

## TISZTELT TAGTÁRSAINKHOZ ÉS OLVASÓINKHOZ!

Minthogy a mostani hadiállapot és a vele kapcsolatos teljes mozgósítás a Magyarhoni Földtani Társulat fiatalabb tagjainak egy részét közvetlenül csatasorba állította, vagy pedig egyébként tagtársaink hozzátartozóit harcba szállította és mivel e miatt az eddig megszokott élénk érdeklődés a békés geológiai kutatások iránt megcsappant; másrészt pedig a jelen körülmények között anyagi segélynyújtás a közjavára felettébb szükséges, — a Magyarhoni Földtani Társulat Választmánya hazafiui kötelességének ismeri, hogy folyóiratát: a *Földtani Közlöny*-t a legszűkebb keretekbe szorítsa és az ilymódon megtakarítható pénzfölöslegét részint a Magyar Vöröskereszt Egyesület, részint a hadbaszállott tartalékosok szegény családjai támogatása céljaira felajánlja. Tisztelettel jelentjük, hogy ezt az összeget, mely ezer koronával volt megállapítható, a Választmány fele-fele részben a nevezett célokra nyomban ki is utalványozta.

Budapest, az 1914 augusztus hó 17-én tartott rendkívüli választmányi ülésből.

*A Magyarhoni Földtani Társulat  
Elnöksége.*

# ÉRTEKEZÉSEK.

## ADATOK A DOLOMITKELETKEZÉS ELMÉLETÉHEZ.

(Második közlemény.)

— A 43—45. ábrával. —

Irta : BALLÓ REZSŐ dr.<sup>1</sup>

A dolomitkeletkezés elméletéről írott vizsgálataim első része a Földtani Közlöny idei évfolyamának 1—2. füzetében, a 40—49. oldala-  
kon jelent meg. Második közleményhez a kristálytani vizsgálatokat Jt-  
GOVICS LAJOS dr. egyetemi tanársegéd ír végezte.

Második közleményem foglalatját a következőkben összegezem:

### **$CaCl_2 + MgCl_2 + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$ rendszer egyensúlyi viszonyai közönséges hőmérsékleten (18—20°) és 1 légköri nyomás alatt.**

Vizsgálataim ismertetése előtt hálás köszö-  
nettel kell megemlékezniem a Magyarhoni Földtani  
Társulat nagytekintélyű Választmányáról azon  
kitüntető bizalomért, amiben részesített, amidőn  
az 1911. évben beadott munkálati tervezetem alap-  
ján kísérleteimet a «Szabó József alap» kamataival  
támogatta.

Bár a  $CaCO_3$  és  $MgCO_3$  romboederes alakjait MITSCHERLICH valamikor  
az isomorfia példájául jelölte ki, még sem sikerült eddig mesterségesen  
kristályos elegyedésre bírni; minek oka RETGERS<sup>2</sup> szerint abban rejlene, hogy  
a *hemiederes* calcit és magnezit, valamint a *tétartoederes* dolomit csak külső  
alakjukban hasonlatosak és így nem az isomorfia, hanem csak a morfortrofia  
viszonyában állanak. A romboederes kalciumkarbonat és a vízmentes nor-  
mális magnézium karbonat keletkezési feltételei is nagy mértékben eltér-  
nek egymástól, amennyiben az első oldatból közvetlenül csak alacsony,  
33° alatti, a magnezit pedig jóval 100° fölötti hőmérsékleten keletkezik.

<sup>1</sup> Előadta a Magyarhoni Földtani Társulatsnak 1912. évi június hónap 5-én tartott  
szakülésén, majd a kir. magy. Természettudományi Társulat kémiai-ásványtani szak-  
osztályánál 1913. február havi ülésén.

<sup>2</sup> Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus III. tanulmány IV. fejezetében. Der  
Isomorphismus der Dolomitsreihe. Zeitschr. f. physikalische Chemie **6**, 230. oldal (1890).

