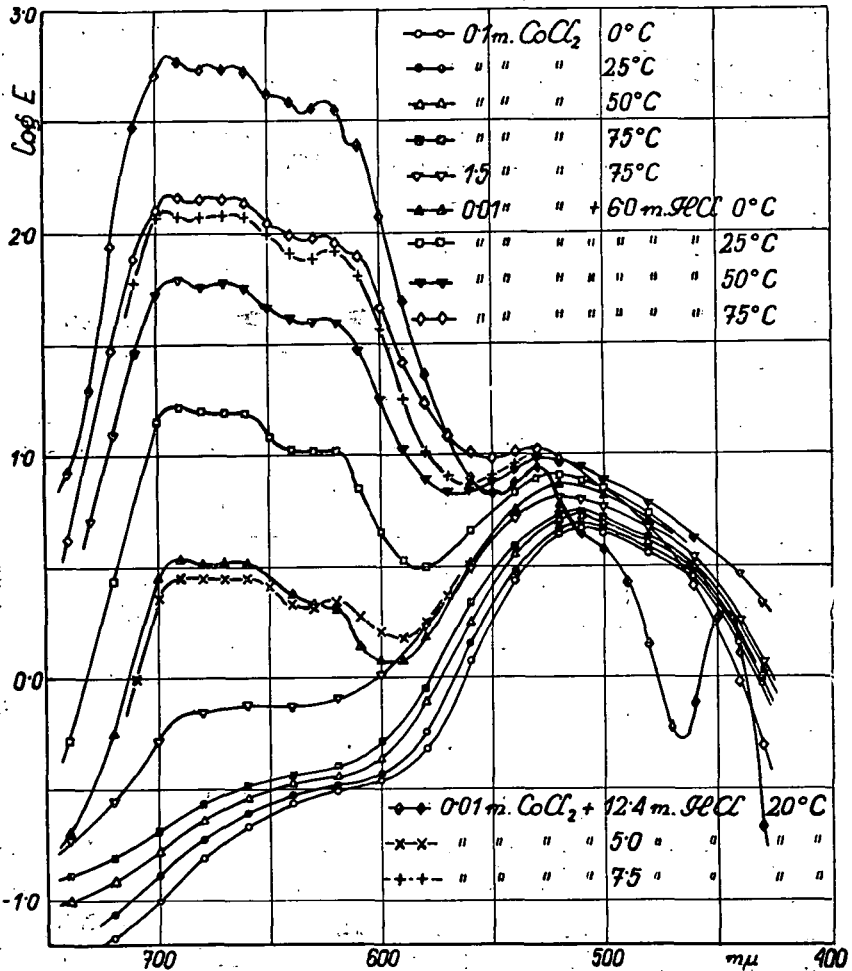
A molaris extinctio coefficientens (E) értékeit az

$$E = (\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2) / cd \quad 1.$$

képlet szerint számoltam ki, ahol α_1 és α_2 az észlelési adatok középértékeit, c a molaris koncentraciót, d a rétegvastagságot jelenti cm.-ekben. A cüvetták hosszának változtatásakor ugyanannál a hullámhossznál mindkét csővel végzett controllmérések szerint a Lambert-törvénytől való eltérés minden esetben a kísérleti hibák határán belül esett.

Az extinctio maximumok, ill. minimumok helyét a Kiss

és Gerendás (1) által ajánlott eljárás móddal, továbbá graphicus interpolatioval határoztam meg. Az ultraibolyában való mérési eljárás módot illetőleg utalok Kiss és Gerendás dolgozatra (4).



2. sz. ábra.

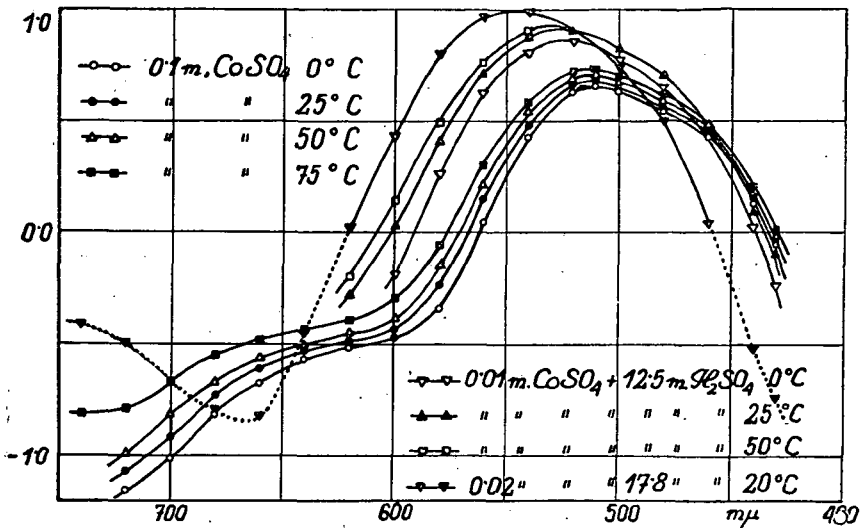
3. Anyagok.

Vizsgálataimhoz részben Merck, részben Kahlbaum-Schering-féle reínt nickelfrei jelzésű cobalto-, illetőleg reínt cobaltfrei jelzésű nickelsókat, részben pedig az intézetben p. a.

kiindulási anyagokból előállított cobalt- és nickelperchloratot használtam. A közeg gyanánt használt savak Merck-féle p. a. készítmények voltak.

Oldatkészítéshez lugos permanganatról ismét átdestillált vizet használtam, melyet foszlánymentes szűrőpapíron szűrtem. A destilláló berendezés jénai normalüvegből készült.

A törzsoldatokat gondosan szűrtem és töménységüket 0,1 %-os hibával elektroanalýsissal ellenőriztem. A használt savak concentratioját részben titrimetricusan, részben Zeiss-féle merülő refractometerrel határoztam meg.



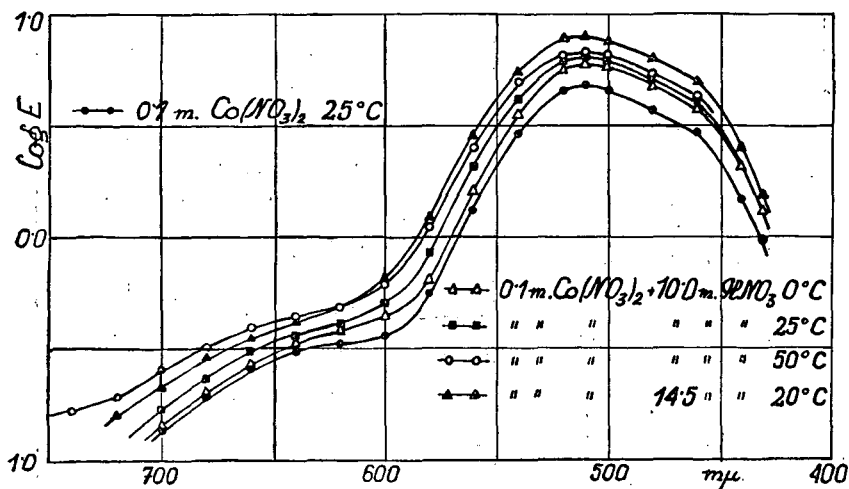
3. sz. ábra.

4. A kísérleti adatok ismertetése.

E értékeit az 1.—10. sz. táblázatokban, míg a maximumok és minimumok adatait a 11. sz. táblázatban állítottam össze. Helykimélés céljából a táblázatok csak a színekép látható részére vonatkozó E értékeket tartalmazzák. A 2.—9. sz. ábrák a log E és hullámhossz értékeivel megadott absorptios görbéket tüntetik fel. Áttekinthetőség céljából a görbéknek együtt haladó és így egymást zavaró részeit csak egy ízben ábrázoltam.

0,1 m. CoCl_2 , CoSO_4 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -vevő oldatának E értékeit az 1., 2. és 3. sz. táblázat tünteti fel. Mivel az említett cobaltók absorbtioját az előző szerzők (5, 6, 7, 8) különböző con-

centratio és hőmérséklet mellett mérték, azért adataik quantitative nem hasonlíthatók össze. Így összehasonlítható adatok nyerése végett szükségesnek láttam, hogy E értékeinek a hőmérséklet hatására bekövetkező változását azonos koncentratios viszonyok mellett a színekép látható területén ismét vizsgálat tárgyává tegyem. A 25° C-on mért E értékek jól egyeznek Kiss és Gerendás (1) szobahőmérsékletre vonatkozó adataival. Az ábrákon jól látható, hogy az 510 m μ körüli abszorptios sávnál E értékei a maximum helyén a hőmérséklet emelésekor kis mértékben nőnek. Ezenkívül a hosszabb hullámok felé a sáv



4. sz. ábra.

