

50280

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

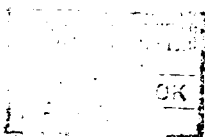
SECTIO SCIENTIARUM NATURALIUM
CURANT P. FRÖHLICH, Á. KISS ET S. SZENTPÉTERY

ACTA CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

TOMUS VII.
FASC. I.

S Z E G E D , 1 9 3 9

UNIVERSITATE LITTERARUM REGIA HUNGARICA FRANCISCO-IOSEPHINA
FUNDOQUE ROTHERMEREIANO ADIUVANTIBUS EDIDIT
SODALITAS AMICORUM UNIVERSITATIS



P 2.—

A SZEGEDI EGYETEM KÖZLEMÉNYEI

A TERMÉSZETTUDOMÁNYI SZAKOSZTÁLY ÁSVÁNYTANI, KÉMIAI ÉS FIZIKAI KÖZLEMÉNYEI
SZERKESZTI FRÖHLICH PÁL, KISS ÁRPÁD ÉS SZENTPÉTERY ZSIGMOND

ACTA CHEMICA, MINERALOGICA ET PHYSICA

VII. KÖTET
1. FÜZET

S Z E G E D, 1 9 3 9

A M. KIR. FERENC JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM ÉS A ROTHERMERE-ALAP TÁMOGATÁSÁVAL KIADJA
A M. KIR. FERENC JÓZSEF-TUDOMÁNYEGYETEM
BARÁTAINAK EGYESÜLETE

A Bükkhegység ultrabazitjai.

Irta: SZENTPÉTERY ZSIGMOND.

A borsodhevesi Bükkhegységben változatos összetételű ultrabázisos eruptív kőzetek fordulnak elő, melyek az itteni gabbroidális vonulatnak főleg szélein és szélei felé fejlődtek ki, mint differentiatációs termékek. A differentiálódás folyamán a gabbroid magmából az uralkodó mennyiségű diabason és gabbrrón kívül aránylag kevés, de rendkívül változatos savanyú, neutrális, bázisos és ultrabázisos rész képződött. A származott kőzetfajták száma igen nagy.

Az ultrabazitok közül az uralkodó peridotit és a jóval kevesebb pyroxenit együttesen meglehetősen vastag szegélyt alkot a gabbrotömegnek főleg a déli részén, míg a hornblendit, amely még a pyroxenitnél is jóval kisebb mennyiségű, legtöbbször magában a gabbroban fordul elő eruptív sáv (schlier) és sávtelér (schliertelér) alakjában. A hornblendit megjelenik a két másik ultrabasittal együtt is, éppen így a peridotit és pyroxenit is előfordul nagy ritkán sáv- (schlier) alakban a gabbroban, de utóbbiak közül leginkább csak azok a fajták, melyek a gabbro felé hajlanak. Magában az ultrabasittömegben, annak egyes helyein is észre lehet venni a sáv- (schlieres) kiképződést, habár a sokszoros elvetődés és összetöredezés miatt csak nagyon elmosódva.

A megfigyelt viszonyokból kitűnt, hogy a rendes nehézségi differentiálódáson kívül a liquatio is szerepelt az ultrabázisos rész képződésénél.

Mind ezek a viszonyok a legjobban megfigyelhetők Szarvaskő falu mellett a Vaskaputáróban és a Majorlápa nevű patakárok mély feltárásában. Mindkettő nagyon tanulságos hely. Az előbbi magát az ultrabázisos szegélyt vágja át, az utóbbi pedig a gabbroid tömeg szélét tárja fel az ultrabasitkiválás felől.

A képződött ultrabazitok: a peridotit, pyroxenit és hornblendit, egymásba épp úgy átmennek, mint a határoló gabbróba is, amelyből a femicus ásványok felgyülemzése következtében voltaképen kifejlődtek. Az átmenet minden irányban fokozatos. Néha igen lassú, máshol gyors, de mindenütt kimutatható, így a hornblendit sávteléreinél is. Az átmenetet nemcsak a földtani viszonyok alapján lehet megállapítani, de kitűnik úgy az ásványos, mint a vegyi összetételből is. Az átmeneti kőzetek hosszú sorozata (gabbróperidotit, gabbrópyroxenit, gabbróhornblendit, peridotithornblendit, hornblenditpyroxenit stb. stb.) bizonyítja ezt.

Ha az egész ultrabazitrészt nagyban nézzük, azt látjuk, hogy úgy e három kőzetsaládnak a létezését, mint ezeken belül a fajták és alfajták felállításának és neve megállapításának lehetőségét a három fő femicus ásványnak (olivin, pyroxen, amphibol) egymáshoz való mennyiségbeli viszonya adja meg és határozza meg.

Enre nézve tudnunk kell az alkotórészek szerepét: közöttük az *olivin* nevezhető a legfontosabbnak, ez ugyanis nemcsak a peridotitban uralkodik, de jelentékeny szerepe van a legtöbb pyroxenitben is, sőt a hornblenditek egyes fajtáiban is előfordul. Általánosságban kevesebb, de úgyszólván állandóbb alkotórész a *barna amphibol*, mely kisebb-nagyobb mennyiségben úgy a peridotitban, mint a pyroxenitben is majdnem mindig megtalálható. Az *ortho-* és *klinopyroxen: hypersthen, bronzit, diopsid, diallag, augit* szintén csaknem mindenütt előfordul, uralkodó vagy alárendelt mennyiségben, legalább is nyomokban. Mindazonáltal tiszta fajok is vannak, mint pl. a dunit, normalhornblendit, lherzit, websterit, diallagit stb. Az átmeneti fajták azonban túlnyomóan uralkodnak. Csak a hornblendit mutat a Majorlápán egyes helyein nagy állandóságot.

Csak egyes helyeken szaporodik fel a *biotit*, főleg a hornblenditekben, így az *apatit* is, mely utóbbi néhol 10%-ot is elér. A *plagioklas* kis mennyiségben és szórványosan mind a három kőzetsoportban előfordul, a gabbró felé hajló fajtákban természetesen nagyobb mennyiségben. Érdekes, hogy a hornblenditek földpátja aránylag savanyú (Ab_{65} körül) plagioklas. Úgy az apatit, mint a földpát fiatalabb kiválás, mint akár a pyroxen, akár az amphibol. Az elsődleges érczek közül a gyakran nagyon

fölszaporodó *titanomagnetit*en kívül szerepel még a *magnetit*, *ilmenit* és *chromit*. Mindig kis mennyiségű a *zirkon*, *rutil*, *pikotit*.

Miután ezek a régi (mesozoi) kőzetek meglehetősen ki voltak téve az átváltoztató hatásoknak, egészen természetes a másodlagos ásványoknak a nagy száma, habár teljesen üde kőzetek is vannak. E másodlagos ásványok közül elsőnek említem a *titanitot*, mely részben a bomló titanomagnetit és amphibol anyagának kölcsönhatásából, részben magának az amphibolnak az anyagából származott, részben esetleg perimigmaticus eredetű. Néha olyan nagy mennyiségű, különösen a hornblenditekben, hogy bár másodlagos ásvány; mégis tekintetbe kell venni a kőzetek elnevezésénél (*titanithornblendit*, *titanitit* stb.) Szintén nagy mennyiségű néha a *chlorit* (*pennin*, *klinochlor*, *ripidolith*), az *epidot* (*pistacit*, *zoisita*, *zoisit*, *klinozoisit*, *orthit*), *limonit*, *prehnit*, *serpentin* (*iddingsit*, *chrysotil*, *bastit*). Kisebb mennyiségű a *pyrit* (csak néhol szaporodik fel), *haematit*, *granat*, *steatit*, *quarz*, *calcit* stb. stb.

Külön említem meg a helyenként nagy szerepet játszó másodlagos amphibolfajtákat, aminő a *zöld amphibol* (eredeti zöld amphibolt egyáltalában nem találtam ezekben az ultrabazitokban), *uralit*, *aktinolith*, *tremolit* és *asbest*. Az eredeti barna amphibolnak a foltonként vagy övenként (zonánként) való elzöldülését vagy elhalványulását egészen az elszíntelenedésig különösen a hornblenditekben lehet jól észlelni.

Úgy az ásványos, mint különösen a vegyi összetétel alapján bebizonyult, ami a földtani előfordulás alapján is nyilvánvaló volt, hogy a peridotit és pyroxenit sokkal közelebb állanak egymáshoz, mint a hornblendithez.

Hogy összehasonlíthassuk a Bükkhegység ultrabazitjait irodalomban újabban szereplő ultrabazit típuselemzésekkel, a következőkép jártam el:

1. A bükki hornblenditek 14 elemzésének középértékét a ROSENBUSCH (2. p. 259. az 1—3, 6—8, 11—13 sz. elemzések) és TRÖGER-féle (1. p. 286. és 288: 701—715 sz. elemz.) munkákban található elemzések (23 drb.) középértéke mellé állítottam,

2. a bükki pyroxenitek eddig meglévő 10 elemzésének (ezeken kívül még 2 elemzés készülöben van) középértékét hasonlítottam össze TRÖGER (1. p. 278: 675, 679—686 sz. elemz.)

és ROSENBUSCH (2. 255: 1—12. sz. elemz.) munkáiban található elemzések (20 drb.) középértékével.

3. a bükki peridotitok 7 elemzésének középértékét a TRÖGER-féle (1. p. 296: 724—739 sz. elemz.) és a ROSENBUSCH (2. p. 248: 1—7, 9—15 és 19 sz. elemz.) féle munkákban található elemzések (25 drb.) középértéke mellett tüntettem fel.

Ezek alapján a következő értékeket kapjuk:

a) Eredeti elemzések középértéke:

	Hornblendit (3)		Pyroxenit (5)		Peridotit (3)	
	Bükk	Ros. Trög.	Bükk	Ros. Trög.	Bükk	Ros. Trög.
SiO ₂	38·63	42·60	33·31	46·81	30·20	40·54
TiO ₂	6·24	1·92	10·44	0·89	9·49	1·24
Al ₂ O ₃	8·07	9·15	3·29	5·70	2·66	4·15
Fe ₂ O ₃	7·46	6·63	8·79	4·92	8·80	3·13
FeO	15·14	9·18	21·30	7·72	29·33	14·19
MnO	0·47	0·40	0·66	0·12	0·32	0·34
MgO	10·11	14·02	10·98	19·69	13·25	27·56
CaO	10·28	10·24	8·97	12·49	4·41	4·20
Na ₂ O	1·42	2·12	1·01	0·42	0·69	0·55
K ₂ O	0·17	0·86	0·10	0·16	0·03	0·50
P ₂ O ₅	0·23	0·36	0·00	0·03	0·04	0·09
H ₂ O+	1·39	1·85	0·69	1·26	0·57	2·18
H ₂ O—	0·43	0·28	0·32	0·03	0·09	0·14
Egyéb	0·01	0·37	—	0·07	—	1·32
	100·08	99·98	99·86	100·31	99·88	100·13

b) Molekulaszázalékok középértéke:

SiO ₂	40·91	43·86	35·03	44·81	31·62	38·57
TiO ₂	4·96	1·48	8·23	0·64	7·45	0·89
Al ₂ O ₃	5·03	5·54	2·04	3·21	1·64	2·32
FeO	19·71	13·34	26·17	9·78	32·79	13·76
MgO	16·06	21·65	17·32	28·27	20·81	39·33
CaO	11·67	11·30	10·11	12·80	4·95	4·28
Na ₂ O	1·45	2·11	1·03	0·39	0·70	0·51
K ₂ O	0·11	0·57	0·07	0·10	0·02	0·30
P ₂ O ₅	0·10	0·15	—	—	0·02	0·04
	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00	100·00

A Bükk közeteinek itt felhasznált elemzéseit Dr. EMSZT KÁLMÁN kísérletügyi főigazgató és POLNER ÖDÖN vegyész-mérnök úrak készítették, legnagyobb részben saját gyűjtéséből és kérésre, amiért e helyen is köszönetet mondok.

Az eredeti elemzésekből és a molekulaszázalékokból látnivaló a Bükk ultrabazitjainak sajátos jellege, ami pontosan meg-egyezik az itteni hasonlókorú eruptívumok jellemző vonásaival.

Ezek alapján azt lehet mondani, hogy Szarvaskő összefüggő eruptív tömege valósággal különálló kőzetvidék.

Különösen fontos jellemző vonások: az *aránylagosan nagy bázisosság, a titánsav és a vasoxydok nagy mennyisége, a magnesia viszonylagos kicsiny volta, az alkáliák közt a nátron erős uralkodása*. Az irodalomból példának felhozott ultrabazitoknál a Bükk kőzeteivel szemben felemlítendő az, hogy az előbbieken kovasav és magnesia jóval több van, a vasoxydok és a titánsav mennyisége sokkal kevesebb, a káli szerepe pedig aránylag jóval nagyobb a nátronnal szemben, mint a Bükk kőzeteiben. A CaO értéke, kivéve a pyroxeniteket, mindkét csoportban majdnem azonos.

Feltűnő jelenség az, hogy *ha a fentebbi elemzéseknél a kovasav és titánsav értékeit egymással összeadjuk, ugyancsak ha a FeMg-oxydokat csoportonként összegezzük, akkor a Bükk és az irodalom kőzeteinél nagyon közelálló, vagy legalább is hasonló értékeket nyerünk e vegyületekre nézve*. Hogy a vas részben helyettesíti a magnesiát, továbbá hogy a titánsav fontos szerepet játszik a femicus silicatásványokban, azt a hornblenditekből kiválasztott amphibolkristályok elemzése is bizonyítja. Ezeket az amphibolelemzéseket máshol fogom a közeljövőben tárgyalni.

Az ultrabazitok képződési viszonyait már tárgyaltam alább felsorolt munkáimban (3—5), úgy hogy itt röviden csak azt említem meg, hogy a Bükk kőzeteinek sajátos tulajdonságai az eredeti, eléggé bázisosnak vehető gabbroid magmának tulajdonságaira és ennek sajátos differenciálódására vezethetők vissza. Az eredeti magma, mint a belőle származott összes kőzetek bizonyítják, gazdag lehetett nátronban, vasoxydokban és titánsavban, aránylag szegény kovasavban, magnesiában és káliiban. A magmaticus hasadásnál az alkáliák magukkal vitték az Al-oxydok és a kovasavnak nagy részét, amelyek így a származott aciditokban és mesitokban gyűltek meg. Ezek közül egyesekben a kovasav mennyisége 80%-on felül van, mint egyes leukokrat-schizolithokban, így az Ujhatárvölgy egyes quarzplagioklasitjaiban (pedig nem számítom ide a legszélsőbb tagokat, pl. a földpátquarzit-teléreket). A bázisos alkotórészek pedig magukkal vitték a nehézségi differenciálódásnál a titánsav nagyobb részét, amely a FeMg-oxydokkal együtt a származott

basitokba és ultrabazitokba került. Így pl. egy tilaitban (gabbro-peridotit, Majorláp) több mint 23% a titánsav mennyisége, a kovasav mennyisége pedig, az érces kiválásokat nem is számítva, egyes peridotitokban 23% alá süllyedt. Felemlítem még, hogy míg a hornblenditekben sokszor jelentékeny, egyesekben pedig éppen sok a phosphorsav, addig a pyroxenitekben még nyomokban is csak ritkán mutatható ki.

A differentálódás biztos jelei a Bükk gabbroidális termékeiben mindenütt kimutathatók, sőt külön még ezekben az ultrabazitokban is felismerhetők. A hornblenditekben a nagyobb mennyiségű kovasavval együtt több az Al-oxyd és az alkália, mint a kevesebb kovasavat tartalmazó pyroxenitekben, de legkevesebb van ezekből az alkotórészekből (kovasav, alkália, Al-oxyd) a legbázisosabb tagokban, a peridotitokban. A vas és magnesia mennyisége pedig növekedik a kovasav csökkenésével. Érdekes, hogy a Bükk ultrabazitjainak középértékeiben a CaO mennyisége a kovasav fogyásával együtt csökken. Meg kell azonban jegyezni, hogy ez csak így, nagyban látszik ilyennek, mert ha a Bükk egyes ultrabazitjait külön-külön vizsgáljuk, akkor látjuk, hogy a kovasav fogyása nem irányadó a CaO csökkenésére nézve.

Miután a Bükkhegység ultrabázisos és bázisos közeteire vonatkozó irodalmat legújabb munkáimban már ismertettem, most csak azokat említem, amelyekre itt éppen hivatkozás történt:

1. Dr. W. E. TRÖGER: Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Berlin, 1935.
2. ROSENBUSCH-OSANN: Elemente der Gesteinslehre. Stuttgart, 1923.
3. SZENTPÉTERY ZS.: Szarvaskői amfibololit. Akadémiai Mat. Természettudományi Értesítő. LVII. k. 390—407 l. Budapest, 1938.
4. UGYANAZ: A bükkhegységi gabbroidtömeg közeteinek magmatikus képződése. Akadémiai Mat. Term. tud. Értesítő. XLIX. k. 399—430 l. Budapest, 1938.
5. UGYANAZ: Szarvaskői pyroxenit. Kéziratban.