Mindezek érthetővé teszik, hogy miért végződtek nemleges eredménnyel azon eddigi kísérletek, amelyek e két anyagot egyszerű vizes oldatokból kísérelték meg összekristályosítani, illetve vegyülésre bírni. GORUP-BESANEZ<sup>1</sup> a calcium és magnesiumcarbonat telített szénsavas vizes oldatának beszáradásánál calcitot és különböző víztartalmú magnesiumkarbonatokat kapott, dolomitnak azonban nyomát sem lelte, még akkor sem, amikor nagyobb nyomás alkalmazásával erősebb szénsavas és így töményebb oldatokból váltak le az anyagok. Hasonló eredményekkel végződtek HOPPE-SEILER<sup>2</sup> kísérletei, aki megismételte GORUP-BESANEZ kísérleteit. Nem sikerült a calcitot dolomittá alakítani még úgy sem, hogy  $MgCl_2$ -oldat több hónapi hatásának tette ki; úgyszintén eredménytelen maradt azon kísérlete is, amidőn  $Ca(HCO_3)_2$ -mal telített  $MgSO_4$  oldatot hosszú ideig száraz levegővel kezelt. Tengervíz hatására sem szenvedett a calcit kedvező változást, de nem vált le  $CaCO_3$ -tal kezelt és  $CO_2$ -vel telített tengervízből több hónapi állás és rázás után sem dolomit. Meddő próbálkozásnak maradt azon kísérlete is, amellyel  $CaCO_3$ -tal telített  $MgSO_4$  oldatot fagyasztott ki, úgy hogy azon végkövetkeztetést vonta le, hogy dolomit nem keletkezik h e t i k k ö z v e t l e n ü l. Bár az újabb kísérletek (PFAFF), mint a bevezető (első) közleményben leírtam, a talán egyetlen LEITMEIER<sup>3</sup> észlelései kivételével, aki aragonit mellett dolomitot vélt találhatni — hasonló eredményre vezettek, mégis a természetben eszközölhető megfigyelések között akadunk oly adatokra, amelyek amellet szólnak, hogy közönséges hőmérsékleten, látszólag közvetlenül is keletkeznek dolomitkristályok; sőt az irodalomban közvetlen megfigyelésre vonatkozó feljegyzésre is akadunk. MOITESSIER<sup>4</sup> (1863) állítja, hogy LAMALOU-ban fakadó savanyú vízből, TERREIL<sup>5</sup> pedig, hogy a Holt-tenger melletti hévforrás vizéből Párisba való szállítása közben dolomit vállott volna ki, amennyiben kis rhomboideres kristálykákat talált, amiket ő dolomitnak ítelt. Ha ez utóbbi mondottakat szembeállítjuk az eddigi kísérletek eredménytelenségével, azon következtetésre kell jutnunk, hogy az utóbbi esetekben oly tényezők is működtek, amik a kísérletekben nem szerepeltek. Ennélfogva elsősorban e tényezőket kell valamilyen módon megállapítanunk és a mesterséges dolomit előállítását célzó kísérleteknél alkalmaznunk. Úgy vélem, a kérdés súlypontja abban rejlik, hogy a magnesit, a rhomboederes vízmentes  $MgCO_3$  csak magas hőmérsékleten állhat egyensúlyban oldatával és a molekuláris erők az egyszerű

<sup>1</sup> Über dolomitische Quellen d. Frankenjura Ann. d. Chem. und Pharm. VIII. Suppl. Bd. (1872).

<sup>2</sup> Über die Bildung von Dolomit. Zeitschr. d. deutsch. Geolog. Ges. **27**. 500. lap.

<sup>3</sup> Die Dimorphie d. kohlelsauren Kalkes. I. T. N. Jahrb. f. Min. Geol. u. Paleont. 1910. p. 49.

<sup>4</sup> Wills Ber. Her. d. Chemie 1866—1870.

<sup>5</sup> Bull. Soc. Geol. (2) **23** 570. (1866.)

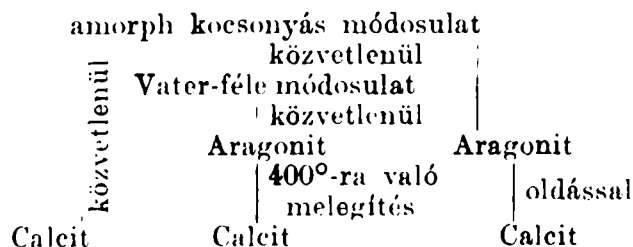
leválasztás esetén kisebbek, semhogy az összekristályosítást, illetve komplex vegyülést létesíthetnék. Ennélfogva oly tényezőknek kell a dolomitkeletkezésnél szerepelniök, amelyek a vízmentes romboederes magnésit keletkezését alacsony hőmérsékleten teszik lehetővé. Alacsony, 5–20°-nyi hőmérsékleteken a magnesiumcarbonat több-kevesebb víztartalommal válik le az oldatból. Ha sikerül tehát a magnesiumkarbonátot e hőmérsékleteken is romboederes alakjában leválasztani, vagy valamilyen módon a calciumot és a magnesiumot közös molekulába hoznunk és e komplex molekulát hasadás nélkül romboederes carbonáttá átalakítanunk, úgy megoldottuk a calcium és magnéziumkarbonátok összekristályosodásának és vele — ha e feltételek a természetben is szerepelhetnek — a dolomitkeletkezés ügyét — legalább részben.