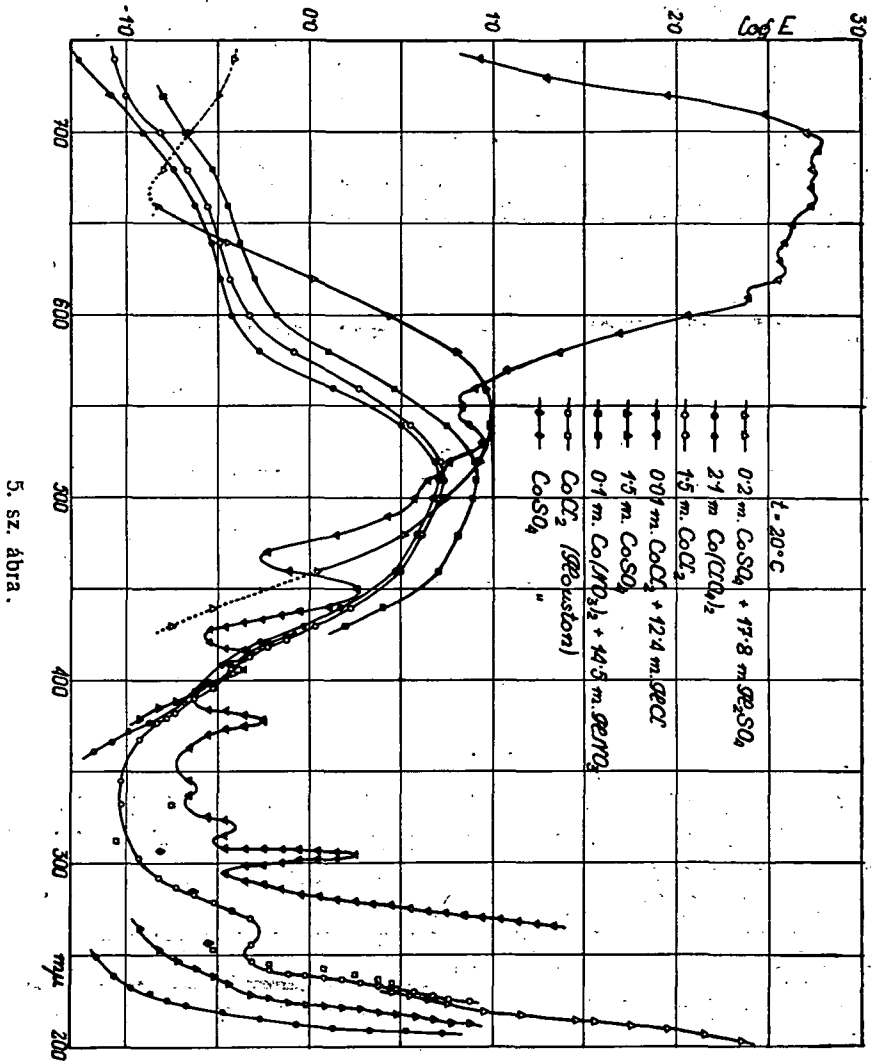
kiszélesedik és így a hőmérséklet emelésekor a vörös felé E értékei fokozatosan nőnek. Egyébként mindhárom sónál jól egyeznek az azonos hullámhosszra és hőmérsékletre vonatkozó E értékek (2. és 3. sz. ábra).

A töményebb oldatokban fellépő változásokat szintén az 1., 2., 3. sz. táblázat tünteti fel. Az alkalmazott koncentratio megfelel a legkevésbé oldódó CoSO_4 0° C-on való oldhatóságának.

1,5 m. CoSO_4 - és $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -nál E értékei a kísérleti hibák határán belül egyeznek a 0,1 m. oldatok adataival. Kisebb eltérés jelentkezik 1,5 m. CoCl_2 -nál 0° C-on, míg 75° C-on 690 és 660 $m\mu$ körül új maximumok jelennek meg (2. ábra).

Különösen szembeszökő ezen maximumok kialakulása és

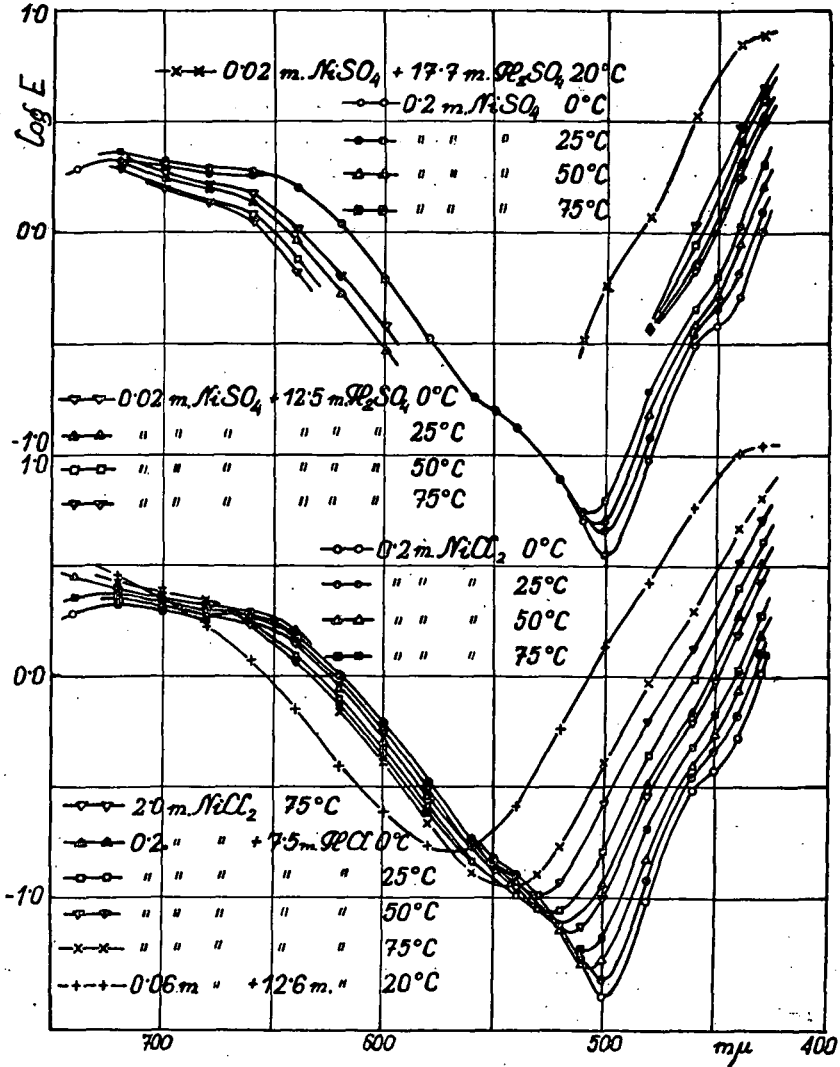
a hőmérséklet növelésével verticalis irányban való elmozdulása 0,01 m. CoCl_2 6 m. HCl -as oldatánál (7. sz. tábl., 2. sz. ábra). Az oldat színe 0°C -on vöröses-ibolya, míg 50 és 75°C -on



mindinkább kékes árnyalatú. E értékei 580 és 740 $m\mu$ között a hőmérséklet emelésével rendkívüli mértékben nőnek, viszont a maximumok helye nem változik. Az 510 $m\mu$ körül levő sáv maximuma mindinkább a hosszabb hullámok felé tolódik el. Összehasonlítás céljából feltüntettem a Kiss és Gerendás (4)

által 0,01 m. CoCl_2 5 és 7,5 m. HCl -ban szobahőmérsékleten felvett abszorptios görbéinek 550—710 $\text{m}\mu$ közötti részét is. 50° C

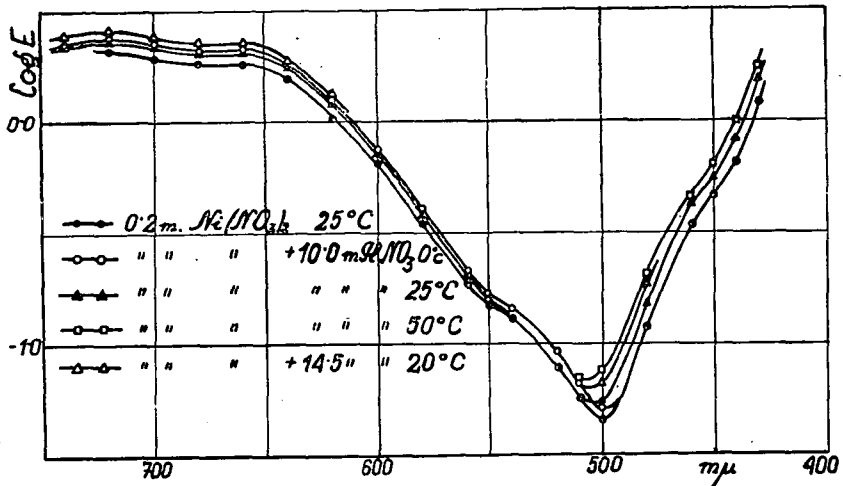
7. sz. ábra.



6. sz. ábra.