Ultrabasite aus dem Bükkgebirge.

Von: S. v. SZENTPÉTERY.

Die Ultrabasite des Gebirges sind die Hornblendite, Pyroxenite und Peridotite. Sie stehen mit der Szarvasköer Gabbromasse in einem engem genetischen Zusammenhang. In mineralogischer Hinsicht ist das beständig verändernde quantitative Verhältnis der drei Hauptkomponenten, des Olivins, des Pyroxens und der Hornblende zu einander, selten das Fehlen eines derselben charakteristisch, in chemischer Hinsicht ist aber die verhältnismässig grosse Basizität, die auffallend grosse Menge der Titansäure und der Eisenoxyde, der kleine Wert der Magnesia wichtig: Diese Züge fallen besonders dann auf, wenn wir die Mittelwerte der Analysen dieser Gesteine mit denen der in der Literatur in neuerer Zeit mitgeteilten, als Typen ausgewählten ähnlichen Gesteine vergleichen, wie es oben zu sehen ist.

Szeged, 1938. Junius.

Magy. Kir. Ferenc József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegytani Intézete, Szeged.

Igazgató: DR. KISS ÁRPÁD egyetemi tanár.

A nitration elnyelési szinképeinek változásáról.

Irta: HEGEDÜS ISTVÁN.

Bevezetés.

A nitration elnyelési szinképe híg vizes oldatban két fősávból áll (1), amelyek az oldatban előforduló kationok és anionok hatására különbözőképpen változnak. Különösen az első sáv viselkedését vizsgálták igen alaposan, mert könnyebben felvehető és a változás nagymértékű. Végző eredményre e kísérletek azonban nem vezettek. Egyelőre nem tudjuk biztosan, mi történik az ionnal és így meg kell elégednünk a változások megfigyelésével (2). A Halban vizsgálatai óta megjelent másirányú dolgozatok alapján a szinkép keletkezését és változását új módon

értelmezhetjük. Dolgozatom ez alapon a Halban-féle vizsgálatok kiegészítése, illetve továbbépítése. A nitration komplexképzésével és a komplexképző kationoknak a nitration elnyelési szintképre gyakorolt hatásával foglalkozik.

Eddigi eredmények.

A tisztán minőleges színképelemző vizsgálatokat mellőzhetem, mivel összefoglalásukat az idézett dolgozatok adják. Schaeffer (3a, b, c) szerint a nitration két különböző (selectiv absorbeáló (S) és végabsorbeáló (E)) alakban létezhet. A kettő között folytonos az átmenet. Hogy (S), vagy (E) alakú a színkép, az csak a kationtól, illetve a kapcsolt gyöktől függ. A kevésbé pozitív jellemű fémek (réz, ezüst, thallium, higany) jelenlétében még egy, az előbbiektől különböző, valószínűleg complexionban kötött nitrat gyök is lehetséges. A complex kötődése a nitrogen atomon keresztül történik. Az igen pontos photoelektromos módszer (4) segítségével megállapították, hogy a nitration színképe minden kation jelenlétében specifikusan változik. Nincs tehát két olyan alapszínkép, amelyek különböző arány szerinti összeadásából a különböző színképek leszármaztathatók lennének. Így Schaeffer megállapításai tarthatatlanok. Schaeffer adataiból Hantzsch építette tovább a chemiai elméletet (5).

Hantzsch szerint kationok hatására a nitration hidratburka változik. Salétromsavnál bonyolultabbak a viszonyok, mivel a különböző hidratok mellett az esterhez hasonló pseudo-sav és a nitronium kation jelenlétével is számolnunk kell (6). A nitration hidratatio foka és elnyelési színképe közötti összefüggésről Hantzsch haláláig folyt a vita, de a kérdést nem sikerült végleg eldönteni. A nitronium kation és a részleges dissociatio szerepét a színkép változtatásában Halban és Seiler (7) elvetik, mert részben a saját adataikból, részben Klemenec és Nagel (8) gőznyomás méréseiből sikerült megállapítaniok, hogy a nem dissociált rész legfeljebb 0,1% lehet.

A legpontosabb vizsgálatokat Halban és munkatársai (2, 9) végezték. Az észlelt jelenségek értelmezésénél felteszik, hogy a színkép változását gyengébben, vagy erősebben absorbeáló részecskék megjelenése okozza. Mint ható okot megemlítik az oldószer hatását, a Fajans szerinti iondeforatiót (10) és a dis-

sociatiós egyensúly eltolódását. Szerintük legvalószínűbb, hogy az önálló ionokból ionmolekulák (11), laza associatiós termékek képződnek. A kötés ezekben szerintük heteropoláris, de nem tartják kizártnak a homeopoláris kapcsolású komplexképződést sem (2). Halban vizsgálatai után kiderült, hogy a Bjerrum féle ionassociatiók nem okoznak nagymértékű színeképváltozást (12a, 13). Másrészt a chemiai solvatburoknak oldószer okozta (14) változásakor az elnyelési sávok igen erősen eltolódhatnak (15).

Felmerülő kérdések.

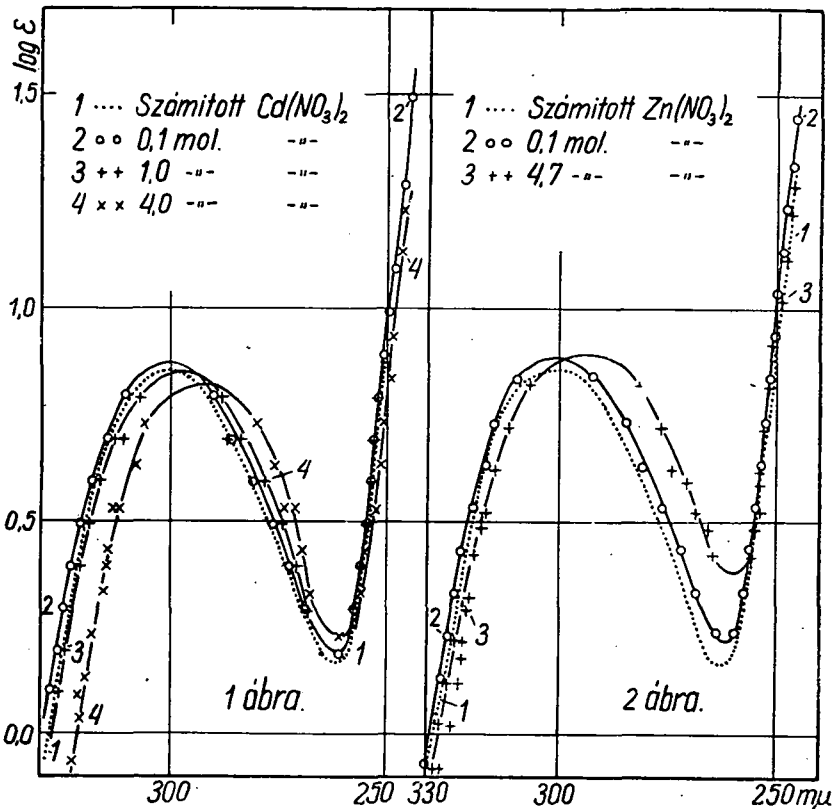
A Halban által használt fényelektromos módszer körülbelül tízszer pontosabb eredményeket ad, mint az általunk alkalmazott eljárás mód. A nitration elnyelési színepe azonban olyan nagy mértékben változik, hogy így is kielégítő eredményeket kaphatunk.

Ha csak a színepelemző módszert használjuk, úgy vagy a nitration, vagy a komplexképző kation elnyelési színepeének a kísérleti körülményekkel való változásából vonhatunk következtetéseket. A nitrationnak a komplexképző kation hatására végbemenő színeképváltozását legjobban egy olyan fém nitratjának vizes oldatában vizsgálhatjuk, amelyik 350 és 250 $m\mu$ között nem absorbeal. Az irodalmi adatok, másrészt a saját méréseim (16) szerint alkalmas kationok az ezüst (17), cadmium, zink (18), cobalt és nickel (19), mert ezek színepeében az említett területen $\log \epsilon$ értéke általában nulla alatt marad. Az ólom és rézion elektronaffinitási sávja (20) beljebb van ugyan, de a nitration színepeének maximumánál ezek is csak $\log \epsilon = 0$ alatt absorbealnak (21). A kation és anion relativ concentratiojának változtatására azonban nincs lehetőség, mert bármilyen más iont vive az oldatba, a fellépő változás több ionhatás eredője lesz.

A kation színepeéből a következő meggondolás alapján következtethetünk a nitration viselkedésére: Halban szerint a nitrationnak a 300 $m\mu$ körüli sávja azért változik, mert elektronpályáit a kation erőtere deformálja. A kölcsönhatás elve alapján ekkor azonban a kation elektronpályáinak is deformálnok kell. Ha a kation és a nitration sávjai más helyen fekszenek, úgy a két ion kölcsönös deformatioja egymástól külön-



választva észlelhető. Ezt közelítőleg elérhetjük, ha az említett feltételeknek megfelelő színes ionok színképének változását vizsgáljuk nitracion jelenlétében. Az eredmények kiértékelését azonban megnehezíti az a körülmény, hogy 350—200 $m\mu$ között úgy a kation, mint a nitracion absorbeal. Amint később látni fogjuk, a kation 300—700 $m\mu$ és 200 $m\mu$ körüli sávjai különböző mó-

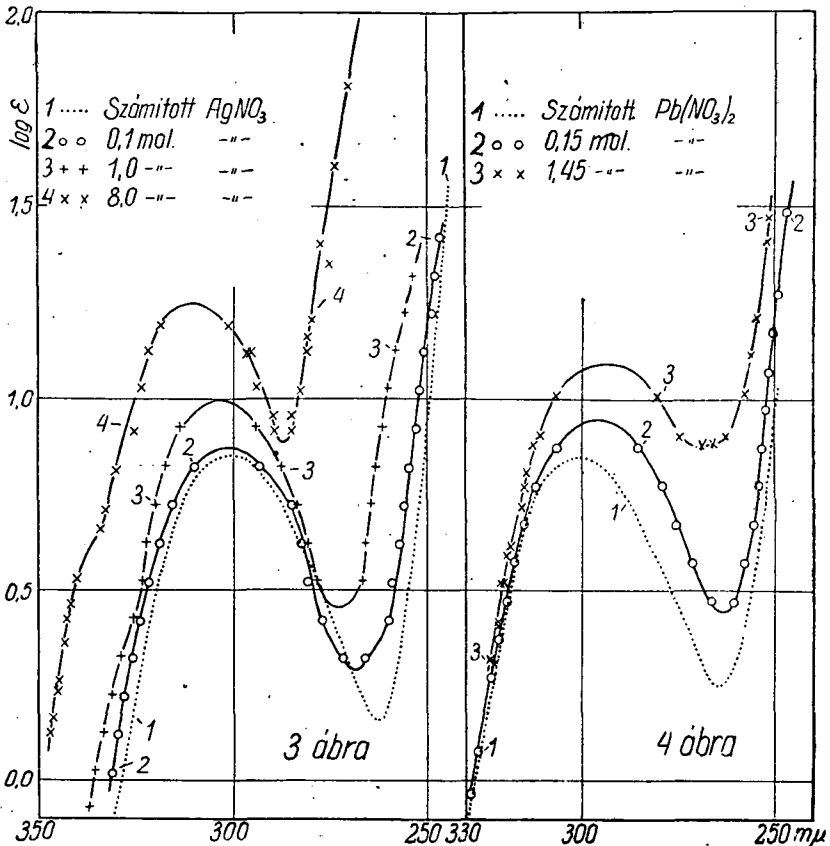


dön keletkeznek, ennek megfelelően a két színkép rész ugyanazon külső hatással szemben különböző módon viselkedhetik (22). Ha csak az egyik viselkedését nézzük, nem kaphatunk biztos képet a jelenségről (12b). Az elnyelési görbék analysise sem vezet célhoz, mert 350—200 $m\mu$ között a kation és anion sávjainak egyidejű változásával állunk szemben. Viszont 400—700 $m\mu$ között, mivel a nitracion fényelnyelése elhanyagolható, nem kell a görbét analysálnunk. A sávok egyértelműen a kationhoz, vagy a képződött complexhez rendelhetők.

Vizsgálati módszer.

A kísérleti eljárásmodot illetően az előző dolgozatokra utalok (23). A moláris extinciócoefficiens (ϵ) értékét egy adott hullámhossz (λ) mellett a Beer—Lambert törvény adja meg:

$$E = 1/d \cdot \log J_0/J = \epsilon c \quad \dots \quad (1)$$



ahol (J_0) az elnyelő közegbe belépő, (J) a kilépő fénysugár intenzitása, (d) a réteg vastagság cm-ben, (c) a koncentráció gram mol pro liter egységben. A használt anyagok Merck, Kahlbaum—Schering, illetve Schuchardt féle p. a., vagy puriss. készítmények voltak, amelyek tisztaságát ellenőriztem és az eredménynek megfelelően azokat vagy közvetlenül, vagy megfelelő módon tisztítva használtam. Az oldatok koncentrációját a szokásos térfogatos, illetve súlyelemző módszerekkel határoztam meg.

A látható színek területén König—Martens spectralphotometerrel, az infravörösben és ultrabolyában photographicus módszerrel dolgoztam. A König—Martens féle mérések pontossága 5%, a photographicus módszeré Scheibe féle cüvetták esetén 1%, míg a mikroüvetták használatakor a rétegvastagság bizonytalansága miatt 5—8%. Ezért a 0,1 mm-es mikroüvettá vastagságát önkényesen jónak véve a vékonyabb cüvettával kapott görberészt önmagával párhuzamosan eltoltam az alapul vett görberésszel való egybeesésig (24). Az infravörös felvételeket egy Zeiss féle fényelektromos regisztráló photometerrel regisztráltam ki. A kapott görbéket $\log \epsilon - \lambda \text{ m}\mu$ koordinata rendszerben ábrázoltam. Az 1.—7. sz. ábra görbéinek kiszámításakor a nitration molaris concentratioját helyettesítettem az 1. sz. egyenletbe. A kathionok elnyelési görbéinek kiszámításakor viszont a kathion molaris concentratioját használtam. Az ideális elnyelési görbéket az illető kathion perchloratjának és a híg alkalinitrat oldatnak színekéből az

$$E = \epsilon_1 n_1 c + \epsilon_2 n_2 c \dots \dots \dots (2)$$

egyenlet alapján kellene számítanom (20), ahol (ϵ_1) a kathion, (ϵ_2) az anion molaris elnyelési coefficientense, (c) az oldott só molaris concentratioja, (n_1), illetve (n_2) a kathionok, illetve az anionok száma, amelyre egy molekula dissocial. Mivel az oldatok fényelnyelését az 1. sz. egyenlet alapján úgy számítottam ki, hogy (c) helyébe a nitration molaris concentratioját helyettesítettem be, azért a megfelelő ideális elnyelési görbéket az

$$\epsilon_{sz} = E_{sz}/cn_2 = \epsilon_1 n_1/n_2 + \epsilon_2 \dots \dots \dots (3)$$

egyenletből számítottam ki.

Kísérleti adatok:

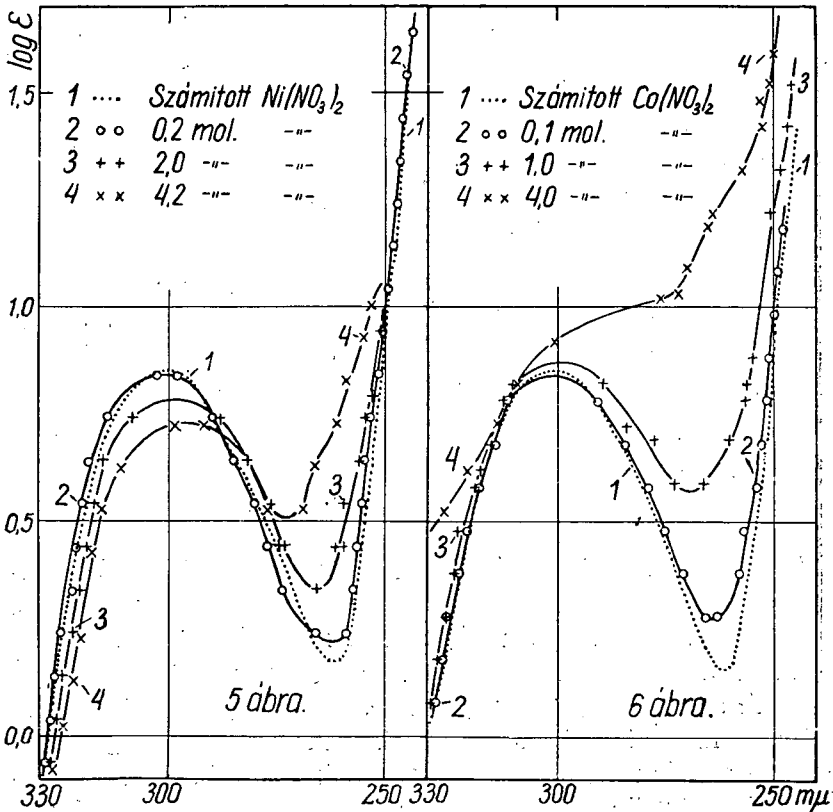
A cadmiumnitrat oldatot töményítve az elnyelési görbe az ibolya felé tolódik és ϵ értékei csökkennek (1. sz. ábra, 2, 3, 4 sz. görbe).