Az elméleti kémia mai állása szerint, a következő tényezőknek hatására gondolhatunk:

1. A reakció, illetve kristályosodás közegének osmosis nyomására, mint dehydratizatorra, amely a magnéziumkarbonátot alacsony hőmérsékleten is vízmentes normális alakjában kényszeríti levállani. E tényező hatását következő elgondolás magyarázza és indokolja. A kalciumszulfát vizes oldatából 2 molekula kristályvízzel gyps alakjában válik le. Oldjunk a kalciumszulfát mellett még oly anyagot, például konyhasót, amellyel nem elegyedik kristályosan és kettőssöt sem alkot vele. Ha ily oldatból is kristályvízzel válik le kalciumszulfát, úgy kristályvizét az oldatból vonja el, miáltal az oldat koncentrációja és vele az osmosis nyomása növekedik. Elgondolhatunk oly tömény konyhasó oldatot, amelynek osmosis nyomása nagyobb mint kalciumszulfát affinitása kristályvizéhez, amely esetben a kalciumszulfát kristályvízmentesen fog levállani. Ez a kalciumszulfát esetében tényleg meg is valósítható és a konyhasótelepek mentén található anhydritrétegek keletkezésének ez az oka és magyarázata.

2. Az OSTWALD-FRANKENHEIM-tétel értelmében, ha valamely anyag több módosulattal bír, kellő lassúság esetén, sohasem válik közvetlenül a viszonylagosan legkevesebb energiával bíró stabilis módosulat, hanem csak az energiatartalom sorrendjében a labilis módosulatokon át. A  $CaCO_3$ -ról VATER vizsgálatai óta tudjuk, hogy a stabilis kalciton kívül több<sup>1</sup> energiá-

<sup>1</sup> LINCK szerint (Naturwissensch. Wochenschrift 8. 691. (1909.)) az oldatból kiváló  $CaO_2$  genezise a következő lehet:



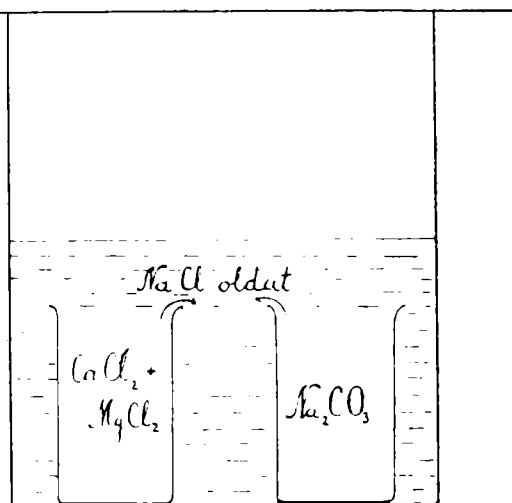
ban dúsabb és így reakcióképesebb módosulata létezik. Hasonló viszonyokat tételezhetünk fel a magneziumkarbonatoknál is, amennyiben a kristályos módosulatok rendszerint az először kocsonyás, a *Vateritre* emlékeztető módosulatból válnak ki. Ha tehát ily módosulatokban válik egymás mellett a kalcium és a magneziumkarbonat, úgy nagyobb reakcióképességük folytán valószínűbb a molekuláris egyesülésük.

3. Valamely ásványképző a kalciumot és a magnesiumot valamilyen közös molekulába egyesíti, amely másodlagosan alakulna át a kettős karbonáttá.

4. A külső nagy nyomás hatására, amennyiben lehetséges, hogy a két karbonát molekuláris vegyüléséhez (kettősső), illetve kristályos elegyedéséhez bizonyos minimális, a kritikus nyomáshoz hasonló nyomás szükséges. Jelen kísérleteimmel a két első tényező, a reakcióközeg osmosis nyomásának dehydratáló és a folyamat nagymérvű lassításának együttes hatását vizsgáltam.

A kísérleti elrendezésem a következő volt.  $CO_2$ -vel megtöltött, nagyobb 20 cm. magas, 15 cm. átmérőjű csiszolt peremű vastagfalú hengerben, két, 100, illetve 150  $cm^3$  űrtartalmú főzőpohár egyikében  $CaCl_2$  és  $MgCl_2$ , másikában  $Na_2CO_3$  telített oldatát helyeztem el oly módon, mint a 43. rajzon látható. Ezek elhelyezése után a nagy hengerbe, vékony gummicsovön óvatosan,  $CO_2$ -dal telített  $NaCl$  oldatot folytattam mindaddig, míg a hengereket körülbelül 1 cm-rel ellepte. Ha kellő óvatossággal dolgoztunk úgy, különösen a hígabb konyhasóoldatoknál nem keverődtek el az oldatok és így semminemű zavarosodás nem volt észlelhető. Ennekutána már előzőleg csapszirozott henger peremére tükör üveglapot szorítottam, amivel teljesen légmentesen zártam el. Az ilyen módon helyesen beállított kísérletnél csak néhány nap múltán lehetett valamelyes gyöngé opalizálást, karbonatos edény fölött zavarosodást észre venni, más esetben ez is elmaradt, csak néhány hét múltán az edénykék oldalfalára lerakódó kristálykák csillogása árulta el, hogy a cserebomlás nem pihen, hanem csak éppen a remélt nagy lassúsággal folyik.