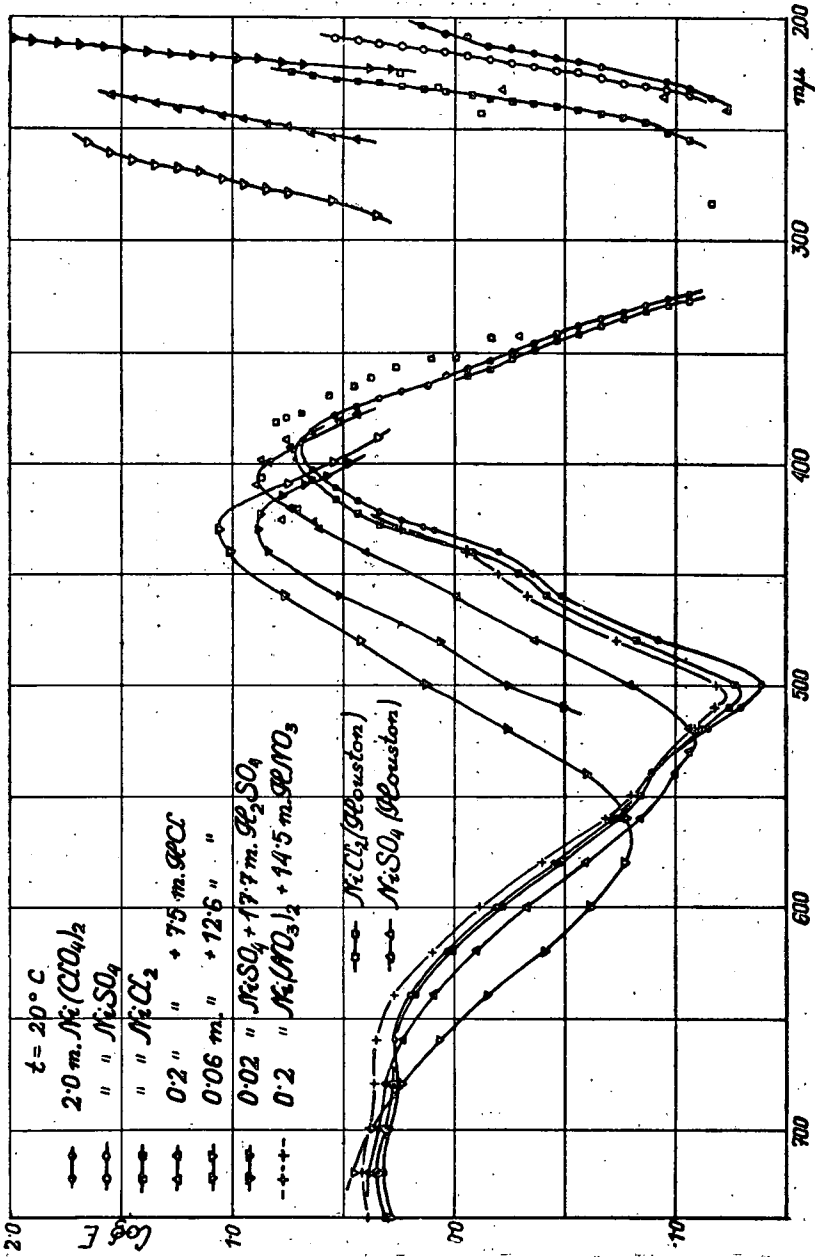
felett a színképnek 430—500 $\text{m}\mu$ közötti részében a kezdetben 0—50° C között növekvő E értékek erősen csökkennek. Hasonló

jelenségekről számolnak be dolgozatukban Rohde és Vogt is (9). Ezenkívül E értékeinek hasonló változása áll be 10 n. CaCl_2 -oldatban is (1). Sósavas oldatok esetén a különböző hőmérsékletekhez tartozó görbék azonban nem adnak állandó metszéspontot. 0,01 m. CoCl_2 -nál 12,4 m. HCl-ban a vörösben structurát mutató görberész tovább tolódik el verticalis irányban, míg 430—550 $\text{m}\mu$ között igen jellegzetes új sávok jelennek meg. A görbe lefutása azonos a Brode által tömény sósavban igen részletesen felvett görbéével (10). A kísérleti adatok kisebb-fokú eltérését valószínűleg az alkalmazott sósavconcentratio különbsége okozza.



8. sz. ábra.

Kiss és Gerendás (1) 0,01 m. CoSO_4 -ot 5 m. kénsavban oldva, az abszorptios görbe igen csekély eltolódásáról számolnak be, míg 12,5 m. kénsavban nagyobb eltérést találtak. 17,8 m. kénsavban oldott CoSO_4 színe erősen eltér a 12,5 m. kénsavas oldatétól. Míg az utóbbié intenzív rózsaszín, addig az előbbié — amint azt már Moore (12) és Poma (13) is észlelték — kissé ibolyás árnyalatú. A CoSO_4 oldékonysága tömény kénsavban nagyobb, mint 12,5 molarisban (11). Az alkalmazott 0,02 m. concentratio és 25 cm. csőhossz mellett a mérési pontosság 430—460, továbbá 620—740 $\text{m}\mu$ közt rendkívül csekély, ezért az abszorptios görbének a fenti hullámhosszakra eső részét csak



9. sz. ábra.

pontozva ábrázoltam. A láthatóban levő sávmaximuma erősen eltolódik a vörös felé, ezenkívül az infravörös határán új sáv jelenik meg. Vizsgálataim szerint a hőmérséklet változtatása az abszorptios görbe jellegét lényegesen nem befolyásolja. Adataim 0,01 m. CoSO_4 12,5 m. kénsavas oldatára vonatkoznak (8. sz. tábl., 3. sz. ábra). A CoSO_4 concentratio ilyen megválasztása az oldékonyság által megszabott kénszerűségéből történt (11). 620—740 $m\mu$ -ig E értékei annyira lecsökkentek, hogy a rendelkezésre álló cüvetékkal még közelítőleg pontos mérés sem volt

1. sz. táblázat.

$m\mu$	0·1 m. CoCl_2				1·5 m. CoCl_2		
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	20 \pm 2° C	75° C
430	0·93	0·96	—	1·08	1·09	1·08	1·14
440	1·43	1·50	1·59	1·63	1·59	1·66	1·76
460	2·81	2·91	3·12	3·12	3·06	3·09	3·43
480	3·60	3·75	4·03	4·18	3·96	4·05	4·69
500	4·49	4·62	4·85	4·99	4·95	5·07	5·76
520	4·40	4·62	5·05	5·30	4·99	5·23	6·38
540	2·70	2·96	3·55	3·85	3·22	3·59	5·14
560	1·18	1·42	1·75	2·14	1·48	1·84	3·12
580	0·473	0·568	0·778	0·880	0·633	0·802	1·71
600	0·344	0·367	0·432	0·518	0·410	0·463	1·02
620	0·306	0·324	0·357	0·398	0·343	0·368	0·801
640	0·272	0·293	0·333	0·360	0·298	0·325	0·740
660	0·213	0·246	0·286	0·324	0·245	0·276	0·756
680	0·154	0·186	0·228	0·270	0·174	0·215	0·693
700	0·099	0·130	0·166	0·203	0·117	0·153	0·518
720	0·067	0·087	0·121	0·155	0·076	0·100	0·272
740	—	—	0·10	0·13	0·063	0·088	0·188

végezhető. 75° C-on a CoSO_4 oldékonysága oly csekély, hogy már a mérés kezdetén a 0,01 m. oldatból szilárd anyag válik ki, s így az abszorptios görbét nem tudtam felvenni. Tapasztalatom szerint az oldat megvilágítása a kiválást gyorsítja.

A 9. sz. táblázatban a 0,1 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 10 m. salétromsavas oldatának E értékei vannak csoportosítva. A 4. sz. ábrán 0,1 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ vizes oldatának 25° C-on felvett színe mint alapgörbe szerepel. A salétromsavas közegben az abszorptios görbe verticalis irányban tolódik el. A görbéknek hőmérséklet hatására történő elmozdulása hasonlít a híg vizes oldatban tapasztalt változáshoz. A különbség az, hogy a salétromsav con-

centratiojának a növelése a görbe további függőleges irányú eltolódását idézi elő (9. sz. tábl., 4. sz. ábra). Ezenkívül, a színeknek 460 $m\mu$ körül már vizes oldatokban is fellépő szerkezete még kifejezettebb lesz.

Az 5. sz. ábrában csoportosítottam a $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$, CoSO_4 és CoCl_2 tiszta vizes oldatának szobahőmérsékleten felvett abszorptios görbéit. Ugyancsak itt tüntettem fel az ultraibolyában mért E értékeket. Összehasonlítás kedvéért itt ábrázolom a leg-töményebb savas oldatok színeképét a megfelelő ultraibolya ré-

2. sz. táblázat.

$m\mu$	0.1 m. CoSO_4				1.5 m. CoSO_4		
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	20 ± 2° C	75° C
430	0.89	0.91	0.96	1.03	0.95	0.92	0.99
440	1.37	1.43	1.52	1.61	1.45	1.47	1.61
460	2.71	2.90	3.04	3.15	2.89	3.04	3.12
480	3.54	3.69	3.99	4.21	3.66	3.87	4.33
500	4.43	4.55	4.85	4.99	4.57	4.75	5.16
520	4.34	4.65	5.01	5.32	4.48	4.80	5.52
540	2.70	3.04	3.56	3.88	2.69	3.16	4.15
560	1.11	1.42	1.64	2.05	1.14	1.33	2.24
580	0.462	0.579	0.717	0.877	0.457	0.525	0.963
600	0.339	0.370	0.412	0.516	0.336	0.375	0.526
620	0.304	0.323	0.361	0.400	0.294	0.324	0.397
640	0.272	0.297	0.314	0.367	0.253	0.291	0.363
660	0.211	0.245	0.272	0.329	0.198	0.238	0.332
680	0.153	0.187	0.214	0.282	0.148	0.182	0.275
700	0.098	0.122	0.156	0.218	0.093	0.123	0.208
720	0.070	0.085	0.104	0.160	0.058	0.083	0.145
740	—	—	—	0.156	0.052	0.055	0.123

szekkel kiegészítve. Mivel a CoCl_2 sósavas oldatának az ultraibolyában levő, igen jellegzetes sávokat mutató görberészét az oldhatósági viszonyok folytán a leg-töményebb sósavas oldatban nem lehet meghatározni, ezért szemléltetés kedvéért a 10 m. HCl-at tartalmazó oldat abszorptios görbét ábrázoltam (az adatokat Gerendástól vettem át). Összehasonlítás céljából fel-tüntettem régebbi szerzők adatait is. Houston és munkatársai (5) CoCl_2 esetében 330 $m\mu$ -nál maximumot mutatnak ki, míg méréseim szerint ugyanazon hullámhossz körül lapos minimum van. Hasonlóképen minimumról számol be Koczás is (12). Viszont 262 $m\mu$ -nál méréseim szerint kis maximum van. Cobalt-

chlorid-, sulfat és perchlorat tiszta vizes oldatainál a 200—230 $m\mu$ körüli felszálló ágakban E értékei igen nagy mértékben eltérnek egymástól. CoSO_4 17,8 m. kénsavas oldatánál a Schumann-féle ultraibolya határán E értékei feltűnően nőnek.