A zinknitratnál az oldat töményítésekor igen kicsi a változás. A görbe az ibolya felé tolódik el ϵ értékének lényeges változása nélkül (2 sz. ábra 2, 3 sz. görbe).

Az ezüstion hatására a nitration elnyelési görbéje emelkedik és a hosszabb hullámok felé tolódik el (3 sz. ábra 2, 3, 4 sz. görbe). A közölt görbék szerint Winther, Baggsgaard—

Rasmussen és Schreiner megállapításával szemben (25), viszont Schaeffer nézetével egyezően (3b) az ezüstnitrát oldatokra a Beer féle törvény nem érvényes.

Az ólomion igen erősen hat a nitration színeképre. Már a 0,15 mol. oldat színeképe (4 sz. ábra 2 sz. görbe) is erősen eltér az ideális görbétől (4 sz. ábra 1 sz. görbe). Még nagyobb az el-

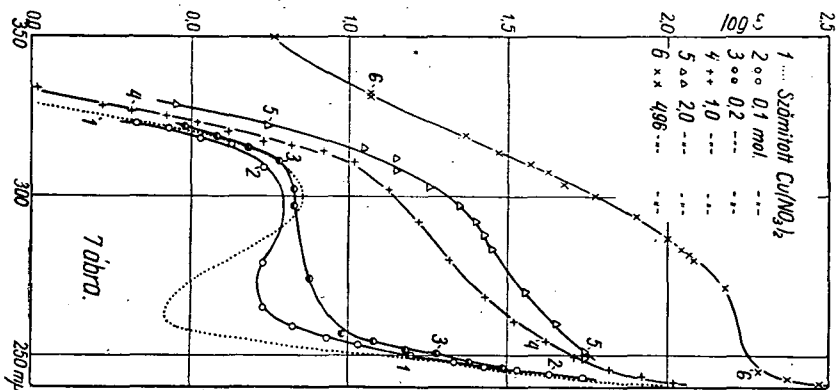


térés (emelkedés és eltolódás az ibolya felé) a telített (1,45 mol.) oldatnál (4 sz. ábra 3 sz. görbe).

A 0,1 mol. cobaltnitrát oldat a maximum környékén az alkalinitratok színeképet mutatja, a minimum azonban elmosódik (6 sz. ábra 2 sz. görbe). Töményebb (1,0 és 4,0 mol.) oldatoknál a kapott görbe annyira eltér az idealistól, hogy 260 μ körül egy új sáv beolvadását kell feltételeznünk (6 sz. ábra 3, 4 sz. görbe). Hasonló jelenséget Schaeffer is észlelt (3b).

Nickelion jelenlétében a minimum szintén elmosódik és amint a cobaltnál, itt is új sáv képződését tételezhetjük fel (5 sz. ábra 4 sz. görbe). A maximum környékén a nickel és cobaltion hatása különböző, mert a cobaltion jelenlétében az (ϵ) értéke nő, nickelion jelenlétében pedig kisebb lesz (5 sz. ábra 3, 4 sz. görbe).

A legnagyobb változást a rézion okozza. A nitration éles maximumát sémleges oldatban nem is lehet pontosan meghatározni. 0,2 mol. concentrationál már alig észlelhető (7 sz. ábra 3 sz. görbe). Az oldatot hígítva fokozatosan élesebb lesz ugyan (7 sz. ábra 2 sz. görbe), de 0,1 mol. kisebb concentrationban már



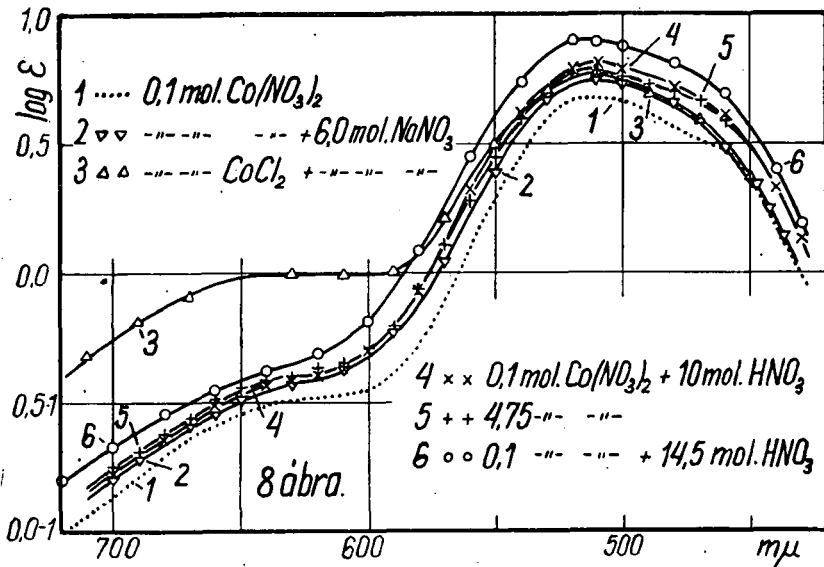
a hydrolysis zavarja a színeképet. A concentratio növelésével különösen 270 m μ körül változik a színekép (7 sz. ábra 4, 5 sz. görbe). A telített (kb. 5 mol.) oldat színeképében ezen a területen új maximumot találunk (7 sz. ábra 6 sz. görbe).

A színes ionok színeképének változását nitratos közegben Kiss és munkatársai ismételtén vizsgálták (19, 26). Így elsősorban a már meglévő adatokat ellenőriztem, illetve egészítettem ki a nitration saját színeképe által nem zavart ultraibolya területen.

A 0,1 mol. cobaltnitrat görbéje megegyezik a cobaltperchloratéval. A cobaltion elnyelési görbéje nagyobb nitration concentrational emelkedik és a vörös felé tolódik el (8 sz. ábra, 2, 4, 5, 6 sz. görbe). 6 mol. natriumnitratban más a cobaltchlorid és más a cobaltnitrat színeképe (8 sz. ábra 2, 3 sz. görbe). Chlorionok jelenlétében a kb. harmincszor nagyobb nitrat concentratio ellenére is egy, a CoCl_4^{2-} complexre jellemző (27) új

maximum jelenik meg (8 sz. ábra 3 sz. görbe). Csak nitration hatására még tömény salétromsavban sem észlelhető új sáv kialakulása (8 sz. ábra 6 sz. görbe).

A nickelion elnyelési görbéje nitration jelenlétében emelkedik, ezen kívül 450—700 $m\mu$ között a vörös, 450 $m\mu$ -tól jobbra pedig az ibolya felé tolódik el a görbe (9 sz. ábra 3, 4 sz. görbe). Ez a változás a cobaltion színképeinek változásához viszonyítva kis mértékű.



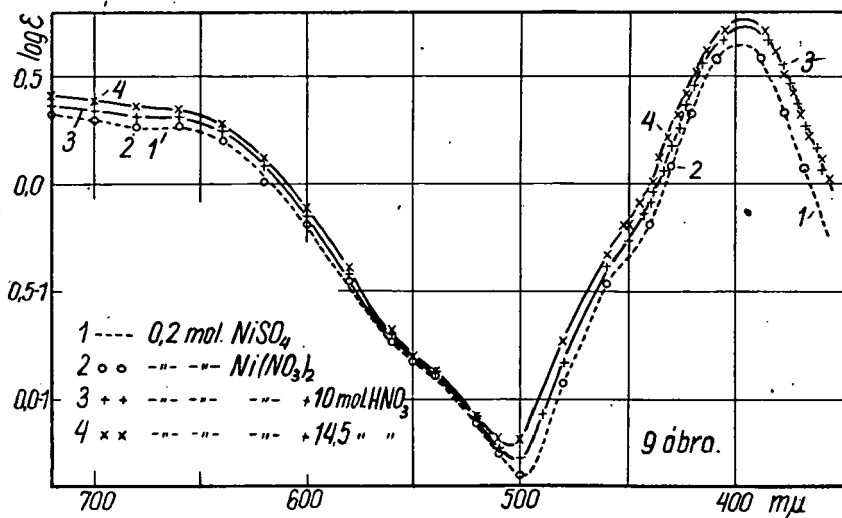
A rézionnál a látható színképterületen éppen a legkevésbé jellemző görberész fekszik. Ezért az alapszínképnél és a 0,1 mol. réznitrat + 10 mol. salétromsav oldat görbéjénél a színkép 700—850 $m\mu$ közötti részét is felvettem. Az infravörösben lévő sáv emelkedik és a hosszabb hullámok felé tolódik el (10 sz. ábra 1, 3 sz. görbe). A chlorionok különleges hatása itt is megvan. Az eltérés különösen a vörösben látható jól (10 sz. ábra 5, 6 sz. görbe).

A chrominitratnál csak tájékozódó méréseket végeztem. Az alapul vett görbét Bjerrum (28) és Krausz (29) adataiból állítottam össze. Növekvő nitration koncentracióval a görbe itt is emelkedik, de a láthatóban lévő maximum helyzete a kísérleti hibák határán belül ugyanaz marad (11 sz. ábra 2—5 sz. görbe). A 408 $m\mu$ -nál lévő második maximum a chrominitrat oldat töm-

nyítéskor az ibolya felé tolódik (11 sz. ábra 3, 4 sz. görbe), míg fölös salétromsav jelenlétében a maximum helyzete alig változik, de ϵ értéke a maximum környékén kisebb lesz (11 sz. ábra 5 sz. görbe).

Az elnyelési színeképzés keletkezése.

A nitration két elnyelési sávja közül a $301 \text{ m}\mu$ -nál lévő inkább kationok, a $193,6 \text{ m}\mu$ -nál fekvő inkább anionok hatására változik (1). Így valószínű, hogy a két sáv keletkezése el-

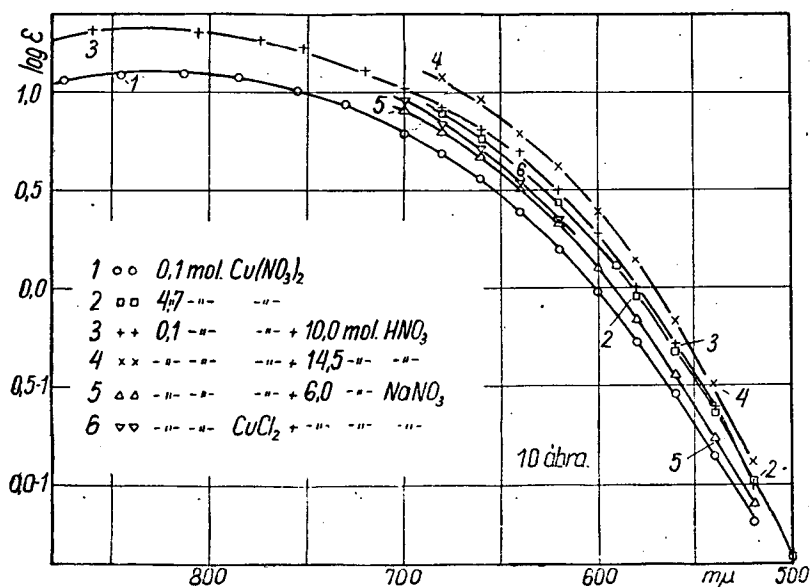


térő. Kísérletileg igazolt, hogy a rövidebb hullámú sáv elektronaffinitási színekép (1,30). Scheibe a $301 \text{ m}\mu$ -nál lévő sávot egy kb. 0,5% mennyiségben jelenlévő tautomer nitrationnak tulajdonítja. De lehetségesnek tartja, hogy az belső elektronátmenettől származik (1). Mások szerint fényelnyeléskor a nitration nitrítre és oxygenre hasad (31). A $350\text{--}270 \text{ m}\mu$ közötti színekép terület energiája ugyanis megfelel a



folyamat reactionhőjének (32). Tehát a $301 \text{ m}\mu$ -nál lévő sáv photodissociációs folyamatból is eredhet (33). Az utóbbi képződésmód ellen szólna az a kísérleti tény, hogy alacsony hőmérsékleten a sávnak finom szerkezete van (34). Ez csak akkor érthető, ha valamilyen belső elektronátmenettől származik. Iga-

zoltnak vehető tehát Kortüm feltételezése, amely szerint az első sáv belső elektronátmenet, a második pedig egy külső elektron letépése miatt jön létre (35). Az említett photodissociációt ez esetben praedissociatiora kell visszavezetnünk (36). A folyamat mechanizmusa még nem tisztázható, mert nem rendelkezünk a szükséges anyagszerkezeti ismeretekkel. Bizonytalan a tömény salétromsav és a szerves nitrátok színeképek keletkezés-módja is.

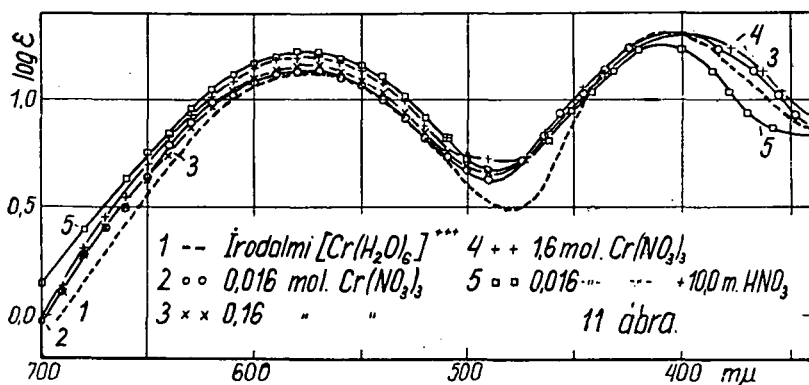


A színes kation láthatóan lévő színeképét (800—300 $m\mu$ között) coordinative telített aquocomplexéhez rendeljük (20). A sávokat okozhatja a központi kation elektronjainak ugrása is (37). Azonban valószínűbb, hogy a coordinative kötő elektronok vesznek részt a fényelnyelés folyamatában (12b). Ha az elektron-ugrással a complex rezgési energiája is combinalódik, egy sáv-rendszert kapunk. Ha az oldószer dipolus, a sávok egybeolvadnak és az eredő egyetlen széles sáv lesz. A sáv összetettségét csak az mutatja, hogy alakja nem felel meg a Maxwell féle megoszlási törvénynek. A 200 $m\mu$ körüli felszálló ág a kation elektronaffinitási sávja (20). Minél erősebb kötésű az aquocomplex, azaz minél stabilisabb a kötő elektronok elrendeződése, annál kevésbé deformálható a színekép. Ezért érthető, hogy a

nickel hexaquocomplex színe alig változik akkor, mikor a cobalt hexaquocomplexé már erősen deformálódott.

Complexképzésnél a színek ugrásszerűen változik (14), az aquocomplex sávjai eltűnnek és esetleg új sávok jelennek meg. Az elektronaffinitási sáv helyzete szintén lényegesen változik (21). Az ionnak belső elektronátmenettől származó sávja azonban megmaradhat a complexben is, ha nem a fényelnyelés folyamatában résztvevő elektronok használtattak fel a koordinatív kötéshez (38).

Ha a concentratio változtatásával a dissociált ion és egy határozott összetételű complex között tolódik el az egyensúly,



a kapott elnyelési görbék egy pontban metszik egymást (39). Ha a complexképződés nem egyirányú, vagy ha az oldat töményítésével az alapszínek is folytonosan deformálódnak, állandó metszéspont nincs.

Az elnyelési színek változásának okairól.