A cserebomlás, amely ezen kísérleteknél történt, végeredményében a következő:  $(CaCl_2 + MgCl_2) + 2Na_2CO_3 + xH_2O \rightarrow (CaCO_3 + MgCO_3 + xH_2O) + 4NaCl$ . Azonban az egymásra ható anyagok külön edényben lévén, nem érintkeznek

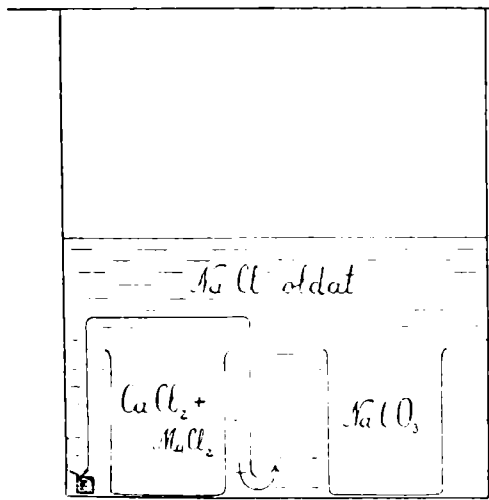


43. ábra.

Kísérlet a dolomitkeletkezéshez.

egymással közvetlenül, hanem csak a két edényt ellepő konyhasóoldat közvetítette diffúzióval. Az egyik edényből  $Ca+$  és  $Mg+$ -ion, a másikkól  $CO_3$ -ion diffundál a konyhasóoldatba, hogy ott találkozáva a kevésbé oldható alkálifém-karbonátokat alkossák. Az alkálifém-karbonátok kristályos leválását hátráltatja még, hogy a reakcióközeg  $CO_2$ -dal telített és így még közbülső hydrokarbonátok is keletkeztek. Ily kísérleti berendezéssel sikerült a reakció időtartamát a teljes egyensúly beálltáig több hónapi időtartamra kinyújtanom, sőt amidőn különösen meg akartam nyújtani és a töménykonyhasóoldat nagy fajsúlya okozta felkeveredés elhárítása céljából a  $CaCl_2$ -t és  $MgCl_2$ -t tartalmazó edénykét a 44. rajzban látható módon még egy nagyobb edénnyel is leborítottam — a diffúzióknak kézenfekvő lassítása folytán — 15 hónap eltelt, míg a teljes egyensúly beállott.

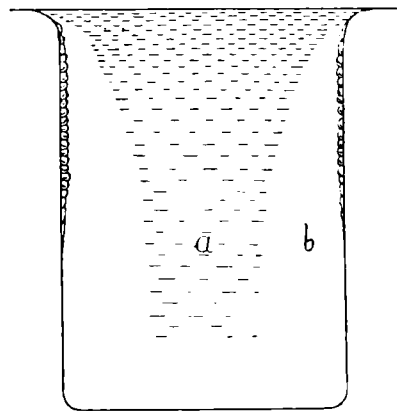
E kísérleti berendezés azonban még azon előnnyel is bírt, hogy egy-egy kísérleten belül a  $CaCl_2$  és  $MgCl_2$ -nak  $Na_2CO_3$ -mal szemben szinte vég-



44. ábra. Kísérlet a dolomitkeletkezés elméletéhez.

telen fölöslegétől, az ellenkező viszonylagos mennyiségekig az összes eshetőségek megvalósítottak, amennyiben a  $CaCl_2$  és  $MgCl_2$  oldatát tartalmazó hengerben a belediffundáló  $Na_2CO_3$  az egyenértékű mennyiségeken sokszorta alul marad, míg a  $Na_2CO_3$ -os edényben pedig sokszoros fölöslegben van a nátronokkal szemben. A két edény között levő konyhasó-oldatban e két határány közötti legteljesebb átmenetet kell feltételeznünk. Hogy e viszonylagos mennyiségek hatásáról is képet nyerjünk, az egész diffúzió területet 3 reakcióterületre bontottam, I. a sósedény, amelyben a  $CaCl_2$  és  $MgCl_2$  voltak fölöslegben a  $Na_2CO_3$  szemben, II. a nagy hengernek a két kis henger közé eső része, amelyben átmeneti mennyiségben hatottak egymásra a reagensek, III. a karbonatos edény, amelyben a  $Na_2CO_3$  volt fölöslegben az alkálifém-kloridokkal szemben. A kísérlet befejeztével az edény felbontása után pipettával az elemzés céljaira rögtön kiemeltem az illető helyekről megfelelő mennyiségű oldatot, a kristályokat desztillált vízzel való hirtelen leöblítés, a levegőn való óvatos szárítás után külög gyűjtöttem. Sőt a mikor a kristályok mennyisége megengedte, az egyes reakcióterületeket is több részre osztottam fel. Például külön gyűjtöttem a sósedény fenekén, belső oldalának alsó harmadára, felső harmadára, peremére és külső oldalára tapadó kristályokat, amelyeket külön is megvizsgáltam. Ez eljárás talán fölösleges szőrészálhasogatásnak látszik addig, míg el nem gondoljuk, hogy a hengerpohár fenekén maradt meg leginkább eredeti