A 4., 5., 6. sz. táblázatok a 0,2 m. NiCl_2 , NiSO_4 és $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ tiszta vizes oldatainak E értékeit tartalmazzák. Ugyanazon hullámhossz és hőmérséklet mellett az E értékek mindhárom nikkelsónál jól egyeznek. A minimum környékén fellépő eltérések oka részben a gyenge absorptio miatt elkerülhetetlen mérési

3. sz. táblázat.

$m\mu$	0·1 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$				1·5 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	75° C
430	0·97	0·98	1·00	1·06	0·97	1·14
440	1·47	1·49	1·56	1·65	1·52	1·83
460	2·86	2·98	3·05	3·27	2·94	3·40
480	3·60	3·75	3·89	4·14	3·76	4·51
500	4·50	4·60	4·78	4·92	4·66	5·31
520	4·40	4·57	4·92	5·20	4·54	5·61
540	2·73	2·94	3·35	3·73	2·75	4·08
560	1·04	1·33	1·68	2·02	1·15	2·14
580	0·454	0·557	0·684	0·877	0·487	0·932
600	0·348	0·357	0·408	0·493	0·363	0·494
620	0·309	0·333	0·341	0·394	0·319	0·393
640	0·272	0·304	0·328	0·374	0·279	0·367
660	0·222	0·252	0·285	0·329	0·219	0·328
680	0·157	0·192	0·224	0·272	0·151	0·269
700	0·105	0·134	0·156	0·215	0·093	0·189
720	0·074	0·097	0·121	0·161	0·059	0·144
740	0·067	0·088	—	0·147	0·052	0·116

hibákban keresendő, másrészt lehetséges, hogy igen kismértékű Co-szennyezések okozzák. Mivel a cobalto-ion absorptioja 510 $m\mu$ körül a nickel-ionénak kb. a százszorosa, ezért már 0,1—0,2 %-nyi szennyezés előidézhetheti a fenti eltéréseket.¹ Adataim jól egyeznek Kiss és munkatársai (2) adataival. A vörösbenn 660 és 720 $m\mu$ -nál mindhárom só esetében kimutattam a lapos mellékmaximumokat (2). A hőmérséklet emelése a 430—500 $m\mu$ -ig terjedő részben — amint azt már Houston és mun-

¹ Megemlítem, hogy a kvalitatív vizsgálat alkalmával cobalto-iont nem találtam.

katársai (5) egyes hullámhosszak mellett megállapították, — növeli E értékeit. A maximumok és minimumok helyei kissé a vörös felé tolódnak el (6. sz. ábra). 0° C-on a 450 és 550 $m\mu$ körül új maximumok contourjai jelennek meg.

2,0 m. $NiSO_4$ és $Ni(NO_3)_2$ oldatok E értékei a vizsgált hőmérsékletek mellett jól egyeznek a 0,2 m. oldatban mért értékekkel. Kisebb eltérés csak 660—740 $m\mu$ közt mutatkozik. 2,0 m. $NiCl_2$ oldat spectrumba az azonos töménységű és hőmérsékletű sulfat és nitrat oldatéhoz képest 0° C-on kevésbé, míg

4. sz. táblázat.

$m\mu$	0,2 m. $NiCl_2$				2,0 m. $NiCl_2$		
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	$20 \pm 2^{\circ}$ C	75° C
430	1·02	1·28	1·54	1·89	1·14	1·52	2·65
440	0·523	0·672	0·852	1·07	0·591	0·822	1·53
460	0·304	0·350	0·393	0·480	0·330	0·385	0·615
480	0·097	0·119	0·148	0·207	0·116	0·153	0·285
500	0·036	0·043	0·052	0·066	0·0429	0·0537	0·0990
520	0·074	0·075	0·072	0·073	0·0745	0·0761	0·0752
540	0·129	0·127	0·120	0·122	0·132	0·129	0·113
560	0·188	0·184	0·180	0·187	0·189	0·183	0·170
580	0·343	0·332	0·330	0·345	0·342	0·337	0·316
600	0·633	0·617	0·646	0·610	0·606	0·605	0·559
620	1·06	1·02	1·03	1·04	1·02	1·03	0·976
640	1·55	1·52	1·58	1·55	1·53	1·51	1·49
650	1·84	1·87	1·89	1·91	1·75	1·88	1·82
680	1·83	1·80	1·88	1·93	1·78	1·92	1·98
700	1·98	1·96	2·05	2·11	1·94	2·07	2·16
720	2·09	2·09	2·18	2·31	2·02	2·25	2·35
740	1·90	—	—	2·25	1·87	2·05	2·30

75° C-on erősebben tolódik el a vörös felé. Helykimelés céljából csak ezen utóbbi görbét ábrázoltam, míg a többire vonatkozó adatok a 4., 5. és 6. sz. táblázatokban találhatók.

0,2 m. $NiCl_2$ 7,5 m. HCl-ban felvett görbéinek hőmérséklet emelésével a hosszú hullámok felé és egyidejűleg verticalis irányban való eltolódása igen kifejezett és teljesen azonos értelmű a Kiss és munkatársai (2) által a chlorion koncentratio növelése esetén észlelt eltolódással. Ezenkívül megfigyelhető a görbe alakjának kisebbmértékű változása is. Az oldatok színe világos-zöldessárga; a színt a hőmérsékletváltozás észrevehetően nem befolyásolja.

Hasonló az eset a NiSO_4 12,5 m. kénsavas oldatainál. Itt a hőmérséklet emelése a rövidhullámú részben az E értékeket növeli, míg a vörösben azoknak fokozatos csökkenése következik be (8. sz. tábl., 7. sz. ábra). A kis oldékonyság folytán (11) 480—600 $\text{m}\mu$ közt az extinciók annyira lecsökkentek, hogy pontos észlelés nem volt lehetséges.

Míg a 10 m. salétromsavas oldatban az alapgörbe függőleges irányban tolódik el (2), addig ugyanazon oldatnál a hőmérséklet hatása abban áll, hogy a deformált alapszínkép kis

5. sz. táblázat.

$\text{m}\mu$	0·2 m. NiSO_4				2·0 m. NiSO_4		
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	20 ± 2° C	75° C
430	1·00	1·22	1·59	2·00	0·962	1·23	1·99
440	0·505	0·652	0·875	1·06	0·495	0·640	1·08
460	0·303	0·344	0·373	0·441	0·302	0·331	0·472
480	0·094	0·119	0·148	0·189	0·0988	0·120	0·207
500	0·035	0·045	0·050	0·062	0·0392	0·0406	0·0641
520	0·074	0·077	0·070	0·069	0·0770	0·0727	0·0685
540	0·130	0·130	0·122	0·117	0·135	0·129	0·117
560	0·188	0·180	0·164	0·165	0·198	0·191	0·178
580	0·345	0·333	0·339	0·340	0·359	0·349	0·335
600	0·614	0·620	0·639	0·639	0·632	0·656	0·619
620	1·05	1·08	1·06	1·10	1·08	1·08	1·05
640	1·61	1·57	1·53	1·60	1·58	1·59	1·59
660	1·85	1·80	1·88	1·88	1·73	1·87	1·98
680	1·85	1·82	1·89	1·92	1·66	1·84	2·01
700	1·99	1·98	2·03	2·06	1·82	2·01	2·18
720	2·10	2·10	2·19	2·25	1·98	2·10	2·40
740	1·88	—	—	—	1·82	1·93	2·33

mértékben egyidejűleg vízszintes és függőleges irányban tolódik el. A salétromsav-concentratio további növelésekor a görbe tovább mozdul el függőleges irányban (10. sz. tábl., 8. sz. ábra). A 9. sz. ábrában csoportosítottam a Ni-sók tiszta vizes és tömény savas oldatainak az ultrabolyában felvett absorptios spectrumait. A régebbi szerzők közül Houston és munkatársainak (5, 6) adatait tüntettem fel. Szerintük a NiCl_2 és NiSO_4 esetében a maximum 405 $\text{m}\mu$ -nál van, míg saját adataim szerint NiCl_2 , illetőleg NiSO_4 esetében 396, illetőleg 393 $\text{m}\mu$ -nál van a maximum; amit Koczás (12), illetőleg Ley és Heydbrink (13) adatai megerősítenek. Ez a maximum só- és kénsavas közegek-

ben különböző mértékben tolódik el a vörös felé és függőleges irányban.

5. Általános áttekintés.