A complexképző kationok ép olyan specificusan hatnak, mint a Halban által vizsgált alkali és alkaliföldfém ionok. Az észlelt változásokat két csoportba oszthatjuk:

1. A nitration görbéje deformálódik és eltolódik, de új maximum nem alakul ki (ezüst, ólom, cadmium és zinknitrat).

2. A görbe eltolódik és deformálódik, ezen kívül új maximum jelenik meg (réz, cobalt és nickelnitrat).

Az új sávok eredete bizonytalan. Származhatnak a deformált nitrattól, illetőleg kationtól, vagy ezeknek valamilyen associációs termékétől (18). De nincs kizárva az sem, hogy a

nitration fény hatására elbomlik és a bomlási termékek színképe zavar. A bomlás a nehézfém nitrátok tömény oldatánál nagy fokú. A 2 mol. töményebb oldatoknál minden esetben gázfejlődést észleltem a felvétel alatt. A szintelen kationok nitrátjánál állandóan friss oldat betöltésével a gázfejlődés kikerülhető volt, a réz- és cobaltnitrat bomlását azonban így sem sikerült megelőzőm. Halban a réz- és nickelion hatását kisebbnek találta (9). Ennek oka valószínűleg az, hogy nagy fölöslegben sulfation volt jelen.

Az eltolódás irányát és nagyságát figyelembe véve a változás mindkét csoportnál a felírt sorrendben csökken (1 sz. táblázat). A csoporton belül ugyanilyen irányban csökken a Goldschmidt (40) által számított ionsugár és ezzel párhuzamosan változik az ion hidratatíójának foka is (41). A kation hidratatíó foka és a nitration színképének változása közötti összefüggésre már Hantzsch (5) rámutat. A most közölt kísérleti adatok azt bizonyítják, hogy nemcsak a megkötött vízmolekulák száma, hanem a megkötődés módja is fontos. A két csoport kationjainak elektronelrendeződését a 2. sz. táblázat adja. A 2. sz. táblázat szerint az első csoport kationjaiban lezárt elektronpályák és így csak kiegyenlített spinnü elektronok vannak (42). Az ionok mindegyike diamágneses (43). A második csoport kationjai és aquocomplexeik paramágnesesek (44). A coordinative kötött vízmolekulák állapota valószínűleg más paramágneses, mint diamágneses ionban. Feltűnő, hogy új elnyelési sáv kialakulását csak a paramágneses aquocomplexet képző kationok nitrátjainak oldatában sikerült megállapítani.

A deformálható kationok jelenlétében észlelt színképváltozás még nem dönti el azt, hogy stöchiometriailag megadható complex keletkezett-e vagy nem. A sáv megmaradása, a színkép keletkezésére vonatkozó meggondolás alapján nem zárja ki a complexképződést. Viszont az új sáv kialakulása sem döntő bizonyíték, mert az új sávok helyzete közel egyezik azzal a sávval, amit Halban a tömény salétromsavnak nem complex vegyülettől származó színképében észlelt. Az esetleges nitrato-complex kötésének erősségére és minőségére a kationok saját színképe és az egyéb physikochemiai módszerekkel elért eredmények adnak felvilágosítást. A vizsgált kationok színképe nitration hatására nem változik lényegesen. Az aquocomplex sáv-

1. sz. táblázat.

	C	$\lambda m\mu$	$\Delta\lambda\%$	ε	$\Delta\varepsilon\%$
KNO ₃	0,1 mol.	301	—	7,25	—
Zn(NO ₃) ₂	0,1 "	301	—	7,42	+ 2,35
"	4,7 "	294	- 2,32	7,76	+ 7,04
Cd(NO ₃) ₂	0,1 "	301	—	7,25	—
"	1,0 "	297,5	- 1,16	7,08	- 2,35
"	4,0 "	294,8	- 2,06	6,31	- 12,9
Pb(NO ₃) ₂	0,15 "	295	- 1,99	8,32	+ 14,8
"	1,45 "	292,2	- 2,92	11,8	+ 62,8
AgNO ₃	0,1 "	301,5	+ 0,16	7,50	+ 3,45
"	1,0 "	303	+ 0,66	9,77	+ 34,8
"	8,0 "	309	+ 2,67	17,8	+ 146
Ni(NO ₃) ₂	0,2 "	301	—	7,25	—
"	2,0 "	298	- 1,0	6,46	- 10,9
"	4,0 "	295,5	- 1,83	5,43	- 25,2
Co(NO ₃) ₂	0,1 "	301	—	7,25	—
"	1,0 "	299	- 0,8	7,59	+ 5,0
"	4,0 "	bizonytalan, nagyobb, mint a nickelnél			
Cu(NO ₃) ₂	0,1 "	bizonytalan, sokkal nagyobb, mint a cobaltnál			
"	0,2 "				
"	1,0 "				
"	2,0 "				
"	4,95 "				

Alapállapot gyanánt az 0,1 mol. kaliumnitrát elnyelési görbáját választottam. A + jel vörös felé való eltolódást, illetve növekedést, a — jel ibolya felé való eltolódást, illetve csökkenést jelent.

2. sz. táblázat.

1. csoport :

	K			L			M				N				O			Q	
	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	s	p	d	s	p	
Zn ^{..}	2	2	6	2	6	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Ag ^{..}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	—	—	—	—	—	—	—		
Cd ^{..}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	—	—	—	—	—	—	—	—		
Pb ^{..}	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	—	—	—		

2. csoport :

	K		L		M	
	s	s	p	s	p	d
Co ^{..}	2	2	6	2	6	7
Ni ^{..}	2	2	6	2	6	8
Cu ^{..}	2	2	6	2	6	9

jai emelkednek és a vörös felé tolódnak el, de mindvégig megmaradnak. Egy sáv emelkedését rendszerint az okozza, hogy a gerjesztett molekulák vagy ionok száma, illetőleg az elektronátmenetek valószínűsége változik. Ha a gerjesztett állapot potenciálgörbéi a kötés külső erőterek okozta fellazulása folytán laposabbak, mint az alapállapoté, úgy az elnyelési görbe az emelkedéssel egyidejűleg a vörös felé is eltolódik. A nitration fellazítja a vízmolekulák kötését, de az alkalmazott legmagasabb concentrationál sem képes azokat kiszorítani a coordinatio övből. Ezt az aquocomplex sávjainak megmaradásán kívül az is bizonyítja, hogy a nitration hatása egyezik a hőmérséklet hatásával (19). Emellett szól az is, hogy a réz- és cobaltchlorid tömény nitrát oldatban a chlorocomplexekre jellemző sávot adja. Végül, hogy a nitration saját színképénél egyetlen vizsgált kation jelenlétében sincs állandó metszéspont.

Egyéb physicochemiai módszerekkel is hasonló eredményre jutunk. Brintzinger (41) szerint 2 mol. natriumnitrát oldatban a bevitt kationok aquocomplexeinek ionsúlyát kapjuk. A Raman színkép vizsgálatok tanulsága szerint a nitrátok még tömény oldatban is teljesen dissocialtak (45). A komplexképző kationok nitrátjainak belső súrlódási görbéi hasonlóak a nem komplexképzőknek ismert perchlorátok görbéihez (46).

Ha a nitration nem lép be a kation coordinatio övébe, úgy a színkép változását kétöves komplexek, vagy ionrajok képződésével, illetőleg egyéb hatásokkal értelmezhetjük.

A kétöves komplexek létezését Brintzinger és iskolája (47) állapítja meg egyúttal kimutatva, hogy a nitration nem képez kétöves komplexeket (48). Így ez a magyarázási lehetőség el-esik.

Ionrajok (49) elektrolytek közepesen és egészen tömény oldatában mindég keletkeznek (50). A színkép ilyenkor a Coulomb erők következtében változik. Ezen erők hatása csökkenő concentratioval csökken és így híg oldatban egy határgörbét kapunk. Kaliumnitrátnál Suhrmann és Huppert (51) szerint az ϵ -c görbének $c = 0,0025$ mol. körül minimuma van. Ebből azt következtetik, hogy a nitration színképét az ionassociatio mellett a solvatio és a pontosabban meg nem adható elektromos távolhatások is változtatják.

Az oldószer hatására a víz infravörös színképe ad felvilá-

gosítást. Ez nitrátok hatására nagy mértékben változik (52, 53). Magas nitrát koncentracióknál ugyanolyan görbét kapunk, mint a tiszta víz hőmérsékletének emelésénél. Vagyis a nitration hatása nemcsak a színes kationoknál, hanem a víznél is egyezik a hőmérséklet hatásával. A víz infravörös színe a víz quasikristályos szerkezetének (54) és a depolimerisatio fokának (52) megváltozása miatt változik. A víznek szintén kell hatni a nitrationra, de a közvetlen hatás mibenlétét még nem ismerjük. Bizonyos mérésekből (55) arra következtethetnénk, hogy a nitration színe, Hantzsch nézetével ellentétben nem a hidratburok szerkezetének a változása, hanem az oldószer polarisalo és deformato hatása miatt változik meg.

Az elektromos távolhatás feltételezését kívánják meg a nagyon híg vizes oldatok törésmutatójának vizsgálatánál elért eredmények. A víz törésmutatója Fajans és munkatársai (56) szerint akkor is csökken még, amikor az oldat vezetőképessége már állandó, tehát az ideális híg oldatok területén. Az elektromos távolhatás mibenlétére éppen ez alapon tudunk következtetni. A moltörésmutató ugyanis mértéke az atom és elektronpolarisatio összegének (57). Ez viszont a dielektromos állandóval függ össze (58). Különböző dielektrikumban a rezgő elektron kötésének erőssége és a csillapítás mértéke is más, de más az iondeformatio nagysága is (59). Azoknál az ionoknál, amelyek kis sugarúak és nem permanens dipolok, a víz szerkezeti változása kicsi. A bekövetkező optikai változást elfedi a víz, vagy a kation erőtere miatt létrejött iondeformatio optikai hatása. A permanens dipoloknál (nitration), vagy az erősen polarizálható ionoknál (Scheibe által vizsgált jodion) a víz szerkezeti változása olyan nagyfokú lehet, hogy a deformato oldószer hatását, mint látszólagos elektromos távolhatást, még nagy hígítás mellett is észlelhetjük.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ bei verschiedenen Konzentrationen zwischen 200 und 700 $\text{m}\mu$ bei Zimmertemperatur aufgenommen. Weiterhin wurden die Absorptionskurven der Kobalto-, Nickelo-, Cupri- und Chromionen bei

aequivalenter Nitrationskonzentration, bzw. beim Überschusse derselben unter gleichen Versuchsbedingungen aufgenommen.

Die Bande bei $300\text{ m}\mu$ des Nitrations kann einem inneren Elektronenübergange zugeschrieben werden. Die Bande bei $194\text{ m}\mu$ wird durch Abreißen des Valenzelektrons verursacht (Elektronenaffinitätsspektrum).

Die in verdünnten wässrigen Lösungen beobachtete, willkürlich als Bezugsspektrum gewählte Extinktionskurve ist ein, durch die Kraftfelder der Wassermoleküle unbekannter Weise deformiertes Absorptionsspektrum des Nitrations.

Die bei Gegenwart von verschiedenen Kationen und Anionen beobachteten Änderungen des Bezugsspektrums sind als Gesamteffekt verschiedenen Faktoren zu betrachten. Diese Wirkungen können einstweilen kaum auseinandergelöst werden.

Das Nitration bildet auch in konzentrierten Salzlösungen mit den anwesenden Kationen keine stöchiometrisch angebbaren Komplexe; das Zustandekommen derselben kann wenigstens optisch nicht sicher erfasst werden.

Bei der Änderung der Extinktionskurve des Nitrations werden die Dimensionen, Ladungsverteilung und die magnetischen Eigenschaften der Kationen, die Struktur und die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und die Temperatur eine Rolle spielen.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dolgozatomat a m. kir. Ferenc József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem. Ezúton is hálás köszönetet mondok az Intézet Igazgatójának, dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy egyrészt állandó szíves útbaigazításával, másrészt a kísérleti anyagok és eszközök rendelkezésemre bocsátásával munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Szeged, 1938 aug. hó.

Irodalom.

1. G. Scheibe: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 59. (1926) 1321.
2. H. v. Halban és J. Eisenbrand: Z. phys. Chem. 146. (1930) 294.
3. K. Schaeffer: a) Z. wiss. Phot. 8. (1910) 232, 257; b) Z. wiss. Phot.

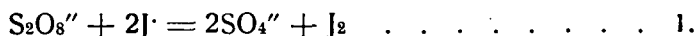
17. (1918) 193; c) *Z. anorg. allg. Chem.* 97. (1916) 285, 98. (1916) 70, *Z. Elektrochem.* 21. (1915) 181.
4. *H. v. Halban* és *L. Ebert*: *Z. phys. Chem.* 112. (1924) 321.
5. *A. Hantzsch*: *Z. phys. Chem.* 149. (1930) 161.
6. *A. Hantzsch*: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 58. (1925) 941.
7. *H. v. Halban* és *M. Seiler*: *Z. phys. Chem.* (A) 181. (1937) 70.
8. *A. Klemenec* és *A. Nagel*: *Z. anorg. allg. Chem.* 155. (1926) 257.
9. *H. v. Halban*: *Z. Elektrochem.* 34. (1928) 489; *H. v. Halban* és *J. Eisenbrand*: *Z. phys. Chem.* 132. (1928) 401, 433.
10. *K. Fajans*: *Naturwiss.* 11. (1923) 165.
11. *H. Sponer*: *Z. Elektrochem.* 34. (1928) 438.
12. *G. Kortüm*: *Das optische Verhalten gelöster Elektrolyte*; *Samml. chem. chem. techn. Vorträge, Neue Folge Heft 26.* F. Enke, Stuttgart (1936) és *pedig*: 12a: 70—74; 12b: 64; 12c: 33.
13. *G. Kortüm*: *Z. phys. Chem.* (B) 34. (1936) 255.
14. *Kiss Á.*: *Magy. Chem. Foly.* 42. (1936) 185.
15. *G. Kortüm*: *Z. phys. Chem.* (B) 30. (1935) 317; 31. (1935) 137; 33. (1936) 1; 33. (1936) 243; 34. (1936) 255; 38. (1937) 1; 40. (1938) 431.
16. *Hegedüs I.*: *Egyetemi pályamunka* (1937) Szeged.
17. *F. Volbert*: *Z. phys. Chem.* 149. (1930) 383.
18. *M. Doehlemann* és *H. Fromherz*: *Z. phys. Chem.* 171. (1934) 353.
19. *Gyulai L.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 5. (1937) 210.
20. *Kiss Á.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 6. (1937) 101.
21. *H. Fromherz* és *K. H. Lih*: *Z. phys. Chem.* 153. (1932) 321.
22. *J. Franck*: *Z. phys. Chem.* 120. (1926) 144.
23. *Kiss Á.* és *Gerendás M.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4. (1935) 272 5. (1937) 153.
24. *H. Fromherz*: *Z. phys. Chem.* (B) 3. (1929) 1.
25. *Chr. Winther*, *B. Rasmussen* és *K. Schreiner*: *Z. wiss. Phot.* 22. (1922) 33.
26. *Gerendás M.*: *Bölcsészdoctori értekezés*, Szeged (1934); *Boer P.*: *Bölcsészdoctori értekezés*, Szeged (1934); *Kiss Á.* és *Gerendás M.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4. (1934) 124; *Katona E.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4. (1934) 215; *Kiss Á.*: *Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis* 4. (1935) 259.
27. *Kiss Á.* és *Gerendás M.*: *Z. phys. Chem.* (A) 180. (1937) 117.
28. *N. Bjerrum*: *Z. anorg. allg. Chem.* 64. (1909) 140.
29. *Krausz M.*: *Bölcsészdoctori értekezés*, Pécs (1938).
30. *G. Rodloff*: *Z. Physik* 91. (1934) 511.
31. *E. Warburg*: *Z. Elektrochem.* 25. (1919) 334; *D. S. Willars*: *Journ. Amer. Chem. Soc.* 49. (1927) 326; *R. Cultrera*: *Gaz. Chim. Ital.* 66. (1936) 440.
32. *K. S. Krishnan* és *A. C. Guha*: *Current Sci.* 2. (1934) 476; *Chem. Abstr.* 28. (1934) 6370.
33. *K. S. Krishnan* és *A. C. Guha*: *Proc. Indian. Acad. Soc.* (A) 1. (1934) 242, *Chem. Abstr.* 29. (1935) 1326.
34. *H. Schaumann*: *Z. Physik* (B) 76. (1932) 106.