töménységében és viszonylagos arányban a sópár, míg fenn a diffúzió folytán már hígult valamelyest az oldat, sőt a  $CaCl_2$  és a  $MgCl_2$  aránya is változott részben különböző diffúziósebességük következtében, részben a már megtörtént leválások folytán. Az edény szélső peremén és külső oldalán levő kristályok már tulajdonképen a második, az átmeneti reakcióterülethez tartoznak, ahol az őket termelő folyamatban még a  $CaCl_2$  és a  $MgCl_2$  voltak valamelyes fölöslegben szemben a karbonatos edény külső falára tapadó kristályokkal, amik a  $Na_2CO_3$  gyöngé fölöslegének köszönhetik létüket. Az elkülönítést megkönnyítette, hogy az edénykék falait nem egyenletesen, hanem többé-kevésbé élesen határolt gyűrűs övekben borították a kristályos anyagok. Hogy egy-egy edényen belül tényleg még ily különböző reakcióterületek léteztek, nagyon tisztán lehetett közvetlenül a kísérlet karbonatos edényében (45. ábra) észlelni. Ez edényben néhány héten át lehetett gyöngé fátyolszerű tölesért látni (45. rajz *a*), amely egyenes folytatása volt az (edény)perem hajlásának és így nem tudható be másnak, mint hogy a bediffundáló  $Ca$  és  $Mg$  iónak tehetetlenségük következtében főleg az elhajított kavics pályájához hasonlóan mozogtak. E tölesér alatt az edény falán láthatók voltak még a (*b*) kristályok, amelyek ha akár elsődleges reakciótermékek, akár a tölesér kocsonyás anyagának átkristályosodásából származnak, okvetlenül más jelentőséggel bírnak, mint a tölesér anyaga, amely hetek múltán felszaporodva, az edényke fenekére esett, ahol kiszárvta, mint porhanyós, látszólag alakatlan anyag volt elkülöníthető.



45. ábra. Kísérlet a dolomit keletkezés elméletéhez.

A kísérletek nagy, szükség esetén fűthető, souterrain raktárhelyiségben folytak, amelyben a hőmérséklet  $1-2^\circ$ -on belül állandóan  $18-20^\circ$  volt.

A kísérleti edények a főalappalra szerelt vastag márványasztalon állottak, úgy, hogy minden rázástól mentesítve voltak és így az anyagok keverődése csakis diffúzióval történhetett.

A karbonatos edényben rendszerint 29 gr kristályos natrium karbonatnak, a másikban az ezzel egyenértékű  $CaCl_2$  és  $MgCl_2$  oldatát helyeztem. A kísérletek javarészában az utóbbi vegyületek aránya  $1 CaCl_2 : 3 MgCl_2$  volt. A diffúziós közeg nem tiszta konyhasóoldat volt, hanem részben VATER<sup>1</sup>, részben magam tapasztalatai alapján kis mennyiségben oly anyagokat is oldottam beléje, amik a szép kristályosodást elősegítik (pl.  $(H_4N)_2SO_4$ ), a reakció egyenletességét biztosítják ( $KHCO_3$ ). Ezenkívül még oly

<sup>1</sup> Einfluss d. Lösungsgenossen auf die Kristallisation des Calciumcarbonates Groth. Zeitschr. f. Krist. 21. 433, II. 22. 209. III. 24. 366., IV. 24. 378., V. 27. 477.

menyiségű  $MgCl_2$ -ot is adtam hozzá, amennyi az egyensúly beállta után az oldatban maradt, nehogy ily módon túlságosan eltolassék a reakcióban résztvevő  $CaCl_2$  és  $MgCl_2$  aránya. Ennélfogva a diffúziós közeg literenként 24–275 g konyhasó mellett 4–5 gr  $MgCl_2 + 6 H_2O$  0·25 g  $(H_4 N)_2 SO_4$  1 g  $KHCO_3$ -t is tartalmazott. Az egyes kísérletek leírásánál azonban csakis az oldat konyhasómenyiségét adom meg.