Az absorptios színekép keletkezése együtt jár a chromophor egyes elektronjai pályae energiájának, továbbá az egész chromophor, vagy egyes részei rotációs- és rezgőmozgási energiájának quantumszerű megváltozásával. Ezen folyamatok lejátszódását a környező elektromos és mágneses terek, továbbá

6. sz. táblázat.

m μ	0·2 m. Ni (NO ₃) ₂			2·0 m. Ni (NO ₃) ₂		
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	75° C
430	1·01	1·21	1·49	1·90	0·98	1·89
440	0·537	0·646	0·797	0·998	0·515	1·03
460	0·302	0·344	0·416	0·467	0·308	0·443
480	0·091	0·119	0·151	0·212	0·0993	0·196
500	0·032	0·045	0·053	0·074	0·0404	0·0615
520	0·071	0·078	0·073	0·080	0·0743	0·0680
540	0·128	0·130	0·124	0·123	0·137	0·117
560	0·186	0·186	0·180	0·197	0·201	0·184
580	0·346	0·351	0·339	0·360	0·372	0·347
600	0·699	0·646	0·646	0·636	0·673	0·654
620	1·08	1·03	1·03	1·07	1·15	1·11
640	1·60	1·57	1·57	1·55	1·65	1·55
660	1·86	1·82	1·87	1·97	1·74	2·01
680	1·88	1·83	1·85	1·98	1·66	2·05
700	1·98	1·97	2·03	2·16	1·82	2·22
720	2·09	2·10	2·19	2·36	1·95	2·41
740	1·95	—	—	2·23	1·80	2·27

a nyomás és hőmérséklet lényegesen befolyásolják. Elektrolytek absorptios színeképe a kation és az anion színekéből tevődik össze (14). Mivel az oldószer részecskéi és az oldott ionok közelsége folytán a közöttük fellépő erőhatás igen nagy, ezért a quantumugrás zavartan folyik le. A kezdet- és végállapot energiakülönbsége erősen változik. Ennek következtében széles, elmosódott absorptios sávok lépnek fel, melyeknek helyzete és szerkezete híven tükrözi vissza a közegben uralkodó elektrostatikus erőviszonyokat (15).

Oldatba vitt elektrolyt ionjai elektromos erőterükben megkötik az oldószer molekuláit. Az így bekövetkező solvatatio az

ion színképét megváltoztatja. A híg vizes oldatban észlelhető színképét önkényesen alapszínképnek tekinthetjük (1, 2). Az oldószermolekulák megkötésénél az electrostaticus erőknél kívül nagy szerepet játszanak az azoknál sokkal erősebb és homoeopolaris kötést létrehozó electrodynamicus erők (16). Így a színkép megváltozását főképen a coordinatio övben az electrodynamicus erők hatására végbemenő chemiai solvatio okozza.

Töményebb elektrolytoldatokban a chromophor ion körül az ellentétes töltésű ionok az electrostaticus vonzás követke-

7. sz. táblázat.

$m\mu$	0·01 m. CoCl_2 + 6 m. HCl				0·2 m. NiCl_2 + 7·5 m. HCl			
	0° C	25° C	50° C	75° C	0° C	25° C	50° C	75° C
430	0·90	0·78	2·12	0·49	3·16	4·06	5·11	6·34
440	1·58	1·52	2·78	0·96	1·88	2·51	3·27	4·62
460	3·39	3·49	4·16	2·70	0·684	0·975	1·38	1·97
480	4·96	5·40	5·98	4·82	0·326	0·441	0·628	0·938
500	6·56	7·11	7·60	7·18	0·116	0·163	0·226	0·402
520	7·33	8·03	9·17	9·59	0·079	0·087	0·117	0·171
540	5·66	6·82	8·62	10·4	0·113	0·101	0·105	0·115
560	3·23	4·57	6·92	10·5	0·164	0·146	0·140	0·129
580	1·52	3·16	7·73	17·3	0·284	0·256	0·240	0·218
600	1·20	4·51	17·9	46·1	0·522	0·473	0·445	0·406
620	2·17	10·4	38·9	90·4	1·11	0·794	0·741	0·717
640	2·36	10·6	40·0	98·1	1·41	1·25	1·19	1·21
660	3·26	15·5	56·5	138	1·86	1·72	1·34	1·76
680	3·25	15·7	56·5	141	2·14	2·04	2·07	2·19
700	2·80	14·1	52·5	126	2·28	2·21	2·28	2·44
720	0·54	2·71	12·3	28·7	2·49	2·48	2·51	2·65
740	0·12	0·53	—	4·2	2·85	—	—	—

tében ionburkot alkotnak (17). Nemesgáz configuratiojú chromophor ionoknál laza, gyorsan változó összetételű ioncsoportok keletkeznek. Ez esetben a Coulomb-féle erők a chromophor ion külső elektronyűrűiben változásokat alig okoznak, csupán a Stark-hatás révén az elektronátmenetek valószínűségét befolyásolják. Ez az elnyelési színkép sávjainak kismértékű intenzitásváltozásában jut kifejezésre (18, 19). Nem nemesgáz configuratiojú chromophor ionoknál magasabb concentratio mellett associált ionpárok keletkeznek. Ez esetben az ion külső elektronyűrűiben már változások állanak be, aminek megfelelően az elnyelési színkép eltéréseket mutat (20).

Erős elektrolytek töményebb oldataiban a chromophor körüli ionburoknak iondeformáló hatását is tekintetbe kell vennünk. Az iondeformatio a maximumok helyét tolja el, azonban a színek jellegét lényegesen nem befolyásolja. (21). A magas ionconcentraciók mellett meginduló desolvatio szintén hozzájárul az alapszínkép megváltozásához (15). A dehydratatioval gyakran együtt haladó komplexképződés az alapszínkép nagymértékű megváltozását okozza. A fényelnyelés folyamatában szerepet játszó elektronok pályae energiájában beálló változások

8. sz. táblázat.

m μ	0.01 m. CoSO ₄ + 12.5 m. H ₂ SO ₄			0.02 m. NiSO ₄ + 12.5 m. H ₂ SO ₄			
	0° C	25° C	50° C	0° C	25° C	50° C	75° C
430	0.57	0.81	0.95	3.11	3.37	3.99	4.51
440	1.04	1.27	1.37	1.75	2.05	2.56	2.96
460	2.76	3.04	3.26	0.668	0.700	0.879	1.06
480	4.47	5.10	5.19	0.37	0.36	0.36	0.37
500	5.99	6.68	6.64	—	—	—	—
520	7.32	8.12	8.19	—	—	—	—
540	6.53	7.67	8.10	—	—	—	—
560	4.22	5.29	5.85	—	—	—	—
580	1.83	2.61	3.19	—	—	—	—
600	0.469	1.09	1.39	0.37	0.29	—	—
620	—	0.53	0.63	0.626	0.522	—	—
640	—	—	—	1.01	0.908	0.738	0.643
660	—	—	—	1.48	1.34	1.19	1.12
680	—	—	—	1.63	1.55	1.36	1.38
700	—	—	—	1.85	1.74	1.56	1.53
720	—	—	—	2.24	2.14	1.99	1.95

következtében új sávok jelennek meg, melyeknek számából és helyzetéből a fényt elnyelő chromophor szerkezetére vonatkozólag bizonyos következtetések vonhatók le. (14). A komplexek alkotórészeinek kötése részben electrostaticus, részben homoeopolaris természetű (22, 23).

Az elnyelési színkép hőmérséklet okozta megváltozásával sokan foglalkoztak (14). Gázok moleculaspectrumánál a hőmérséklet emelésével az absorptio sávok kiszélesednek, intensitásuk a nagyobb hullámhosszak felé növekedik (14). Oldott anyagok absorptio sávjai a hőmérséklet emelésekor általában a vörös felé tolódnak el. Herzfeld (24) szerint a fellépő változások a gázspectrumoknál tapasztalható jelenségekkel analogoknak

tekinthetők. Bonyolultabbak a viszonyok az ion-dipolus esetén, amikor is az oldószerrel való kölcsönhatások erősek. A koordinációs övben kötött részek ugyanis állandó hőmozgásban vannak. Ha a solvatio exotherm folyamat, akkor a hőmérséklet növelésével a kötés erőssége csökken. Ez esetben a színképnek a hőmérséklet hatására bekövetkező megváltozása nagyrészt desolvatációs jelenség. Erre vonatkozólag példaként Lederle (25) vizsgálatait említem meg. Szerinte a halogenionok elektronaffinitási színképében egyes sávoknak a hőmérsékletemelés

9. sz. táblázat.

0·1 m. Co (NO ₃) ₂ + 10 m. HNO ₃				0·2 m. Ni (NO ₃) ₂ + 10 m. HNO ₃		
m μ	0° C	25° C	50° C	0° C	25° C	50° C
430	1·32	1·34	1·38	1·13	1·51	1·75
440	2·11	2·11	2·16	0·634	0·821	0·993
460	3·90	4·14	4·36	0·351	0·426	0·452
480	4·95	5·24	5·56	0·118	0·151	0·207
500	5·99	6·25	6·55	0·052	0·054	0·076
520	5·84	6·25	6·55	0·091	0·080	0·084
540	3·68	4·22	5·01	0·144	0·132	0·110
560	1·60	2·09	2·51	0·218	0·202	0·200
580	0·643	0·867	1·12	0·406	0·382	0·377
600	0·451	0·509	0·625	0·750	0·713	0·700
620	0·385	0·407	0·481	1·25	1·21	1·19
640	0·338	0·367	0·439	1·85	1·76	1·75
660	0·270	0·309	0·390	2·15	2·07	2·09
680	0·198	0·234	0·324	2·11	2·05	2·09
700	0·137	0·170	0·254	2·26	2·19	2·26
720	0·098	0·117	0·193	2·38	2·30	2·40
740	—	—	0·172	2·17	2·23	2·20

által a nagyobb hullámhosszak felé való erős eltolódásánál az elektronok lehasításához szükséges energia csökkenésén kívül jelentős szerepet játszik a hidratációs energiának a változása is. A hőmérséklet emelése ugyanis gátolja a víz-dipolusok orientációját.