35. G. Kortüm: Z. phys. Chem. (B) 33. (1936) 243.
36. K. F. Bonhoeffer. és P. Harteck: Grundlagen der Photochemie, Th. Steinkopff, Dresden u. Leipzig (1933) 66—79.
37. D. M. Bose és S. Datta: Z. Physik (B) 80. (1933) 376.
38. Kiss Á. és Czeglédy D.: Z. anorg. allg. Chem. 235. (1938) 407.
39. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie, Akad. Verl. Ges. Leipzig (1927) 185.
40. V. M. Goldschmidt: Ber. Deutsch. Chem. Ges. 60. (1927) 1263; L. Pauling: Journ. Amer. Chem. Soc. 49. (1927) 765.
41. H. Brintzinger és Ch. Ratanarat: Z. anorg. allg. Chem. 222. (1935) 113.
42. K. Jellinek: Lehrb. Phys. Chem., F. Enke, Stuttgart 5. (1937) 686, 744.
43. Landolt—Börnstein—Roth: Phys. Chem. Tab. V. Aufl., J. Springer, Berlin (1936) III. Eg. Bd. 3. Teil 2180.
44. P. Ray: Z. anorg. allg. Chem. 174. (1928) 189.
45. Z. Ollano és G. Frongia: Nuovo Cimento 10. (1933) 306; I. R. Rao: Proc. Roy. Soc. (London) (A) 144. (1934) 159; J. Goubeau: Z. phys. Chem. (B) 36. (1937) 45.
46. Kiss Á., Winkler M. és Trebitsch R.: Z. anorg. allg. Chem. Sajtó alatt.
47. H. Brintzinger és H. Osswald: Z. anorg. allg. Chem. 223. (1935) 253.
48. H. Brintzinger és H. Osswald: Z. anorg. allg. Chem. 225. (1935) 312.
49. H. Diamond és H. Fromherz: Z. phys. Chem. (B) 9. (1930) 289.
50. H. Falkenhagen: Elektrolyte, S. Hirzel, Leipzig (1932) 257.
51. R. Suhrmann és P. Huppert: Z. phys. Chem. 116. (1925) 319.
52. R. Suhrmann és F. Breyer: Z. phys. Chem. (B) 20. (1933) 17.
53. R. J. Collins: Phys. Rev. (2) 26. (1925) 771; E. Ganz: Z. phys. Chem. (B) 33. (1936) 163.
54. G. Kortüm: Z. phys. Chem. (B) 38. (1937) 1.
55. W. Manchot, M. Jahrstorfer és H. Zepter: Z. anorg. allg. Chem. 141. (1924) 45.
56. A. Kruis: Z. phys. Chem. (B) 34. (1936) 82.
57. R. Kremann és M. Pestemer: Zusammenhänge zwischen phys. Eigenschaften und chem. Konstitution, Wissenschaftliche Forschungsberichte, Naturwiss. Reihe Bd. 41. Th. Steinkopff, Dresden und Leipzig (1937) 52—53.
58. O. Fuchs és K. L. Wolf: Dielektrische Polarisation, A. Eucken és K. L. Wolf: Hand und Jahrb. der Chem. Phys. 6/1. Akad. Verl. Ges. Leipzig (1935) 239.
59. G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur, Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge, Neue Folge Heft 37: F. Enke Stuttgart (1937) 150—172.

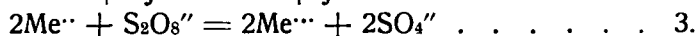
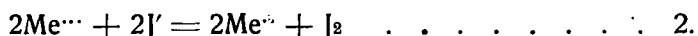
Zur Katalyse der Komplexverbindungen.

von Á. v. Kiss.

Vor einigen Jahren (1) wurde die Eisen- und Kupferionen-
katalyse der Persulfat- und Jodionenreaktion:



behandelt, und diese Wirkung mit dem Valenzwechsel des Katalysators



im Zusammenhang gebracht. Die vermutete katalytische Wirkung von anderen Metallionen mit wechselnder Valenz, wie Chrom, Mangan und Kobalt, konnte nicht bestätigt werden. Eine wahrscheinliche Erklärung dafür ist, dass diese Kationen das dritte Valenzelektron so stark binden, dass die Persulfationen dies zu sich zu reißen nicht im Stande sind. Da in komplexen Chrom- und Kobaltverbindungen die dreivertige Form der Metallionen die beständigere ist, so war es naheliegend, diese Komplexe an ihre katalytische Wirkung zu untersuchen. (2).

Die katalytische Wirkung der Kobaltkomplexe hat sich als eine chemische oder Zwischenreaktions-Katalyse erwiesen, deren Mechanismus trotz der mehrfachen Störungen aufgeklärt werden konnte. Die Geschwindigkeit der, über dem Katalysator vor sich gehenden Jodbildung wird durch die Reaktion 2 bestimmt und die Reaktion 3 hält die Konzentration des Katalysators konstant. Die beiden Reaktionen gehen ohne gegenseitige Störung nebeneinander vor sich. Die Reaktion 2 ist bimolekular für die Jodionen und monomolekular für den Katalysator.

Da alle Vorgänge der Katalyse Ionenreaktionen sind, so

müssten bei der aufklärung des Mechanismus der Katalyse die Brönstedtschen (3) Geschwindigkeitskonstanten benützt werden. Da die in der Reaktion 1, bzw. 2 beteiligten Ionen gleichnamig, bzw. entgegengesetzt geladen sind, so haben sie eine positive, bzw. eine negative kinetische Salzwirkung. Wenn auch wegen der grösseren Anzahl, der in Reaktionsgemisch vorhandenen Ionen der spezifischen Ioneninteraktion, ein breites Gebiet vorliegt, üben die in den Reaktionen 1 und 2 beteiligten Ionen aufeinander nur die theoretisch erwartete normale kinetische Salzwirkung aus.

In der Lösung von elektrisch neutralen Molekülen ist die Verteilung der Moleküle überall in der Lösung gleich. In Elektrolytlösungen wird aber die Konzentration der Ionen in der nächsten Nähe eines entgegengesetzt geladenen Ions grösser sein, als in den übrigen Teilen der Lösung. Dieser Umstand kann aus statistischen Gründen die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen. So verschwindet die starke, auf die Reaktion 1 ausgeübte katalytische Wirkung der Eisen- und Kupferionen beinahe vollständig in ihren negativ geladenen Komplexen. Die katalytische Wirkung der Kobaltkomplexe hört auch auf, wenn sie eine negative Ladung bekommen. Es gibt aber Ausnahmen. So hat das negativ geladene $\text{Fe}(\text{SCN})_6$ Komplex eine viel stärkere katalytische Wirkung, als das $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ Ion. Weiterhin ist die katalytische Wirkung der gleichwertig positiv geladenen Kobaltkomplexe angenähert gleich. Die beschleunigende Wirkung wächst aber mit der Anzahl der positiven Ladungen nicht in dem Masse an, wie dies von der Theorie erwertet wird. Um die Gegensätze zu beseitigen, wurde damals angenommen, dass die koordinativ gebundenen Radikale in dem Masse die Bindungsstärke des Valenzelektrons beeinflussen, dass die Wirkung der Ladungsdifferenz verdeckt wird.

Auch derweise konnte aber den beobachteten Erscheinungen keine ausreichende Erklärung gegeben werden. Nach den seither ausgeführten Extinktionsmessungen (4) rühren die Mangeln dieser Erklärungsweise aus der Annahme, her, dass die Elektronenübergänge der Reaktionen 2 und 3 allein das Valenzelektron vermitteln kann. Wird demgegenüber angenommen, dass in diesen Vorgängen auch die koordinativen Bindungselektronen beteiligt sein können, so werden diese Schwierigkeiten

beobachtet und mehrere empirische Zusammenhänge zwischen katalytischer Wirkung und chemischer Konstitution verständlich.

Da bei den nach der Koordinationszahl vier, bzw. sechs aufgebauten Komplexen, neben des einzigen Valenzelektrons, acht, bzw. zwölf koordinativen Bindungselektronen zu diesem Zwecke zur Verfügung stehen, so ist die oft beobachtete stärkere katalytische Wirkung der Komplexionen gegenüber der einfachen Ionen schon aus statistischen Gründen verständlich. Die schwächere, bzw. stärkere katalytische Wirkung der einzelnen Komplexe kann mit den Unterschieden in der Stärke der Bindung der Valenzelektronen und der koordinativen Bindungselektronen erklärt werden.

Auf die Stärke der Bindung so der Valenz-, wie der koordinativen Elektronen gibt die Lage der Absorptionsbanden einen Aufschluss. Die katalytische Wirkung ausübenden Ionen sind allgemein gefärbt, d. h. haben sie Absorptionsbanden in dem sichtbaren Gebiete des Spektrums. Ein Zeichen, dass die katalytische Wirkung bedingt eine schwache Bindung der koordinativen, bzw. der Valenz-Elektronen. So üben die Kobaltkomplexe eine umso stärkere katalytische Wirkung aus, je stärker ihre Banden nach den langen Wellen verschoben sind. Andererseits verschwindet die starke katalytische Wirkung der Kupfer-, Eisen- und Kobaltcyanidkomplexe, bei welchen alle Banden stark nach den kurzen Wellen verschoben wurden, vollständig. Aber nicht allein die Lage, sondern auch die Höhe der Banden scheint mit der katalytischen Wirkung der Komplexe in Zusammenhang zu stehen. Dies zeigt wenigstens ein Vergleich der Extinktionskurven, bzw. der katalytischen Wirkungen der $\text{Fe}(\text{SCN})_6$ und $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ Komplexe (2, 5). Da auch die einfachen Ionen wegen der Solvatation, bzw. Hydratation derselben als Komplexe anzusehen sind, so sollte deren schwächere katalytische Wirkung mit der Stärke der koordinativen Bindung in Zusammenhang stehen.

Da sehr viele Reaktionen, die mit Elektronenübergängen verbunden sind, durch Komplexe katalysiert werden können, kann diese Art der Katalyse, bei welcher der Ladungsaustausch durch die koordinativen Bindungselektronen vermittelt wird, eine sehr verbreitete Erscheinung sein. Da wir wegen anderweitigen Untersuchungen in dieser Richtung einstweilen keine

Versuche ausführen werden können, möchte ich mit dieser Notiz die Aufmerksamkeit der Fachgenossen auf diese Frage lenken.

Szeged Oktober 1938.

Literatur.

1. Á. v. Kiss und I. Bossányi: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 48 (1929) 508.
2. Á. v. Kiss, I. Bossányi und A. Urmánczy: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 2 (1932) 210.
3. J. N. Brønsted: Z. phys. Chem. 102 (1922) 119, 115 (1925) 337.
4. A. v. Kiss und D. v. Czeglédy: Z. anorg. allg. Chem. 2 (1938).
5. J. Ábrahám: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1938).

Magy. Kir. Ferenc József Tudományegyetem Általános és Szervetlen
Vegyteni Intézete, Szeged.
Igazgató: Dr. KISS ÁRPÁD egyetemi tanár.

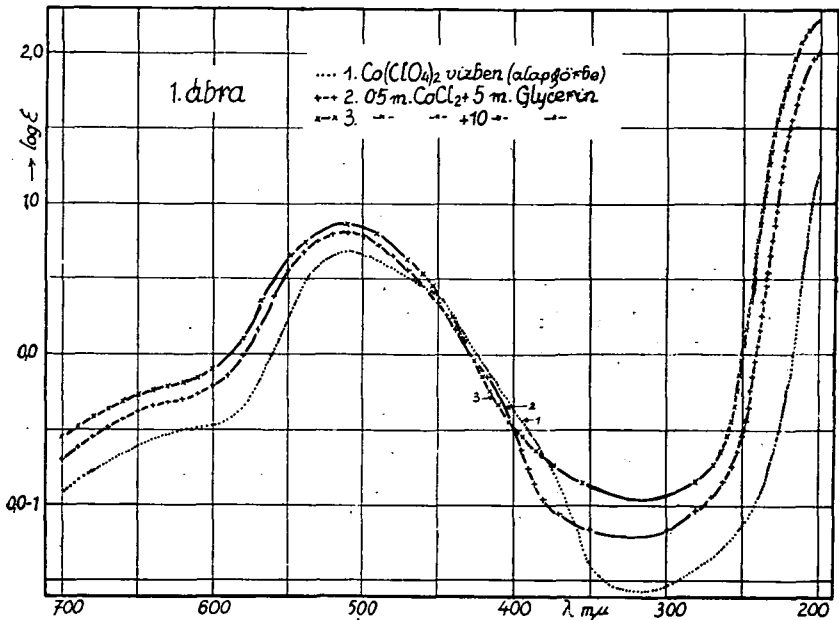
A cobaltchlorid elnyelési szinképe szerves oldószerekben.

Irta: RICHTER MARGIT.

Bevezetés.

Régebbi vizsgálatok szerint a cobaltchlorid színváltozását a hőmérséklet (1), a halogen ionok feleslegben való alkalmazása (2, 3) és az oldószer minősége (1, 4, 5, 6) befolyásolja. E jelenséget hidrat (7, 8), illetőleg a complex elmélettel magyarázzák (2, 3, 4, 5, 6, 9, 10). Az újabb vizsgálatok általában az utóbbi mellett szólnak (10): A complex elmélet a színváltozást CoCl_4 keletkezésére vezeti vissza. Brode (4, 11) sósavas és alkoholos oldatban ugyanazt a complexet tételezi fel. Szerinte az oldószer hatása csak az elnyelési sávok intenzitásának változtatásában áll, míg a sávok hullámhossza ugyanaz marad. Datta (12, 13) szerint a paramagnetikus sók híg vizes, vagy alkoholos oldat-

ban complexeket alkotnak az oldószer molekuláival. A cobalt-chloridnál nagy sósav felesleg mellett, vagy kisebb dielektromos állandójú oldószer esetén főleg nem disszociált molekulák keletkeznek. Dirking (14) szerint chlorion felesleg esetén vízben és különböző szerves oldószerekben a CoCl_4^{2-} lép fel. Tiszta szerves oldószerekben a CoCl_2L_2 chromophor keletkezhetik, ahol L az oldószer molekuláját jelenti. A CoCl_4^{2-} és a CoCl_2L_2 complexek egyensúlyban vannak egymással. Megfelelő anion



feleslegnél az egyensúly eltolódhat a CoCl_4^{2-} felé. Kiss és munkatársai (10, 15) sósavas oldatokban a CoCl_4^{2-} complex létezését igazolták. Kis chlorion felesleg esetén többmagvú complexek $(\text{CoCl}_2)^+$ képződhetnek (16).

Bár a CoCl_4^{2-} elnyelési színeképét különböző oldószerekben már sokan vizsgálták (1, 4, 5, 6), az adatok mégis hiányosak, mivel az eddigi szerzők főleg a színekép látható területét vették fel. Dirking (14) pedig 700 és 200 $\text{m}\mu$ között csak a maximumok helyzetét határozta meg. Részben ennek is tulajdonítható, hogy az egyes szerzők felfogása meglehetősen eltérő. Munkám célja egyrészt az, hogy a legutóbbi irodalmi adatokat a színekép ultravioleta területén kiegészítsem, másrészt, hogy a

vízmentes cobaltchlorid + sósav + szerves oldószerből álló rendszerek elnyelési színképét 200 és 700 $m\mu$ között meghatározzam.

Kísérleti eljárás mód.

Az elnyelési görbéket a színkép látható területén a Schmidt és Haensch cég által szállított König—Martens—Grünbaum-féle spectralphotometerrel, ultraibolya területen pedig photographicus módszerrel, a Zeiss féle Spektograph für Chemiker jelzésű készülékkel határoztam meg. A görbék finom szerkezetét a photographiai felvételeknek a Zeiss féle fényelektromos registráló photometerrel való kiértékelése révén állapítottam meg. A kísérleti eljárás mód részleteit illetőleg utalok Kiss és Gerendás (17, 18) dolgozataira. A maximumok és minimumok helyét részben a Zeiss féle registráló photometerrel (19), részben a Gerendás (20) által ajánlott módon határoztam meg. A moláris extinctio coefficientens (ϵ) értékeit egy adott hullámhossz (λ) mellett a Beer—Lambert törvény adja meg:

$$E = \frac{1}{d} \log J_0/J = \epsilon c \dots \dots \dots (1)$$

ahol (E) az oldat extinctioja, (J_0) az absorbeáló közegbe merőlegesen belépő, (J) a kilépő fény intenzitása, (c) az oldat concentratioja, grammol pro liter egységben, (d) a fényelnyelő réteg vastagsága cm-ben.

Oldószer gyanánt methyl-, aethyl-, propylalkohol, glycerin és carbamid különböző töménységű vizes oldatait, ezenkívül vízmentes methyl-, aethyl-, és propylalkoholt használtam. Az oldószereket Weigert (21) szerint tisztítottam. A cobaltchlorid Merck féle „Puriss. Nickelfrei“ jelzésű készítmény volt. Mint-hogy a különböző számú készítmények különböző színképet adtak (10), méréseimet a 73863 számú készítménnyel végeztem. A cobaltchloridot Gróh (5) szerint víztelenítettem. Az oldatok töménységét 0,1%-os hibával elektroanalýsissal határoztam meg. A felvétel előtt a vízmentes oldatokat nyomószűrőn nitrogen atmosphaerában szűrtem.