A kísérleteket különböző idő múltán, 1·5–15 hónap elmulta után bontottam föl, hogy a levált kristályokat az egyensúly beállításának különböző fokában vizsgálhassam. Minden esetben tapasztaltam, hogy a kísérleteknél alkalmazott elzárási mód bevált, amennyiben a nagy hengerben a folyadék fölött levő légkörben elaludt az égő gyújtószál, jelezve, hogy a  $CO_2$  nem diffundált ki. Az elemzés céljaira kiemelt oldatokban meghatároztam a  $CO_2$ , a  $Ca$ , a  $Mg$  és a  $Cl$  mennyiségét. Ha mind a három edényben az oldalak összetétele azonos volt, akkor az egyensúly már beállott és a reakció befejeződött, ha nem úgy a különbözőség arányából hozzávetőleg megbeesülhetjük a folyamat előrehaladott voltát. A kristályos anyagokban meghatároztam a  $Ca$  a  $Mg$ , a  $CO_3$ , a  $H_2O$  és a hozzájuk tapadó  $NaCl$  mennyiségét. A kristálytani vizsgálatokat javarészt JUGOVICS LAJOS dr. egyet. tanársegéd úr volt szíves eszközölni. Sajnos, az anyag rendkívül finom szferolitos szerkezete csakis a fajsúly és a fénytörés meghatározását engedte csak meg.

A fajsúlyokat lebegtetési módszerrel határozta meg, nehéz folyadéku THOULET-féle oldat szolgált. Az oldat fajsúlyát pedig WESTPHAL-féle mérleggel határozta meg. Mivel az anyag nagyon porozus volt és így a hozzátapadó levegőbuborékok az anyag fajsúlyát megváltoztatták volna, úgy járt el, hogy a vizsgálandó anyagot a THOULET-oldatban exikátorba tette és a levegőt kiszivattyúzta.

Mint alább az egyes kísérleteknél látható, egy-egy anyagnál több mérést is végzett és az így nyert adatok középértékét vette.

Az anyag porozus és átlátszatlan volta lehetetlenné tette a behatóbb optikai vizsgálatot. Csak a nagyobb gömbalakú képződményekből lehetett annyira vékony csiszolatot készíteni, hogy e gömböcskék szferolitos szerkezetét megvizsgálhatta. A fénytörés megállapítására a BECKE-féle módszert használta. Különböző erősen fénytörő folyadékokba ágyazta a porított anyagot és az említett módszerrel meghatározta a két határértéket, melynél nagyobb és melynél kisebb az anyag fénytörése, azután az illető folyadékok törési együtthatóját határozta meg  $Na$  fényénél.

Az egyes kísérletek leírását a következőkben adom. A kísérletek az oldalak konyhasótartalmának növekedése sorrendjében következnek.



## 1. kísérlet.

A diffúziós közeg literenként 24 g  $\text{NaCl}$ -t tartalmazott. A 2 hónap (1910 X—XI.) múltán felbontott kísérletben nem állott még be az egyensúly.

Első, tájékoztató kísérlet lévén, sajnos, nem határoztam meg az oldatok összes alkotó részeit. A kis mennyiségű (0·5—0·8 g) kristályok szép (2—3 mm) hosszú egvéneket alkottak.

A karbonatos edényben  $\text{MgCO}_3$  tartalmú *Gay-Lussit*<sup>1</sup> ( $\text{CaMgCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) keletkezett. A kristályok állandói LÖW MÁRTON dr. úr vizsgálatai szerint ez anyagéval egyeznek. A *Gay-Lussit* egyensúlyi viszonyait WEGSCHIEDER és WALTER<sup>1</sup> tisztázták és megállapításaik szerint  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oldat és kalcit kölcsönös hatása 40° hőmérséklet alatt *Gay-Lussit*-et, 40° fölött Pirssonitet ad. Reámutatok ez anyag  $\text{Mg}$  tartalmára, amelynek  $\text{Ca}$ -hoz viszonyított mennyisége ( $\text{Ca}:\text{Mg}=5\cdot88:1$ ) elég nagy, ami azért jelentős, mert a természetben előforduló *Gay-Lussit*  $\text{Mg}$ -mentes, sőt *Boussingault*<sup>2</sup> *Lagunilla*-ból (*Merida* mellett) eredő anyag vizsgálatánál külön kiemeli ez anyag  $\text{Mg}$ -mentességét. A diffúziós edényben a kettős rhomboederekben (Löw dr.) kristályosodott  $\text{Mg}$ -tartalmú anyag oly kevés volt, hogy mennyileges elemzést nem végezhettem. A sós edényben teljesen hasonló módon kristályosodott anyag összetétele 98·4%  $\text{CaCO}_3$ +1·6%  $\text{MgCO}_3$  volt, a fajsúlya 2·727.

## 2. kísérlet.

A diffúziós közeg literenként 69 g  $\text{NaCl}$ -t tartalmazott. A 10·5 hónap 1911 (IV/15—1912 III/1.) múltán felbontott kísérletben mint az oldatok különböző összetételéből látható, az egyensúly majdnem, de még nem állott be teljesen, mivel a 2. rajzon jelzett módon lassítottam.