Módosulnak a viszonyok, ha erős elektrolytek tömény oldatában vizsgáljuk az elnyelési színképnek hőmérséklet hatására bekövetkező változását. Itt is tekintetbe kell vennünk a koncentrációtól függő, de a hőmérséklettől nagymértékben függetlennek vehető Stark-hatás és iondeformatio mellett a hőmérséklettel erősen változó dehydratációt. Kortüm (26) idevonat-

kozó vizsgálatai szerint tömény elektrolytoldatokban az optikai hatás túlnyomórészt a hidratációs erőknek hőmérséklet hatására bekövetkező változásától függ. Igen bonyolult képet kapunk akkor, ha a dehidratációt nyomon követi a komplexképződés. Itt a hőmérséklet változtatása nemcsak az említett erőt befolyásolja, hanem egyszersmind eltolja a különböző szerkezetű komplexek közti egyensúlyt is, amelyekre vonatkozólag általában csak annyit mondhatunk, hogy a hőmérséklet

10. sz. táblázat.

- 1) 0·01 m. $\text{CoCl}_2 + 12\cdot4$ m. HCl 2) 0·02 m. $\text{CoSO}_4 + 17\cdot8$ m. H_2SO_4
 3) 0·1 m. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 14\cdot5$ m. HNO_3 4) 0·06 m. $\text{NiCl}_2 + 12\cdot6$ m. HCl
 5) 0·02 m. $\text{NiSO}_4 + 17\cdot7$ m. H_2SO_4 6) 0·2 m. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 14\cdot5$ m. HNO_3

$m\mu$	1.	2.	3.	4.	5.	6.
430	0·21	(0·18)	1·57	11·6	7·78	1·79
440	1·30	(0·30)	2·54	10·4	6·99	0·964
460	0·77	1·11	5·06	5·83	3·34	0·473
480	1·39	3·30	6·51	2·67	1·15	0·187
500	3·73	5·57	7·73	1·37	0·572	0·066
520	5·88	8·39	8·01	0·580	0·32	0·084
540	7·51	9·87	5·62	0·259	—	0·133
560	7·92	9·18	2·88	0·169	—	0·210
580	23·2	6·37	1·25	0·172	—	0·405
600	119	2·72	0·659	0·247	—	0·765
620	353	1·05	0·496	0·391	—	1·32
640	384	(0·36)	0·421	0·718	—	1·89
660	535	(0·15)	0·357	1·19	—	2·27
680	545	(0·16)	0·292	1·72	—	2·29
700	510	(0·22)	0·214	2·32	—	2·42
720	88·9	(0·32)	0·159	2·84	—	2·61
740	8·6	(0·39)	—	—	—	2·48

emelése mindig az endotherm folyamat útján létrejövő komplexnek képződését segíti elő. A következőkben kísérleti eredményeimet a fenti megfontolások értelmében kívánom megvilágítani.

A Co- és Ni-ionok vizes oldatban a hatos coordinációs szám szerint hidratáltak. Cobalto-sók híg oldatainak elnyelési színeképét igen sok régebbi szerző is a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$ -ionnak tulajdonítja (27). Brintzinger és Ratanarat dialysisebességi (28), míg Bose és Datta mágneses momentummérési (29) a cobalto és nickel ion hatos coordinációs számmal bír.

11. sz. táblázat.

Anyag	m μ
A zárjelben levő szám az oldat hőmérsékletét jelzi.	
0·1 m. CoCl ₂	max. 509(0), 510(25), 512(50), 513(75)
1·5 m. CoCl ₂	max. 510(0), 262, 518(20), 530(75) min. 332(20)
0·1 m. CoSO ₄	max. 510(0), 512(25), 513(50), 513(75)
1·5 m. CoSO ₄	max. 510(0), 512(20), 514(75)
0·1 m. Co(NO ₃) ₂	max. 510(0), 511(25), 513(50), 513(75)
1·5 m. Co(NO ₃) ₂	max. 510(0), 514(75)
2·1 m. Co(ClO ₄) ₂	max. 512(20)
0·01 m. CoCl ₂ + 6 m. HCl	max. 517, 623, 663, 690(0), 523, 623, 663, 692,(25) 527, 623, 667, 689(50), 530, 624, 664, 690(75) min. 595(0), 584(25), 567(50), 560(75)
0·01 m. CoCl ₂ + 12·4 m. HCl	max. 530, 623, 662, 690(20) min. 466, 550(20)
0·01 m. CoSO ₄ + 12·5 m. H ₂ SO ₄	max. 523(0), 527(25), 530(50)
0·02 m. CoSO ₄ + 17·8 m. H ₂ SO ₄	max. 544(20)
0·1 m. Co(NO ₃) ₂ + 10 m. HNO ₃	max. 510(0), 510(25), 511(50)
0·1 m. Co(NO ₃) ₂ + 14·5 m. HNO ₃	max. 512(20)
0·2 m. NiCl ₂	max. 660, 712(0), 660, 716(25), 664(50), 665, 724(75) min. 499(0), 501(25), 506(50), 509(75)
2·0 m. NiCl ₂	max. 660, 687(0), 396, 664, 687(20) min. 499(0), 502(20), 515(75)
0·2 m. NiSO ₄	max. 657, 716(0), 658, 718(25), 661, 720(50), 662(75) min. 499(0), 501(25), 504(50), 508(75)
2·0 m. NiSO ₄	max. 657, 720(0), 393, 664, 717(20), 662, 720(75) min. 499(0), 499(20), 508(75)
0·2 m. Ni(NO ₃) ₂	max. 652, 720(0), 661, 722(25), 665(50), 665, 722(75) min. 500(0), 502(25), 503(50), 508(75)
2·0 m. Ni(NO ₃) ₂	max. 657, 720(0), 662, 720(75) min. 499(0), 508(75)
2·0 m. Ni(ClO ₄) ₂	max. 393, 657(20) min. 499(20)
0·2 m. NiCl ₂ + 7·5 m. HCl	min. 517(0), 524(25), 533(50), 546(75)
0·06 m. NiCl ₂ + 12·6 m. HCl	max. 429(20) min. 570(20)
0·02 m. NiSO ₄ + 17·7 m. H ₂ SO ₄	max. 428(20)
0·2 m. Ni(NO ₃) ₂ + 10 m. HNO ₃	max. 656, 718(20), 660, 720(25), 658, 698(50) min. 498(0), 503(25), 507(50)
0·2 m. Ni(NO ₃) ₂ + 14·5 m. HNO ₃	max. 658, 720(20) min. 506(20)

A mérések szerint a 200—740 $m\mu$ közti színekben a vizsgált sóknál több absorptios maximum, illetőleg minimum lép fel. Mivel a láthatóban a vizsgált sók anionjainak számottevő absorptioja nincs, ezért kétségtelen, hogy a fellépő absorptiot tisztán a hidratált kation okozza. Annak eldöntése, hogy a Schumann-ultraibolya határán jelentkező felszálló görberész melyik chromophorhoz tartozik, legcélszerűbb a sók perchlorat-jait vizsgálni (30). Már Fajans és Joos (31) rámutatnak ugyanis arra, hogy a perchlorat ion igen kevésbé komplexképző. Mivel Fromherz és Menschick mérései szerint a perchlorat ionnál $\log E$ értéke már 200 $m\mu$ -nál $-0,7$ alá süllyed, ezért a cobalt és nickel ion absorptiójára igen kevésbé hat. Tehát a perchlorat oldatban észlelt felszálló görberész a cobalt, illetőleg a nickel ion elektronaffinitasi színekéhez tartozik, míg a hosszúhullámú ultraibolyában, ill. a láthatóban lévő sávokat azon elektronok pályae energiájának változása okozza, amelyek a coordinatio övben a chemiai hidratatio révén (16) a víz-dipolusokat elektrodinamikusan megkötik (42).

A chloridok és sulfatok töményebb oldataiban 200 és 360 $m\mu$ között az alapszíneképtől tapasztalható eltérés oka részben deformatio hatásban, részben pedig — különösen a chloridoknál — ionassotiatio és chloro-complex képződésében keresendő. A sulfat- (32) és chlor ionok (30) absorptióját a kérdéses hullámhosszak mellett elhanyagolhatjuk.