Kísérleti adatok ismertetése.

Alapgörbének a cobaltperchlorat vizes oldatának elnyelési színképét vettem (22, 23), amelynek 513 $m\mu$ körül lapos maxi-

muma van, ebbe 470 m μ -nál egy másik maximum olvad bele (1. sz. táblázat). A cobaltion 200 m μ körüli sávjának a maximumát (23) a rendelkezésemre álló berendezéssel nem tudtam meghatározni.

1. sz. Táblázat.

Anyagok.	λ	$\log \epsilon$
1. 0,5 mol. Co(ClO ₄) ₂	513	0,683
2. 0,5 mol. CoCl ₂ + 5 mol. glycerin	513	0,801
3. 0,5 mol. CoCl ₂ + 10 mol. glycerin	513	0,862
4. 0,5 mol. CoCl ₂ + 2 mol. carbamid	514	0,761
5. 0,5 mol. CoCl ₂ + 7 mol. carbamid	514	0,920
6. 0,5 mol. CoCl ₂ + 5 mol. CH ₃ OH	513	0,701
7. 0,5 mol. CoCl ₂ + 10 mol. CH ₃ OH	513	0,743
8. 0,5 mol. CoCl ₂ + 15 mol. CH ₃ OH	514	0,774
9. 0,5 mol. CoCl ₂ + 23 mol. CH ₃ OH	514	0,842
10. 0,1 mol. CoCl ₂ + abs. CH ₃ OH	515	0,983
11. 0,5 mol. CoCl ₂ + 5 mol. C ₂ H ₅ OH	513	0,702
12. 0,5 mol. CoCl ₂ + 10 mol. C ₂ H ₅ OH	514	0,743
13. 0,5 mol. CoCl ₂ + 15 mol. C ₂ H ₅ OH	514	0,770
14. 0,5 mol. CoCl ₂ + 20 mol. C ₂ H ₅ OH	515	0,842
15. 0,5 mol. CoCl ₂ + 5 mol. C ₃ H ₇ OH	513	0,741
16. 0,5 mol. CoCl ₂ + 10 mol. C ₃ H ₇ OH	514	0,750
17. 0,5 mol. CoCl ₂ + 15 mol. C ₃ H ₇ OH	515	0,903

2. sz. Táblázat.

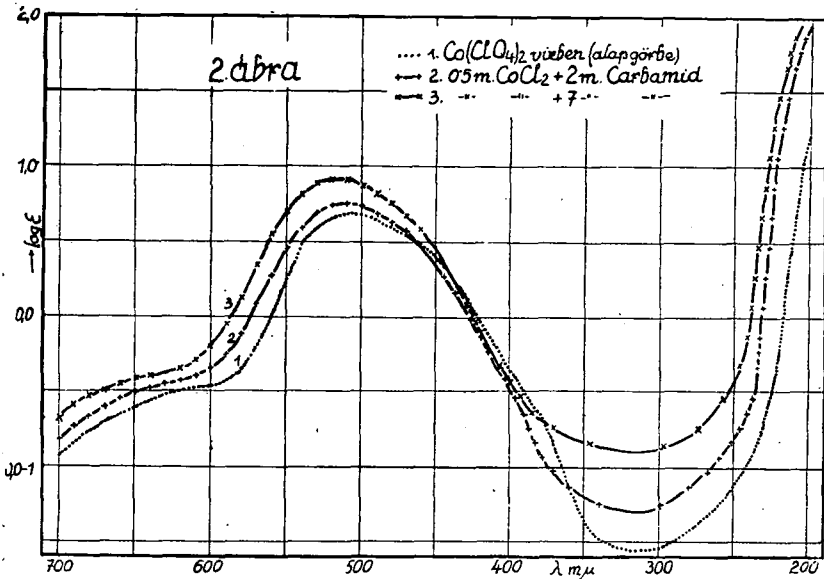
a.	a.	b.	b.	c.	d.	d.	e.	e.	f.	g.	g.	j.	j.
$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ
0,280	684	0,491	684	—	0,850	684	1,640	684	685	1,650	684	2,261	684
0,301	663	0,523	663	665	0,862	663	1,682	664		1,673	663	2,334	663
0,263	640	0,463	640	643	0,833	640	1,653	640	642	1,634	643	2,323	643
0,222	623	0,444	623	626	0,762	627	1,623	627	627	1,595	628	2,262	630
0,203	607	0,462	607	607	0,664	606	1,632	607	607	1,442	608	2,192	609
0,194	591	0,543	591	591	0,573	592	1,481	592	592	1,263	592	2,101	592
				526					527	0,901	515		
									513				

a. 0,5 mol. CoCl₂ + 23 mol. CH₃OH, b. 0,1 mol. abs. CoCl₂ + abs. CH₃OH, c. 0,8 mol. CoCl₂ + CH₃OH (Dirking), d. 0,5 mol. CoCl₂ + 20 mol. C₂H₅OH, e. 0,1 mol. abs. CoCl₂ + abs. C₂H₅OH, f. 0,19 mol. CoCl₂ + C₂H₅OH (Dirking), g. 0,5 mol. CoCl₂ + 15 mol. C₃H₇OH, j. 0,1 mol. abs. CoCl₂ + abs. C₃H₇OH.

A legkisebb hatást a glycerinnél (24, 25) és a carbamid-nál észlelhetjük (1. sz. ábra 2, 3 sz. görbe, 2 sz. ábra 2, 3 sz. görbe). Az elnyelési görbe igen hasonló a vizes cobaltchlorid oldat elnyelési színeképehez. (ϵ) értéke a színekép egész területén

nő, ezenkívül a görbe a vörös felé tolódik el (24, 25) (1 sz. táblázat). A változás valamivel nagyobb a carbamid, mint ugyanolyan töménységű glicerín jelenlétében.

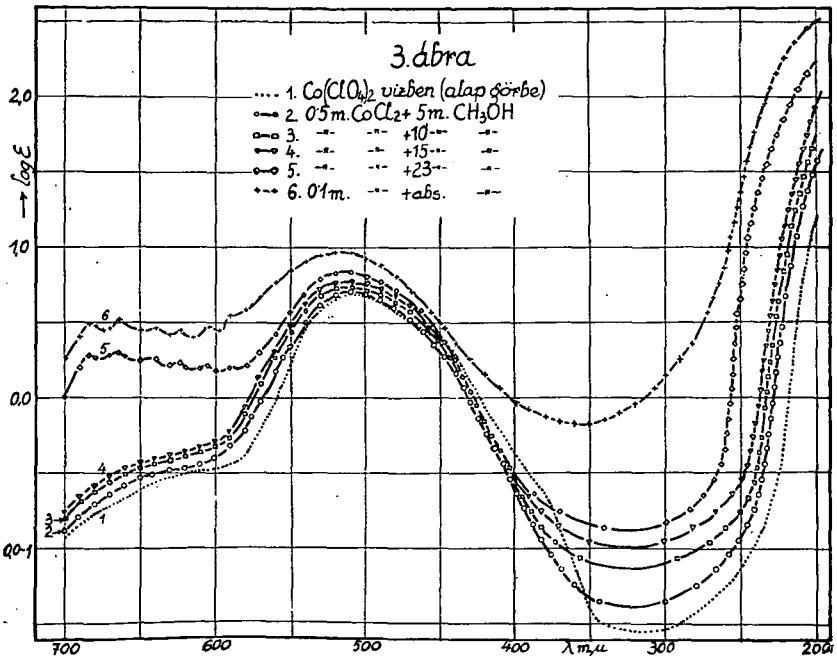
Az egyértékű alkoholoknak a cobaltchlorid színeképére kifejett hatása a szénatomok számával nő (26) (3 sz. ábra 2, 3, 4 sz. görbe, 4 sz. ábra 2, 3, 4 sz. görbe, 5 sz. ábra 2, 3 sz. görbe). Ez a hatás kisebb alkohol koncentracióknál csak az elnyelési görbe kismérvű emelkedésében és a vörös felé való eltolódásában nyilvánul (1 sz. táblázat). Nagyobb alkohol koncentraciók esetén



a görbe alakja is változik, amennyiben 580—700 μm között széles finom szerkezetű sáv alakul ki. Az addig vörös oldat színe fokozatosan kékbe megy át (27). Ez a határ methyl- és aethylalkoholnál 20 mol. propylalkoholnál 15 mol. alkohol koncentració körül van (3 sz. ábra 5 sz. görbe, 4 sz. ábra 5 sz. görbe, 5 sz. ábra 4 sz. görbe). A maximumok két hármassávcsoportha oszthatók (2 sz. táblázat).

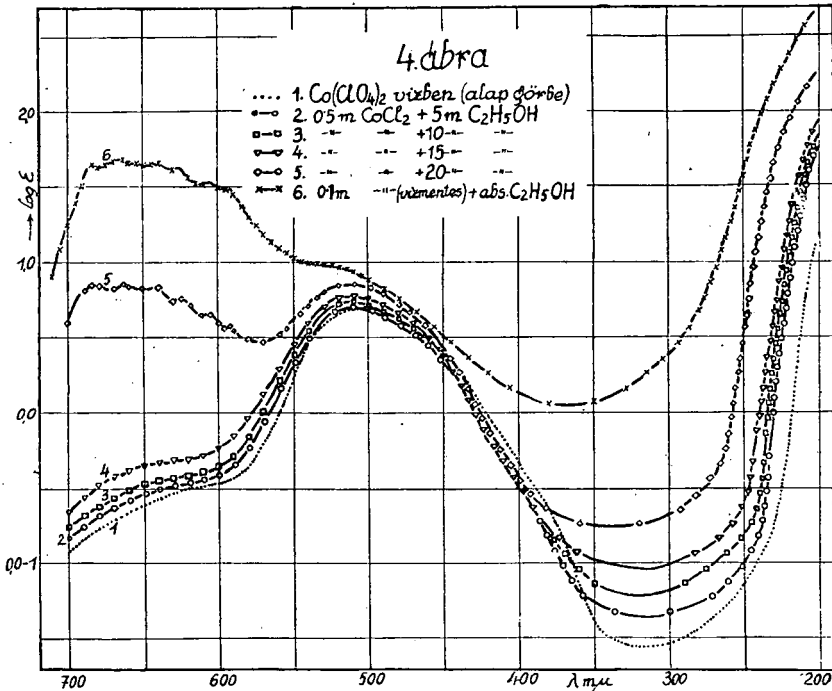
Vízmentes cobaltchloridnak abszolút methyl-, aethyl- és propylalkoholban észlelhető színeképében a maximumok helyzete ugyanaz (2 sz. táblázat). A görbe alakja azonban eltér, mert az 580—700 μm közötti színeképrész methyl-, aethyl-, propylalkohol sorrendben emelkedik (3 sz. ábra 6 sz. görbe, 4 sz. ábra 6

sz. görbe, 5 sz. ábra 5 sz. görbe). Methylalkoholnál még jól észlelhető a cobaltchlorid vizes oldatában fellépő széles sáv is, míg propylalkoholnál ez teljesen eltűnik (3 sz. ábra 6 sz. görbe, 4 sz. ábra 6 sz. görbe, 5 sz. ábra 5 sz. görbe). Hasonló jelenséget észlelt Kiss és Gerendás (10) cobaltchlorid sósavas oldatainál. A cobaltionnak 200 $m\mu$ -nál felszálló ága alkohol hatására erősen a vörös felé mozog, ennek következtében a vizes oldat 324 $m\mu$ körüli minimuma fokozatosan emelkedik és hosszabb hullámok felé tolódik el.



A methylalkoholnál a chlorion feleslegét sósavval, aethyl- és propylalkoholnál, (hogy a képződő alkylchlorid esetleges zavaró hatását elkerüljem) többször átkristályosított és súlyállandóságig szárított lithiumchloriddal vittem az oldatba. A 0,3 mol. cobaltchlorid + 4,0 mol. sósav methylalkoholos oldatának elnyelési görbéje hasonló lefutású Kiss és Gerendás (10) által felvett 0,5 mol. cobaltchlorid + 12,5 mol. sósav vizes oldatának elnyelési görbéjéhez (6 sz. ábra 4, 5 sz. görbe). A maximumok helyzete is egyező a színek egész területén, csak az ultraibolyában a methylalkoholos oldatnál a sávok kisebb intenzitásúak

és elmosódottabbak (3 sz. táblázat). 0,01 mol. cobaltchlorid + 0,5 mol. lithiumchlorid aethyl- és propylalkoholos oldatainak elnyelési görbéje szintén hasonló lefutású (6 sz. ábra 2, 3 sz. görbe), mint 0,5 mol. cobaltchlorid + 12,5 mol. sósav vizes oldatának elnyelési görbéje, de az ultraibolyában lévő sávok valószínűleg a kis chlorion felesleg miatt nem lépnek fel. Nagyobb chlorion koncentraciót a lithiumchlorid csekély oldékonysága miatt nem tudtam elérni. Cobaltchlorid absolut aethylalkoholos

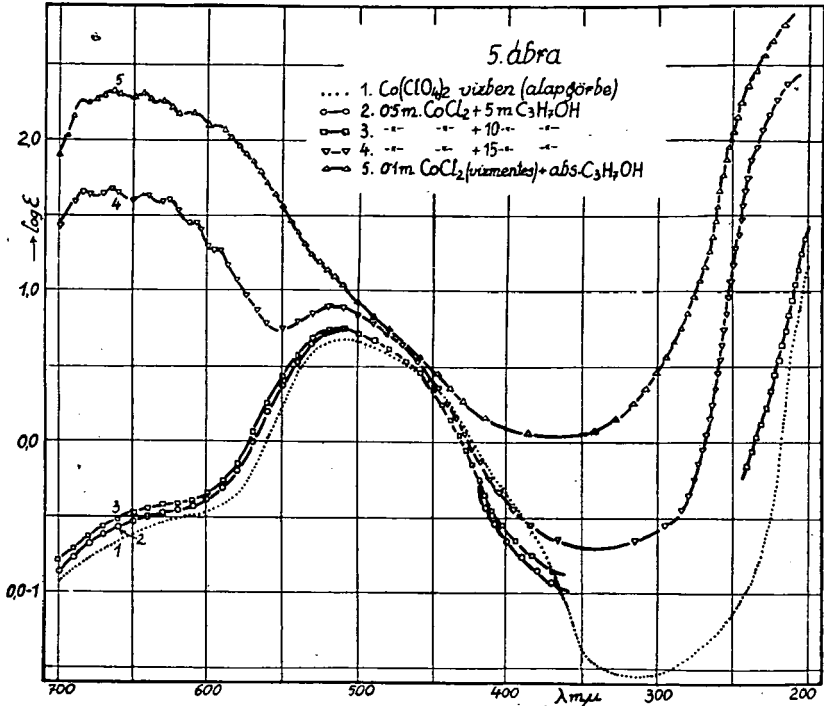


oldatában fokozatosan növelve a chlorionok koncentracióját a görbe folytonos eltolódással megy át a cobaltchlorid tömény sósavas vizes oldatának görbéjébe.

Az elnyelési görbék szerkezete és a chromophorok chemiai összetétele.

A cobaltchlorid oldatok színváltozásakor különféle összetételű komplexek keletkeznek. Eddig biztosan a vörös (28) coordinative telített (29) $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ és a kék színű CoCl_4^{2-} komplexnek az összetételét ismerjük.