Az 1000 cm<sup>3</sup> oldat tartalmaz:

a karbonatos edényben 69·39 g  $\text{NaCl}$ -t, 0·00 g  $\text{Ca}$ -t, 5·68 g  $\text{Mg}$ -t és 2·168 g  $\text{CO}_2$ -t,

a diffúziós edényben 69·44 g  $\text{NaCl}$ -t, 0·00 g  $\text{Ca}$ -t, 6·300 g  $\text{Mg}$ -t és 2·154 g  $\text{CO}_2$ -t,

a sós edényben 69·47 g  $\text{NaCl}$ -t, nyomokban  $\text{Ca}$ -t, 6·454 g  $\text{Mg}$ -t és 1·830 g  $\text{CO}_2$ -t.

A kristályos anyag különböző habitással bírt, a karbonatos edény belső falán apró ½ mm-es gömböcskék, a nagy és a sós edényben nagyon finom kristályos por, amelyek elemzése következő adatokat szolgáltatja:

<sup>1</sup> Mon. f. Chem. 28. 633 (1907).

<sup>2</sup> Ann. chim. phys. (3) 7. 488 (1826).

Ca %	Ca % 40·09	Mg %	Mg % 24·32	CO <sub>2</sub> %	CO <sub>2</sub> % 60·00	H <sub>2</sub> O %	H <sub>2</sub> O % 18·01	NaCl %	A %-ok összege
A karbonatos edény belső falán									
0·00	—	18·6	0·7609	44·63	0·7438	33·59	1·865	*	—
A diffúziós edényben									
38·30	0·9570	0·96	0·0392	59·35	0·9892	—	—	1·5	100·11
A sós edényben									
39·22	0·9783	0·14	0·0570	59·04	0·984	—	—	1·58	99·98

\* Ez adatokat az anyag kevés volta miatt nem határozhattam meg.

Ez adatokat az anyag kevés volta miatt nem határozhattam meg.

A karbonatos edény anyagát javarészből *Nesquehonit* alkotja, amely mellett kis mennyiségben van valamilyen bazikus karbonat.

A diffúziós és sós edényben *Mg* tartalmú kalcit keletkezik, amelynek *Mg* tartalma a sós edény irányában csökken. Az alkotó részeket számítva, *NaCl* mentesen (mivel ez csak tapadó alkotó rész) következő arányokat kapjuk:

Diffúziós edény kristályai: 97·11 % *CaCO<sub>3</sub>*, 2·89 % *MgCO<sub>3</sub>*  
 Sós edény kristályai: 99·51 % *CaCO<sub>3</sub>*, 0·49 % *MgCO<sub>3</sub>*.

### 3. kísérlet.

A diffúziós közeg literenként 80 g *NaCl*-t tartalmaz, amihez hozzájárul, hogy a 1·5 hónap múltán felbontott kísérlet sósedényében az alig megindult reakciónak nagymennyiségű *CaCl<sub>2</sub>* és *MgCl<sub>2</sub>* tartalma. A karbonatos edényben a 45. rajzban feltüntetett a kísérlet folyamán, hosszú ideig a diffúzió-áramlás irányának megfelelő kúpot lehetett látni. E kúp alatt az edény falára kristályok rakódtak. Felbontáskor a kúp anyagát mint kecsenyát találtam meg az edény fenekén, sajnos azonban oly kis mennyiségben, hogy nem vizsgálhattam meg.

1000 cm<sup>3</sup> oldat tartalmazott:

a karbonatos edényben 80 g *NaCl*-t 0·0786 g *Ca*-t, 0·1090 g *Mg*-t és 9·375 g *CO<sub>2</sub>*-t,  
 a diffúziós edényben 80 g *NaCl*-t 0·1358 g *Ca*-t, 0·2604 g *Mg*-t és 1·490 g *CO<sub>2</sub>*-t,  
 a sós edényben 80 g *NaCl*-t, 25·933 g *Ca*-t, 11·06 g *Mg*-t és 0·65 g *CO<sub>2</sub>*-t.

Az egyensúlytól még nagyon távol volt a folyamat, mint ez a különböző reakció területek nagy mértékben különböző összetételéből megállapítható. A «sós» edényben hátramaradt *CaCl<sub>2</sub>* és *MgCl<sub>2</sub>* arányából 2 : 1 megállapítható, hogy a *Mg* ionok sokkal gyorsabban diffundálnak, mint a *Ca* ionok, amint különben ez várható is volt, mivel a *CaCl<sub>2</sub>* és *MgCl<sub>2</sub>*-t 1 : 3 arányban helyeztem az edénybe. De megállapítható az is, hogy a karbonat és a *Ca* s *Mg* ionok aránya is a legkülönbözőbb és így egy kísérleten belül a terület szerint tényleg a legkülönbözőbb alkotórészek vannak fölöslegben.