A cobalt- és nickelsók híg oldatainak absorptios görbéi a látható részben a hőmérséklet hatására az aniontól (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) függetlenül teljesen azonos értelemben változnak. A cobaltosók 510 és a nickelsók 400 $m\mu$ körüli sávjának a hosszabb hullámok felé való assymetricus kiszélesedése Jones és Strong (7) szerint általános jelenségnek látszik: valószínűleg a hőmérsékletnek az absorbeáló $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ chromophor chemiai hidratatiojára gyakorolt hatásának tekinthető (25). Híg oldatokban a komplexképződés oly kismértékű, hogy ennek a hőmérséklet hatására bekövetkező megváltozásával az észlelt hatás nem értelmezhető. $0^\circ C$ -on a nickelsók elnyelési színekének 450 és 550 $m\mu$ -nál tapasztalható kissé kifejezettebb szerkezete összefüggésben áll a kísérleti ténnyel, hogy míg magasabb hőmérsékleten az absorptios-sávok kiszélesednek, a szerkezetük lassan megszűnik, addig alacsony hőmérsékleten a sá-

vok összetevőikre esnek szét. Erre vonatkozólag megemlítem Houstonnak szilárd praseodym-, neodym-, erbium- és uranyl-sókra (33), továbbá Shibata-nak és Harai-nak (34) cobalto- és nickelsók acetonos oldataira vonatkozó vizsgálatait.

CoCl_2 -oldatok elnyelési színeképek a concentratio- és hőmérsékleti hatásokra bekövetkező nagyobb változásait feltétlenül complex-képződésnek kell tulajdonítanunk. Erre mutatnak a vörösben fellépő új maximumok. A complex ion szerkezetére és a fényabsorptio mechanizmusára vonatkozó irodalmi adatok eltérőek. A régebbi kutatók (27) és Brdička (8) szerint a complex ion összetétele a CoCl_4^{2-} képletnek felel meg. A kék színt Fajans és Joos (31) deformatio elméletéből kiindulva úgy magyarázza, hogy a cobalto ion a megkötött chor ionok elektronpályáit deformálja. Spacu és Murgulescu (35) a CoCl_2 -concentratio növelésével az elnyelési színekben beálló változásokat a hatos coordinatio szám szerint felépített — vízmolekulákat és chlor ionokat változó számban tartalmazó — complexek egymás utáni felléptével értelmezik. Rámutatnak egyuttal arra az eshetőségre is, hogy a színek megváltozását nem dissociált CoCl_2 -molekulák keletkezésével is értelmezhetjük.

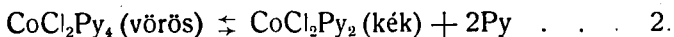
A sósav tartalmú CoCl_2 -oldatban beálló színváltozást több szerző vizsgálta. Míg a régebbiek (27) megelégszenek a vörösben fellépő absorptiora való utalással, addig Hill és Howell (37) kimutatják a vörösben levő sáv szerkezetét is. Brode és Morton (10) a CoCl_2 tömény sósavas oldatának színeképeiben a látható részben levő extinctio maximumok rezgésszámai közt állandó frequentiadifferentiát állapítanak meg. Howell és Jackson (38) pedig a sósav concentratio és az E max.-ok értéke közti összefüggések elemzése révén arra következtetnek, hogy a 695 és 666 $m\mu$ -nál levő sávok a cobalt fő, míg a 620 és 610 $m\mu$ -nál levők a cobalt mellékvegyértékeihez tartoznak. Más oldalról világítják meg a CoCl_2 -nak a sósavas oldatban való színváltozását Yajnik és Uberoy (39), továbbá Howell (40) belső suroldási és sűrűségi mérései.

Új szempontból magyarázzák Kiss és Gerendás (42, 43) sajtó alatt levő dolgozatukban a CoCl_2 színváltozásának a mechanizmusát. Míg a régebbi szerzők a különféle közegekben észlelt kék szín keletkezését a négyes coordinatio szám szerint felépített complex létrejöttével értelmezik, addig Kiss és

Gerendás az elnyelési színeképek részletes elemzése alapján a kék oldatok színeképeit két típusba sorolja: az egyiknél 680, a másikonál 610 $m\mu$ körül széles, összetett sáv van. Elméleti megfontolásaik szerint a két sáv létrejöttét a $[CoX_4L_2]$, illetőleg $[CoX_2L_2]$ komplexek okozzák, ahol L az oldószermolekulát, X pedig egyéb megkötött molekulát, illetőleg iont jelent. A kétféle komplexben uralkodó elektronkötések erősségének a különbözősége érthetővé teszi a maximumok eltérő hullámhosszát. A 680 és 610 $m\mu$ -nál fellépő strukturált sávoknak változó sósavconcentraciók melletti viselkedéséből mindkét fajta komplexnek egyidejű jelenlétére következtetnek.

Brdička szerint (8) a $CoCl_2$ -oldat színeképe hőmérséklet, illetőleg a $CoCl_2$ koncentraciójának változtatása esetén azonos módon változik meg. Ugyancsak azonos jellegű a hőmérséklet és a koncentració változtatásának hatása Datta szerint (41). Viszont Howell (40) viscosimetriás és sűrűségi mérései alapján kimutatja, hogy a $CoCl_2$ sósavas oldatában a színváltozás mechanizmusa más a sósavconcentració változásánál, mint a hőmérséklet emelésénél. Eddigi spectrophotometriás méréseim ezen nézetét annyiban látszanak alátámasztani, hogy a $CoCl_2$ sósavas oldatának elnyelési színeképében egyes sávok másképpen viselkednek hőmérséklet hatására, mint a koncentració változásánál (2. sz. ábra).

A hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező színváltozás mechanizmusának kiderítésére szolgáló eljárást közöl Rohde és Vogt (9). A fenti szerzők pyridines közegben az alábbi egyensúlyt vizsgálták



Hogy a hőmérséklet emelése csakugyan ezen reactioegyenlet értelmében hat, azt szerintük az a körülmény igazolja, hogy ha a vörösben levő E max. értékekből számolt egyensúlyi állandót a

$$Q = RT_1 T_2 (\ln K_2 - \ln K_1) / (T_2 - T_1) \quad . \quad . \quad . \quad 3.$$

egyenletbe helyettesítjük, a két módosulat átváltozási hőjére oly Q értéket kapunk, mely jól egyezik a fenti módosulatok Hieber és Mühlbauer (44) calorimetriás mérései által meghatározott oldáshőinek a különbségével. Hasonló vizsgálatok sósavas oldat esetében nem vezetnének célhoz, mivel a különböző

hőmérsékletben felvett görbéknek nincs közös metszéspontjuk. Ez arra vall, hogy itt több mint kétféle módosulat áll egymással egyensúlyban. A kérdés megoldásához talán közelebb visz, ha a hőmérséklet hatását más sósavconcentraciók mellett, továbbá az ultraibolya területén is vizsgálni fogjuk.

NiCl_2 esetén Kiss és munkatársai (2) megállapították, hogy a chlor ion concentratio növelésével a görbék mindinkább erősödő kétirányú eltolódását a dehydratatioval párhuzamosan haladó komplexképződés okozza. Vizsgálataim szerint nagy eltolódások lépnek fel az ultraibolyában is. Mivel azonban új maximumok sem a láthatóban, sem az ultraibolyában nem jelennek meg, ezért a coordinatios szám megváltozása itt nem valószínű. A görbéknek nincs állandó metszéspontjuk, ami arra vall, hogy több, mint kétféle complex keletkezik. Az eddigi mérések alapján azonban nem dönthető el, hogy a chloro complex képződése hány phasisban megy végbe. A cobalittal ellentétben itt azonos hőmérséklet változások kisebb hatást váltanak ki. Hogy a legtöményebb sósavas oldatban felvett görbe határspectrum-e; azt a hőmérséklet változtatásával lehetne eldönteni. Azonban a sósav nagy tensioja miatt a kérdés vizsgálata nehézségekbe ütközik.

A közepes töménységű kénsavas oldatban fellépő változás Kiss és Gerendás (2) vizsgálatai szerint jórészt dehydratatio eredménye. Az általam ugyanezen oldatban kimutatott és a vizes oldatokban talált változással kb. azonos nagyságrendű hőmérsékleti hatás a hydratatio erők további változásának a következménye. A tömény kénsavban fellépő nagyobb eltérés oka Ley és Heydbrink (13) szerint dehydratatio lenne. Kiss és munkatársai (2) nyomán fel kell vennünk, hogy a dehydratatio nyomon követi a sulfat ionoknak a coordinatios zónába való behatolása.

10 m. salétromsavas oldatban a hőmérséklet hatására bekövetkező változások jórészt iondeformatiora és Stark-hatásra vezethetők vissza. Az elérhető legmagasabb salétromsav concentratio mellett a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ -nál észlelhető változást az előbbi hatások mellett valószínűleg dehydratatio okozza.

Zusammenfassung.

Es wurde der Einfluss der Temperatur zwischen 0° und 75° C auf die Absorptionsspectren von Kobalt- und Nickel-Verbindungen im gut sichtbaren Gebiete des Spectrums (430—740 $m\mu$) untersucht. Bei wässrigen und in konzentrierten Sälz- und Schwefelsäurelösungen bei Zimmertemperatur wurden die Absorptionsspectren auch im ultravioletten Gebiete des Spectrums (200—430 $m\mu$) aufgenommen.

Als Bezugsspectren dienten die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Spectren von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ und $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$. Die in Perchloratlösungen beobachteten und an der Grenze des Schumannschen Ultravioletts liegenden aufsteigenden Kurwenäste entsprechen den Elektronaffinitätenspectren der Co- und Ni-Ionen. Die im sichtbaren Gebiete in verdünnten wässrigen Lösungen gemessenen Absorptionsbanden gehören zu den, die coordinative Bindung zwischen den Kobalt- und Nickel-Ionen, bzw. Wassermolekülen vermittelnden Elektronen.