A vörös színű oldatokra jellemző, hogy deformálódva és a vörös felé eltolódva a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ alapszínképét adják. Ide sorolhatók a cobaltchlorid híg vizes, alkoholos, carbamidos, glicerines oldatainak szobahőmérsékleten felvett görbéi. A deformáló hatás a methyl-, aethyl-, propylalkohol, glicerin, carbamid sorrendben nő. A chromophor összetétele szerves oldószerekben biztosan nem ismeretes. Víz és nemelektrolyt elegy mint oldószer esetén $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. Lehetséges azonban, hogy tömé-

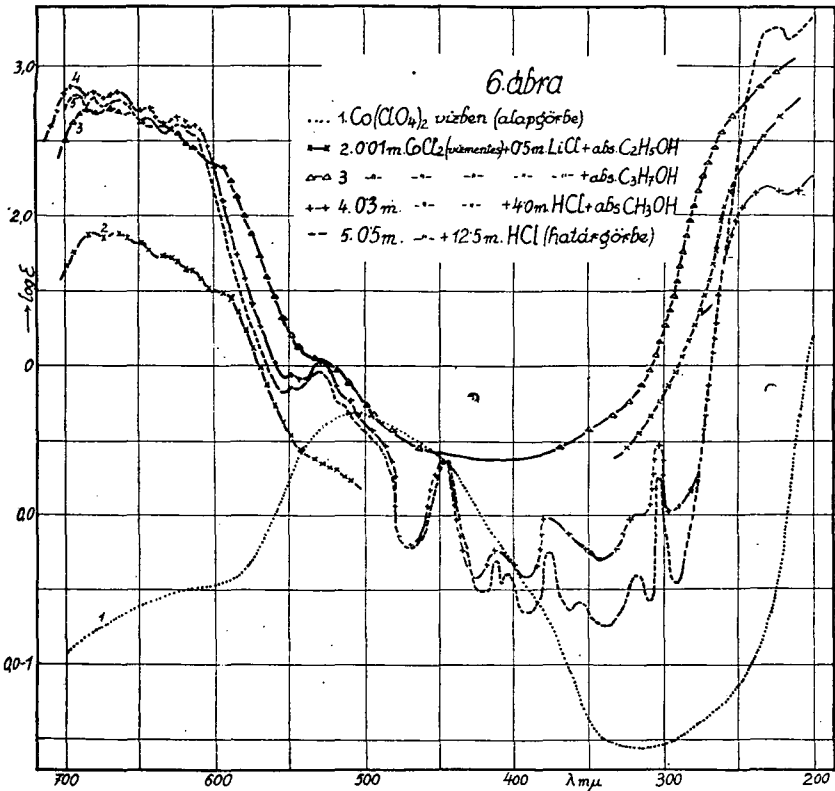


nyebb oldatokban a nemelektrolyt molekula belép a complex coordinációs övébe (30).

A chlorion felesleget tartalmazó alkoholos oldatok görbéi megegyeznek a 12,5 mol. sósavas cobaltchlorid oldat görbéjével (10). Így a chromophorjuk a CoCl_4^{2-} . Szerintem hat hármassávcsoporthból állanak, míg Dirking (14) 22 sávot mért. Ezek közül a legtöbb helyzete többé-kevésbé egyezik az általam talált sávokéval. Brode (4, 11) féle cobaltchlorid + aethylalkohol + lithiumchlorid (8 sz. ábra 1 sz. görbe) hasonlít az általam felvetthez, csak ő a finom szerkezetet nem vette fel. A Gróh

(5) féle cobaltchlorid + propylalkohol + lithiumchlorid (8 sz. ábra 2 sz. görbe) görbe erősebben eltolódott a vörös felé, mint az általam felvett. Mivel Gróh nagyobb lithiumchlorid concentratioval dolgozott, nála a CoCl_4^{2-} complex nagyobb mennyiségben képződött, mint nálam.

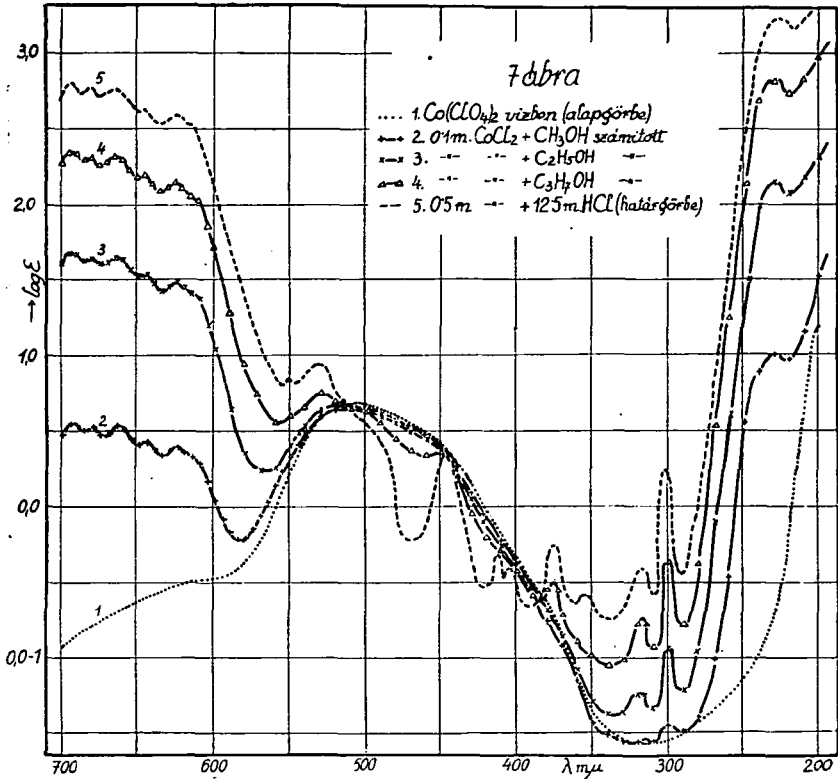
Közbülső helyet foglalnak el a kék színű (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8)



alkoholos oldatok görbéi, amelyeket eddig igen hézagosan ismertünk. Talán ezért általában a chlorion felesleget tartalmazó alkoholos oldatok görbéivel együtt tárgyalták. Brode szerint ezek a görbék a CoCl_4^{2-} chromoforhoz tartoznak. Dirking (14) tekintettel az észlelt anodicus és cathodicus ionvándorlásra a CoCl_4^{2-} complex mellett a semleges CoCl_2L_2 complexet is feltételezi, ahol is L az oldószer molekulát jelenti. Lehetséges a $\text{CoCl}_4\text{L}_2^{2-}$ complex is (31).

Datta (12, 13) szerint cobaltchlorid alkoholos és sósavas

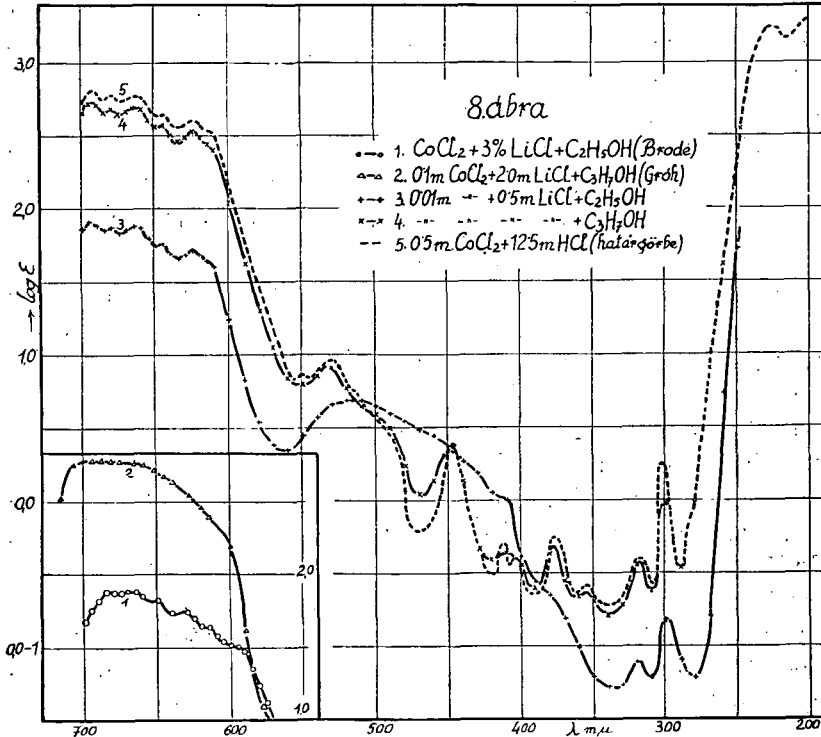
alkoholos oldataiban a disszociatlan molekula a kék színű. A disszociatio foka az oldószer dielektromos állandójától függ (32, 33). Minél nagyobb a dielektromos állandó, annál tökéletesebb a disszociatio. Ugyanez a megállapítás érvényes a CoCl_4^{2-} complex képződésére is. Az oldószer dielektromos állandójának csökkenésével az elektromos töltésű részek közötti Coulomb



félé erők s ezzel arányosan az associatio foka és ezzel a complexképződés is nő. Alkoholoknál a dielektromos állandó a szénatomok számával csökken (34, 35). Ezzel magyarázható, hogy a nem disszociált molekulák, illetőleg a complexek száma methyl-, aethyl-, propylalkohol sorrendben nő. Az oldószer dielektromos állandója és a CoCl_4^{2-} concentratioja közötti összefüggést igazolja, hogy nagyobb dielektromos állandójú oldószerben nagyobb chlorion felesleg kell, hogy a CoCl_4^{2-} complex selectiv absorptiojának a helyén ugyanazt a $\log \epsilon$ értéket érjük el.

Pl.: víz esetén 12,5 mol., míg methylalkoholnál 4,0 mol. sósav szükséges.

Sokáig azt hitték, hogy csak a CoCl_4^{2-} összetételű komplex kék színű. Az ionátviteli szám, molsúly, belső surlódás stb. mérések (36) adatai közelítőleg a CoCl_4^{2-} complex mellett szóltak, de a kísérleti hibákat felülmúló eltérések mutatkoztak a talált és számított értékek között. Kiss és Gerendás (10), Dirking (14)



kísérleti adatokból arra a megállapításra jutottak, hogy a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \rightarrow \text{CoCl}_4^{2-}$ átalakulás fokozatos és a közbülső termékek is előfordulnak az oldatban. Lehetséges átmeneti komplexek a $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_5^+$, $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$, $\text{CoCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{3-}$, CoCl_6^{4-} (37), illetve $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$, $\text{CoCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$, $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, $\text{CoCl}_3(\text{H}_2\text{O})$. A monocomplex kivételével (38) az asymmetricus képződmények előfordulása kevésbé valószínű. Így a lehetséges négyes, illetve hatos coordinatios számú symmetricus komplexek a CoCl_4^{2-} , $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$, illetve a $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ és $\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$. Ezekhez a komplexekhez tartoznak a cobaltchlorid absolut alkoholban felvett görbéi.

Tegyük fel, hogy a CoCl_4^{2-} és a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ chromophorok között egyensúly áll fenn, ez esetben az oldat számított extinciója az 1. sz. egyenletnek megfelelően:

$$\varepsilon_{\text{szám}} = E_{\text{sz}}/c = \varepsilon_2 x/c + \varepsilon_1 (c-x)/c \quad \dots \quad (2)$$

ahol (c) a feloldott cobaltchlorid, (x) a keletkező CoCl_4^{2-} concentratioja, ε_1 a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, míg ε_2 a CoCl_4^{2-} molaris extincio coefficientense. A görbék kiszámításánál a 2. sz. egyenletbe ε_1 helyére a híg cobaltperchlorat oldat, míg ε_2 helyett cobaltchlorid 12,5 mol. sósavas oldatának extincios értékeit tettem. (x) értékét úgy választottam, hogy a számított görbe ε értékei a CoCl_4^{2-} complex jellemző sávjának területén (700—650 m μ között) a kísérletileg talált görbe értékeivel lehetőségig egybe esenek (7 sz. ábra 2, 3, 4 sz. görbe, 8 sz. ábra 3, 4 görbe).

A számított görbék sem a tiszta szerves oldószerben, sem a sósavas vizes oldatokban kapott átmeneti görbékhez nem hasonlíthatnak. Ennek oka vagy az, hogy az alapszínképek az oldószer hatására fokozatosan deformálódnak, vagy az, hogy a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ complex közbülső termékeken keresztül alakul át CoCl_4^{2-} complexé. Mivel az egyes oldószereknek megfelelően különböző típusú átmeneti görbéket kapunk, az átmeneti chloro-complexekben az oldószer igen fontos szerepet játszik. A vizsgált szerves oldószerekben felvett cobaltchlorid színképet a CoCl_2L_2 complexnek tulajdoníthatjuk. Kis chlorion concentratio esetén az átmeneti CoCl_2L_2 complexek többmagvú complexekké egyesülnek (16), viszont nagyobb chlorion concentratio esetén a CoCl_4^{2-} complexé alakulnak át és a CoCl_4^{2-} -ra jellemző határ-görbe épül ki.

A chromophorok színe és azok coordinatio száma közötti összefüggés.

Hantzsch (8) szerint a hatos, illetőleg négyes coordinatio szám szerint felépült cobalto complex vörös, illetőleg kék színű. Az intézetünkben dialysises módszerrel végzett ionsúly meghatározás szerint vörös színű oldatban (2 mol. natriumchlorid + 0,1 mol. cobaltchlorid) a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}^+$ complex fordul elő (30). Viszont Brintzinger (39) szerint a coordinative telített thiosulfato complex $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{2-}$ összetételű. Gerendás (40) mé-

3. sz. Táblázat.

a.	b.	c.	c.	d.	d.	e.	e.
λ	λ	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$	λ	$\log \epsilon$
705	697	697	2,863	—	—	—	—
687	681	681	2,831	686	2,712	684	1,891
662	663	663	2,824	670	2,710	667	1,891
642	642	642	2,702	655	2,682	650	1,882
626	623	623	2,640	634	2,601	632	1,810
610	609	610	2,604	615	2,462	615	1,732
536	547	547	0,931	594	2,331	590	1,641
527	531	531	1,021				1,472
515	515	505	0,752				
505	448	448	0,362				
462	—	—	—				
453	—	—	—				
443	—	—	—				
435	—	—	—				
414	412	412	0,782	—1			
406	405	—	—				
403	—	—	—				
378	378	378	0,982	—1			
373	356	—	—				
322	318	318	0,005				
313	303	303	0,401				
303	282	—	—				
—	225	225	3,242				

a. 0,3 mol. $\text{CoCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + 3,81$ mol. HCl (Dirking),

b. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + 12,5$ mol. HCl (Gerendás),

c. 0,3 mol. $\text{CoCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} + 4$ mol. HCl,

d. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + \text{C}_3\text{H}_7\text{OH} + 0,5$ mol. LiCl,

e. 0,01 mol. $\text{CoCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 0,5$ mol. LiCl.

4. sz. Táblázat.

	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d
a. Co^{2+} -ion	2	2	6	2	6	5	2		
b. Co^{2+} -rárakodási complex coord. sz.: 4	2	2	6	2	6	5	2	(4)	(4)
c. Co^{2+} -behatolási complex coord. sz.: 4	2	2	6	2	6	5 (4)	2	(4)	
d. Co^{2+} -rárakodási complex coord. sz.: 6	2	2	6	2	6	5	2	(6)	(6)
e. Co^{2+} -behatolási complex coord. sz.: 6	2	2	6	2	6	5 (4)	2	(4)	(2) (2)

réssei szerint a $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ complex oldata kék színű. Így az újabb megfigyelések alapján a kék, illetőleg vörös szín nincs szigorúan a négyes, illetőleg hatos coordinációs számhoz kötve.

Hatos coordinatios szám esetén az elrendeződés oktaederes. A chlorocomplexek közül a $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, illetőleg a $\text{CoCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ alakulhatnak ki ily módon. A cobaltoion elektron elrendeződése alapján (4 sz. táblázat a. sor) mind a hat coordinative kötött rész nem köthető meg egyforma erősen behatolási complexnél (4 sz. táblázat e. sor), hanem négy erősebben, kettő pedig gyengébben kötődik meg, mert a kötő elektronok külső pályára kerülnek. Nagy anion felesleg esetén a cobalt és chlorionok elektrosztatikai vonzása folytán a chlorionok közelebb jutnak és így a két oldószer molekulát kiszorítják (4 sz. táblázat c. sor). Négyes coordinatios szám kialakulásakor a négy chlorion elhelyezkedhet négyzet (41), vagy tetraeder (42) alakban. Az oldószer hatása a különböző elrendeződésű komplexekre különböző lesz. A négyzetes elrendeződésű komplexnek dipolmomentuma van, így dipol jellegű oldószerben, mint az alkoholok, az oldószer dipolmomentumától függően a complex erősebben, vagy kevésbé deformálódik. A különböző mértékben deformált complex sávjai különböző hullámhosszknál jelennek meg. Mivel különböző oldószerekben chlorion felesleg mellett ugyanazt a határgörbét kaptam, úgy a complex valószínűleg dipolmentes, azaz tetraederes elrendezésű (4 sz. táblázat c. sor). Pauling (41) szerint viszont valószínűbb a négyzetes elrendeződés.