Bei erhöhter Temperatur werden so in wässrigen, wie in salz- und schwefelsäuren Lösungen die Absorptionsmaxima nach längeren Wellen verschoben, bzw. die Absorptionsbände verbreitert. Dies verursacht die, durch den Temperaturwächsel hervorgerufene Änderung der Hydratationsenergie.

Bei mittleren Concentrationen der Schwefel- und Salpetersäure hat man mit den Dehydratations und Deformationseinflüssen zu rechnen. In hochkonzentrierter Schwefelsäure beginnt die Bildung der Sulfato-Complexe.

In salzsäuren Lösungen wird die als Folge der Temperaturveränderung auftretende Extinktionsänderung von der Komplexbildung, bzw. von der Verschiebung des Gleichgewichtes der verschiedenen Komplexe verursacht. Die Komplexbildung muss ein endothermer Vorgang sein. Die bisherigen Untersuchungen geben auf den Aufbau der Komplexe keinen klaren Aufschluss.

Irodalom (Literatur).

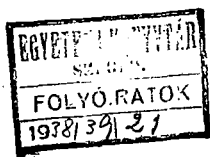
1. Kiss Á. és Gerendás M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1934) 124.
2. Kiss Á., Boér P. és Gerendás M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1935) 259.
3. F. F. Martens és F. Grünbaum, Ann. Physik, 12 (1903) 939.
4. Kiss Á. és Gerendás M., Acta Chem. Min. Phys. Univ. Szeged 4 (1935) 272. 5 (1936).
5. R. A. Houston és A. R. Brown, Proc. Roy. Soc. Edinb. 31 (1911) 521. 32 (1912) 50.
6. R. A. Houston, Phys. Z. 14 (1913) 424.
7. H. C. Jones és W. Strong, Amer. Chem. Journ. 45 (1910) 1.
8. R. Brdička, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 2 (1930) 545.
9. Ing. Rohde und E. Vogt, Z. phys. Chem. B. 15 (1932) 353.
10. W. R. Brode és R. A. Morton, Proc. Roy. Soc. London, A. (1928) 118.
11. G. Montemartini et L. Losana, L'Industria. Chim. 4 (1928) 199.
12. I. v. Koczás, Z. Phys. 59 (1930) 278.
13. H. Ley und W. Heydbrink, Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 287.
14. H. Ley, Handb. d. Phys. XXI. (1929).
15. F. Weigerth, Z. phys. Chem. 102 (1922) 416. G. Scheibe, Ber. deutsch. Chem. Ges. 58 (1925) 598.
16. H. Ulich, Handb. und Jahrb. d. chem. Phys. 6 (1933) 186.
17. H. Falkenhagen, Elektrolyte, Leipzig, (1932).
18. H. Fromhertz und W. Menschick, Z. phys. Chem. B. 7 (1930) 439.
19. H. Diamond und H. Fromhertz, Z. phys. Chem. B. 9 (1930) 289.
20. H. Fromhertz, Z. Elektrochem. 37 (1931) 553.
21. G. Scheibe und E. Lederle, Z. phys. Chem. B. 6 (1929) 287.
- R. Samuel und seine mitarbeiter, Z. phys. Chem. B. 22 (1933) 431.
22. H. Lessheim, Jul. Meyer und R. Samuel, Z. Phys. 43 (1927) 199. Z. anorg. allg. Chem. 165 (1927) 253.
23. R. Samuel und M. Uddin, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 423.
24. K. F. Herzfeld, Phys. Z. 22 (1921) 544.
25. E. Lederle, Z. phys. Chem. B. 10 (1930) 121.
26. G. Kortüm, Z. phys. Chem. B. 30 (1935) 317.
27. Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. Berlin, System No. 58 A. (1932) 489.
28. H. Brintzinger und Ch. Ratanarat, Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 113.
29. D. M. Bose és Datta, Z. Phys. 80 (1933) 376.
30. H. Fromhertz und W. Menschick, Z. phys. Chem. B. 3 (1929) 1.
31. K. Fajans und G. Joos, Z. Phys. 23 (1924) 1.
32. H. Ley und B. Arends, Z. phys. Chem. B. 15 (1932) 311.

33. *R. A. Houston*, Ann. Physik, 21 (1906) 535.
34. *J. Shibata* és *K. Harai*, Journ. Chem. Soc. Japan, 56 (1935) 1.
35. *G. Spacu* und *J. G. Murgulescu*, Z. phys. Chem. A. 170 (1934) 62.
36. *R. Hill* und *O. R. Howell*, Phil. Mag. 6. 48 (1924) 845.
37. *G. Deniges*, Compt. Rend. 183 (1926) 55.
38. *O. R. Howell* és *A. Jackson*, Proc. Roy. Soc. London, A. 142 (1933) 587.
39. *N. A. Yajnik* és *R. L. Uberoy*, Journ. Amer. Chem. Soc. 46 (1924) 808.
40. *O. R. Howell*, Journ. Chem. Soc. (1927) 163. (1929) 162.
41. *S. Datta*, Science and Culture, 1 (1935) 113.
42. *Kiss Á.* és *Gerendás M.*, Z. anorg. allg. Chem. (Sajtó alatt).
43. *Kiss Á.*, Magy. Chem. Foly. 42 (1936) 185.
44. *W. Hieber* und *F. Mühlbauer*, Z. anorg. allg. Chem. 186 (1930) 97.

Dolgozatom a m. kir. Ferencz József-Tudományegyetem általános és szervetlen vegytani intézetében készítettem.

A tanítvány legmélyebb tiszteletével és hálájával mondok köszönetet ezuton is az Intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak nagybecsű tanácsaiért és állandó szíves útbaigazításáért, mellyel lehetővé tette munkám befejezését.

Szeged, 1936.



INDEX TOM. V. FASC. 3.

V. kötet 3. füzetének tartalomjegyzéke :

	Pag.
<i>A. v. Kiss</i> und <i>M. Gerendás</i> : Zur photographischen Aufnahme der Absorptionspektren von gelösten Stoffen im Ultraviolett	153—161
vitéz <i>E. Lengyel</i> : Die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Gebietes zwischen Komlóska-Ujhuta-Makkoshotyka. (Mit geol. Karte, Profil und mikrophot. Tafel.)	161—178
<i>E. A. Kocsis</i> und <i>J. Kulcsár</i> : Beiträge zur Fajans-schen Massanalyse. 2. Die Bestimmung des Jodids und Rhodanids.	178—181
<i>Dr. Mária Szűcs</i> : Beiträge zur Kenntnis der transdanubischen Basalte von Kis-Sitke und Gérce.	182—193
<i>Faragó Károly</i> : Az ólom és az ezüst normalpotentialja.	193—210
<i>Gyulai László</i> : Hőmérséklet hatása cobalto- és nickelsók absorptiószinképére.	210—237

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

ELŐZŐ KÖTETEK TARTALOMJEGYZÉKE.

	Pengő
Tomus I. Fasc. 1 : <i>Dr. L. v. Zombory</i> : Über die Bestimmung des Kötet Füzet 1 : Mercurio—Ions mittels KCl—Lösung nach der Fajans'schen Methode. <i>Dr. E. A. Kocsis</i> : Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe. <i>Dr. S. v. Szentpétery</i> : Gesteinstypen aus der Umgebung von Lillafüred (Tafel I.). <i>Dr. v. E. Lengyel</i> : Der genetische Zusammenhang zwischen den Graniten und Gneissen (Tafel II.). p. 1—58.	5—
Tomus I. Fasc. 2 : <i>Dr. A. v. Kiss</i> und <i>Dr. J. Bossányi</i> : Über die Kötet Füzet 2 : Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen <i>Dr. v. E. Lengyel</i> : 3. 4. 3'. 4'. 6'. — pentamethoxydiphenilmethan — 2 — carbonsäure Kristalle. <i>Dr. S. v. Szentpétery</i> : Eruptivserie im Savóstale bei Lillafüred (Tafel III.). <i>Dr. v. E. Lengyel</i> : Der Etnaausbruch im Jahre 1928 und sein Gestein (Tafel IV.). <i>E. R. Schmidt</i> : Die Eruptivgebiete bei Felsőpulya und Pálhegy (Tafel V.). <i>Dr. T. Széki</i> und <i>Dr. Elisabeth Lakos</i> : Synthese des 2. 4. 5. — Trimethoxyphenilalanins. p. 59—166.	6—
Tomus II. Fasc. 1 : <i>T. Széki</i> : Studien in der Phtalidreihe. <i>S. v. Szentpétery</i> : Neuere Beiträge zur Petrologie des Kötet Füzet 1 : Lillafüreder Savóstales (Tafel I.). <i>Dr. R. Úzonyi</i> : Beiträge zur Petrographie des nördlichen Teiles des Börzsönyer Gebirges. <i>Dr. E. Lengyel</i> : Berichtigung. p. 1—57.	5—
Tomus II. Fasc. 2 : <i>Harashti József</i> : Az asaronsav származékai. Kötet Füzet 2 : <i>S. v. Szentpétery</i> : Quarzporphyr des Bagolyberges bei Lillafüred I. (Tafel II-III.). <i>Náray-Szabó István</i> : Szilikátok rendszere II. <i>Gyóffy István</i> : Magas-Tátrai kavics-collectio. I ábrával. p. 58—264.	6—