A cobaltoion elektron elrendeződését Ray (43) szerint adtam meg (4 sz. táblázat a. sor). A legújabb felfogás szerint egy coordinatios kötéshez két elektron szükséges (41, 44). Így a négyes, illetőleg hatos coordinatios szám esetén ráarakodási (4 sz. táblázat b, d, sor) és behatolási complexek (4 sz. táblázat c, e. sor) képződésénél 8, illetve 12 elektronra van szükség. A cobaltoion elektron gyűrűjének teljes kiépüléséhez 10 elektron kell, ami ötös coordinatios szám szerint felépülő complex kialakulásával járna. Ez Kossel (45) és Magnus (46) számításai szerint nem valószínű. A lezárt pályához közelebb jutunk (4 sz. táblázat c. sor), ha négy ion kötődik coordinative, így érthető, hogy ha ez lehetséges, a CoCl_4 complex képződik. Hasonló szerkezetű lehetséges complexek és $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}$ és $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2$. Ezek a complexek érzékenyek az oldószer hatására, mert szimmetriájuk kisebb, mint a CoCl_4 -é. A vízmentes alkoholban kapott görbék második harmas sávcsoportja valóban érzékeny az

oldószer hatására, kézenfekvő tehát, hogy ezeket a sávokat a complexben lévő oldószer coordinative kötő elektronjaihoz rendeljük.

Ray (43) mágneses mérései szerint a $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ráakadási complex. Vagyis a coordinative kötő elektronok mind külsőbb pályákon vannak, mint a központi mag saját elektronjai (4 sz. táblázat d. sor). Egy ilyen rendszernél az elektronok elrendeződését az oldószer erőtere nagymértékben befolyásolja (47). Ha az elektron belső, védett pályára kerül, az elektronugrás kombinálódhatik a mag rezgési energiájával és így a sávok finom szerkezete kialakulhat. A cobaltchlorid kék színű oldataiban a finom szerkezet folytán valószínű a behatolási complexek kialakulása (4 sz. táblázat c, e. sor). Amíg a cobaltionnál a diamágneses sajátság a behatolási complexek képződésére vall, addig a cobaltoion behatolási complexei paramágnesesek, mert a 3d pályán egy elektronnak az ellentett spinű elektronja nincs meg. A cobaltoion behatolási complexeinek létezését tehát a szokásos mágneses momentum mérésekkel igazolni nem tudjuk. Egyelőre a finom szerkezettel bíró sávok megjelenését kell ennek bizonyítékául elfogadnunk.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von Kobaltchlorid in verschiedenen konzentrierten wässerigen Lösungen von Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Glycerin und Carbamid, weiterhin in wasserfreiem Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 $m\mu$ aufgenommen.

An Hand dieses Versuchsmaterials wurde auf die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Komplexe hingewiesen.

In den roten wässerigen Lösungen von Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Glycerin und Carbamid absorbiert das Komplex $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Die wasserfreien, Chlorionen im Überschusse enthaltenen, methyl-, aethyl- und propylalkoholischen Lösungen von Kobaltchlorid geben die Extinktionskurve der salzsauren wässerigen Lösungen. So wird das Chromophor die Zusammensetzung CoCl_4^{2-} haben.

Da in wasserfreien Methyl-, Aethyl- und Propylalkohol das Kobaltchlorid anders strukturierte Extinktionskurven gibt, als in denselben Lösungsmitteln im Falle eines Chlorionüberschusses, so wird das Chromophor die Zusammensetzung CoCl_2L_2 bzw. CoCl_2L_4 haben. D. h. die Lösungsmittelmoleküle werden in die Koordinationszone des Komplexes eindringen.

Es wird der Mechanismus der Lichtabsorption der Komplexe diskutiert.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Dolgozatomat a m. kir. Ferenc József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem.

A legmélyebb tisztelettel és őszinte szívvel köszönöm az Intézet igazgatójának, dr. Kiss Árpád egyetemi tanár úrnak, hogy állandó szíves tanácsaival és jóindulatú támogatásával munkám elkészítését lehetővé tette.

Szeged, 1938 november hó.

Irodalom.

1. *I. Rohde* és *E. Vogt*: *Z. phys. Chem. (B)* 15 (1932) 353.
2. *F. G. Donnan* és *H. Bassett*: *Journ. Chem. Soc. London* 81 (1902) 939. *V. Kohlschütter*: *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* 37 (1904) 1153. *H. G. Denham*: *Z. phys. Chem.* 65 (1904) 641. *O. R. Howell*: *Journ. Chem. Soc. London* (1927) 158 és 2039.
3. *G. Spacu* és *J. G. Murgulescu*: *Z. phys. Chem. (A)* 170 (1934) 62.
4. *W. R. Brode*: *Journ. Amer. Chem. Soc.* 53 (1931) 2457.
5. *J. Gróh*: *Z. anorg. allg. Chem.* 146 (1925) 305.
6. *J. Gróh* és *R. Schmidt*: *Z. anorg. allg. Chem.* 162 (1927) 321.
7. *H. G. Jones* és *H. S. Uhler*: *Journ. Amer. Chem. Soc.* 37 (1907) 126 és 207. *G. N. Lewis*: *Z. phys. Chem.* 56 (1906) 223.
8. *A. Hantzsch*: *Z. anorg. allg. Chem.* 162 (1927) 273 és 166 (1927) 241.
9. *R. Brdicka*: *Collect. Czechoslov. Chem. Comm.* 2 (1930) 545.
10. *Kiss Á.* és *Gerendás M.*: *Z. phys. Chem. (A)* 180 (1937) 117.
11. *W. R. Brode* és *R. A. Morton*: *Proc. Roy. Soc. London (A)* 120 (1928) 21.
12. *S. Datta* és *M. Deb*: *Philos. Mag. J. Sci. (7)* 20 (1935) 1121.
13. *S. Datta*: *Science and Culture*: 2 (1936) 58.
14. *H. Dirking*: *Z. anorg. allg. Chem.* 233 (1937) 321.
15. *Gyulai L.*: Bölcsészeti doktori értekezés. Szeged (1937).
16. *E. Doehleman* és *H. Fromherz*: *Z. phys. Chem. (A)* 171 (1934) 353.

17. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta. Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 4 (1934) 272.
18. Kiss Á. és Gerendás M.: Acta. Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 5 (1936) 153.
19. Zeiss: jénai cégnek Mess. 270 sz. ismertetője.
20. Gerendás M.: Bölcsészeti doktori értekezés. Szeged (1931).
21. F. Weigert: Optische Methoden der Chemie A. V. G. Leipzig (1927) 212.
22. H. Ley: Z. anorg. allg. Chem. 173 (1928) 278.
23. Kiss Á.: Acta Chem. Min. Phys. Univ. Segediensis 6 (1937) 101.
24. H. C. Jones: Journ. Amer. Chem. Soc. 42 (1909) 89.
25. Gmelin—Kraut: Handbuch. anorg. Chem. 8. Aufl. Berlin, Syst. No. 58 A. (1932) 291.
26. G. Mazetti: Gazz. Chim. Ital. 56 (1926) 589.
27. A. Hantzsch és H. Carlsohn: Z. anorg. Chem. 160 (1927) 19.
28. H. Brintzinger: Z. anorg. allg. Chem. 222 (1935) 113.
29. Kiss Á.: Magy. Chem. Foly. 42 (1936) 185.
30. Gegő M.: Bölcsészeti doktori értekezés. Szeged (1938).
31. Kiss Á. és Richter M.: Sajtó alatt.
32. H. Falkenhagen: Elektrolyte. S. Hirzel Leipzig (1932) 215.
33. Van Arkel és de Boer.: Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung. Deutsche Ausgabe w. L. Klemm. u. W. Klemm. S. Hirzel, Leipzig, (1931) 206.
34. E. Toporescu: Compt. rend. 192 (1931) 280.
35. J. Gubeau: Z. Phys. Chem. (B) 36 (1937) 45.
36. O. R. Howell és A. Jackson: Proc. Roy. Soc. London A. 142 (1933) 587.
37. Gerendás M.: Magy. Chem. Foly. 43 (1937) 32.
38. H. Fromherz és H. J. Walls: Z. phys. Chem. (A) 178 (1938) 1.
39. H. Brintzinger és W. Eckardt: Z. anorg. allg. Chem. 227 (1936) 107.
40. Gerendás M.: Magy. Chem. Foly. 43 (1937) 169.
41. L. Pauling: Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 988.
42. A. Eucken: Lehrbuch der Chemischen Physik. III. Aufl. Akad. Verlags. Ges. Leipzig (1930) 900.
43. P. Ray: Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 189.
44. K. Jellinek: Lehrbuch d. phys. Chem. F. Encke Stuttgart 5 (1935) 440.
45. W. Kossel: Ann. Phys. 49 (1916) 229.
46. A. Magnus: Z. anorg. allg. Chem. 124 (1922) 293.
47. B. J. Stark: Elektrische Spektralanalyse Chemischer Atome Leipzig (1914).

INDEX TOM. VII. FASC. 1.

VII. kötet 1. füzetének tartalomjegyzéke:

	Pag.
<i>Szentpétery Zs.</i> : A Bükkhegység ultrabazitjai. Ultrabasite a. d. Bükkgebirge	1—7
<i>Hegedüs I.</i> : A nitration elnyelési szinképének változásáról	7—25
<i>A. v. Kiss</i> : Zur Katalyse der Komplexverbindungen	26—29
<i>Richter M.</i> : A cobaltchlorid elnyelési szinképe szerves oldószerekben	29—45

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

ELŐZŐ FÜZETEK TARTALOMJEGYZÉKE.

Inhaltsverzeichnis der früheren Hefte.

Tomus I. Fasc. 1: *L. v. Zombory*: Über die Bestimmung des Mercurio-Ions. *E. A. Kocsis*: Beiträge zur Kenntnis der Nickelamminkomplexe. *S. v. Szentpétery*: Gesteinstypen aus der Umgebung von Lillafüred (Tafel I.). *v. E. Lengyel*: Der genetische Zusammenhang zw. Graniten und Gneissen (Tafel II.) P 5—

Tomus I. Fasc. 2: *A. v. Kiss* und *J. Bossányi*: Über die Neutralsalzwirkung bei den Ionenreaktionen. *v. E. Lengyel*: 3.4. 3'.4'.6'. — pentamethoxydiphenilmethan — 2 — carbonsäure Kristalle. *S. v. Szentpétery*: Eruptivserie im Savóstale bei Lillafüred (Tafel III.). *v. E. Lengyel*: Der Etnaausbruch im Jahre 1928 etc. (Tafel IV.). *E. R. Schmidt*: Die Eruptivgebiete bei Felsőpulya und Pálhegy (Tafel V.). *T. Széki* und *Elisabeth Lakos*: Synthese des 2.4.5. — Trimethoxyphenilalanins. P 6—

Tomus II. Fasc. 1: *T. Széki*: Studien in der Phtalidreihe. *S. v. Szentpétery*: Zur Petrologie des Lillafüreder Savóstales (Tafel I.). *R. Uzonyi*: Zur Petrographie des Börzsönyer Gebirges. *v. E. Lengyel*: Berichtigung. P 5—

Tomus II. Fasc. 2: *Haraszti József*: Az asaronsav származékai. *S. v. Szentpétery*: Quarzporphyr des Bagolyberges bei Lillafüred I. (Tafel II-III.). *Náray-Szabó István*: Szilikátok rendszere II. *Györfly István*: Magas-Tátrai kavics-collectio. I ábrával. P 6—

Tomus II. Fasc. 3: *Kovács-Oskolás Margit*: Egy új diketonról. *S. v. Szentpétery*: Daten zur Physiographie der Mesoeruptive einiger Hochgebirge. *A. v. Kiss*: Über die Katalyse bei den Ionenreaktionen. I. Über die Katalyse der Persulfat-Jodionenreaktion durch Kobaltkomplexe. *Sükösd József*: Phenolokból és acetontól előállított új vegyületekről és származékairól. P 5—

Tomus III. Fasc. 1—2: *Iffj. Vidacs Aladár*: Adatok a Kis-Fáttra közettani ismeretéhez. (I. Tábla.) *A. v. Kiss*: Über den Einfluss von Nichtelektrolyten auf die Geschwindigkeit von Ionenreaktionen. *vitéz E. Lengyel, I. Findly* und *T. Szelényi*: Beiträge zur Petrographie der Hohen Tátra. (Tafel II.) *A. v. Kiss*: Über die Neutralsalzwirkung bei der Hydrolyse des Essigsäureanhydrids. *S. v. Szentpétery*: Physiographie und Genesis der Diabasarten des Bükker Ortásberges. (Tafel III-V.) P 6—

Tomus III. Fasc. 3: *A. v. Kiss* und *I. Bossányi*: Über den Mechanismus der Monobromazetat- und Xanthogenationenreaktion. *A. Vidacs*: Quartz des roches de la Petite-Fáttra. *E. Lengyel*: Die petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Komlóska. (Taf. VII.) *S. v. Szentpétery*: Porphyritserie ober Hámor im Bükkgebirge. (Tafel VIII—IX.) P 5—

Tomus IV. Fasc. 1—2: *Paul Fröhlich*: Das Temperaturoptimum phosphoreszierender Farbstofflösungen. (Tafel I.) *S. v. Szentpétery*: Petrologische Verhältnisse des Fehérkő-Berges. (Taf. II—V.) *A. v. Kiss* und *M. Geszner*: Über die Ursachen der Farbenänderungen der Kobaltosalze in Neutralsalzlösungen. *E. A. Kocsis* und *L. Pollák*: Beiträge zur Fajans'schen Titration. P 9—

Tomus IV. Fasc. 3: *M. Szűcs*: Die petrographischen Verhältnisse von Dömös. (Taf. VI.) *S. v. Szentpétery*: Alkaliplagiophyre aus dem Bükkgebirge. (Taf. VII-VIII.) *E. Lengyel*: Die petrographischen Verhältnisse von Tolcsva und Komlóska. (Taf. IX.) *Katona Emil*: Neutrális sóknak egyszerű rézsók absorptios szinképére gyakorolt hatásáról. *E. A. Kocsis*: Beiträge zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. *E. A. Kocsis*: Beiträge zur Fajans'schen Massanalyse. *A. Urmánczy*: Über den Mechanismus der Dialyse. *V. Bruckner* und *E. Vinkler*: Über Asaronsäureanhydrid. *Á. v. Kiss*: Über die Ursachen der Farbenänderungen von Nickelsalzen in Neutralsalzlösungen. *Á. v. Kiss* und *M. Gerendás*: Über die Feststellung der Absorptionsspektren von gelösten Stoffen nach der photographischen Methode. P 9—

Tomus V. Fasc. 1—2: *S. v. Szentpétery*: Professor Dr. Julius von Szádeczky-Kardoss. 1860—1935. (Tafel I.). *Á. v. Kiss* und *I. Bossányi*: Über den Mechanismus der monobrom-azetat- und Hydroxylionreaktion. *Á. v. Kiss* und *R. Kukai*: Über den Mechanismus der Acetylpropionat- und Hydroxylionreaktion. *S. v. Szentpétery*: Strato-vulkanischer Teil des Szentistvánberges im Bükkgebirge. (Tafel II-IV.). *Thury Géza*: Gázok oldékonysága víz-nemelektrolit elegyekben. *E. A. Kocsis*: Beiträge zur hydrolytischen Fällungsmassanalyse. P 7—

Tomus V. Fasc. 3: *Á. v. Kiss* und *M. Gerendás*: Zur phot. Aufnahme der Absorptionsspektren etc. v. *E. Lengyel*: Die petrogr. Verhältn. d. Gebietes zw. Komlóska—Ujhuta—Makkoshotyka. *E. A. Kocsis* und *J. Kulcsár*: Beitr. z. Fajans'schen Massanalyse. *M. Szűcs*: Basalte von Kis-Sitke und Gérce. *Faragó K.*: Az ólom és ezüst normalpotenciája. *Gyulai L.*: Hőmérséklet hatása cobalto- és nickelsók absorptios szinképére. P 4—

Tomus VI. Fasc. 1: *Fodor G.*: Arylecetsavak és spasmolytikus isochinolin származékok új synthesise. *Bugyi B.*: A sexuális hormonok elnyelési szinképéről. *S. v. Szentpétery*: Titanomagnetithältige Gesteine der Vaskapugegend vom Bükkgebirge in Ungarn (Tafel I-VII.). *Á. v. Kiss*: Zur Analyse der Extinktionskurven von Lösungen. *Czeglédy D.*: Cobalti komplexek vizes oldatainak elnyelési szinképéről. . . . P 7—

Tomus VI. Fasc. 2—3: *Bruckner-Krámlí-Winkler*: Über die elektrolytische Reduktion der Nitrogruppe. *Mezősi J.*: A sátoraljaiújhelyi hegycsoport közettani viszonyai. (VIIIa. tábla). *S. v. Szentpétery*: Szarvaskőer Hornblendite m. aus f. Phys. (Tafel VIII-XI.). *H. Mischung*: Lichtabsorption der Gelatine-Farbstoffphosphoren (Taf. XII.). *Abrahám J.*: A ferrisók elnyelési szinképe tömény sav és só oldatokban. *Csokán P.*: Kobalt- és nickelrhodanid oldatok elnyelési szinképéről. v. *Kiss-Urmánczy*: Löslichkeit des Chlors in wässrigen Salzlösungen. P 6—