A karbonatos edény belső oldalát és peremét erős kristályos kéreg borította, a sós edényben kevesebb és kicsiny, a diffúziós edényben nagyon kevés anyagot találtam.

Az elemzés adatai a következők:

Ca %	$\frac{Ca \%}{40.09}$	Mg %	$\frac{Mg \%}{24.3}$	CO <sub>3</sub> %	$\frac{CO_3 \%}{60.00}$	H <sub>2</sub> O	$\frac{H_2O \%}{18.01}$	Na	A %-ok összege
A karbonatos edény belső faláról eredő anyag									
8.18	0.2045	7.29	0.300	42.67	0.7078	33.59	1.865	7.9	91.73
A diffúziós edényben nagyon kevés anyag volt									
A sós edény külső faláról (diffuz. terület)									
39.32	0.983	0.827	0.0335	59.06	0.984	—	—	?	99.20
A sós edény belső faláról									
36.48	0.912	2.91	0.0833	59.70	0.9949	—	—	?	99.09

Az anyagokat kristálytani vizsgálatra LÖW MÁRTON dr. úrnak adtam, akinél kellemetlen véletlen folytán vizsgálatra alkalmatlanná váltak és így az előzetes kémiai elemzés adataiból kell az anyag mibenlétére következtetnünk.

A karbonatos edény belső falára tapadó anyagban a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> találunk, a mi valószínűleg *Gay-Lussit* alakjában vegyült a CaCO<sub>3</sub>-al, amely komplex vegyület mellett valamelyik víztartalmú MgCO<sub>3</sub> is levállott. Ha szembe állítjuk az 1. és a 3. kísérlettel a másodikat, amelyben az egyensúly már majdnem beállott, úgy megállapíthatjuk, hogy a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tartalmú komplex vegyület csak a folyamat elején keletkezik és amint a közegből a reakció folytán a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> annyira fogyott, hogy az oldattal szembenem stabilis a kettőssé, akkor az ketté hasad és másodlagosan válik le az oldatnak megfelelő Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-mentes karbonat. A diffúziós térnek sós edény közelében levő részében és magában a sós edényben Mg tartalmú CaCO<sub>3</sub> válik le, hogy mily módosulatban, sajnos, a fennebb említett oknál fogva, nem állapíthattam meg.

#### 4. kísérlet.

A diffúziós közeg literenkint 107.6 g NaCl-t tartalmazott. A 11 hónap (1911. II. 15.—1912. I. 14.) múltán megszakított kísérletben az egyensúly majdnem teljesen beállott, bár a 2. rajzon jelzett módon lassítottam a folyamatot. Legtöbb szferolit a nagy diffúziós hengerben, legkevesebb a sóoldatok edényében keletkezett. Az anyag legjellegzetesebben a diffúziós edényben alakult ki. Nem kristály egyéneket, hanem apró 1/2—1 mm-es gömböcskéket alkot, amik úgy a folyadék felszínén úszva, mint az edény fenekén sok esetben lemezesen összenőttek. A karbonatos edény belső falán félmagasan 1/3 széles összefüggő gyűrűt alkot a levállott anyag

1000 cm<sup>3</sup> oldat tartalmazott:

a karbonatos edényben 107·60 g NaCl-t, 0·00 g Ca-t, 0·8246 g Mg-t és 1·802 g CO<sub>2</sub>-t,  
 a diffúziós edényben 107·5 g NaCl-t, 0·00 g Ca-t, 0·8301 g Mg-t és 1·602 g CO<sub>2</sub>-t,  
 a sós edényben 107·7 g NaCl-t, 0·00 g Ca-t, 0·8305 g Mg-t és 1·598 g CO<sub>2</sub>-t.

A leválatott anyag elemzése következő eredménnyel járt:

Ca %	Ca % 40·09	Mg %	Mg % 24·32	CO <sub>3</sub> %	CO <sub>3</sub> % 60·00	H <sub>2</sub> O %	H <sub>2</sub> O % 18·01	NaCl %	A %-ok összege
A karbonatos edény belső faláról szedett anyag									
nyomok	—	21·32	0·877	42·27	0·703	29·16	1·619	1·1	93·85
A karbonatos edény fenekén talált amorph-anyag									
nyomok	—	21·37	0·879	44·35 (?)	0·747	?*	—	?*	—
A diffúziós edény fenekén talált gömbös anyag									
0·64	0·016	21·20	0·872	44·16 (?)	0·738	30·60	1·695	2·0	96·29
A diffúziós edényben uszó gömbös anyag									
0·70	0·018	20·90	0·860	39·78	0·663	30·29	1·683	2·30	93·97
A sós edényben uszó gömbös anyag									
1·37	0·034	21·72	0·893	42·99	0·717	?*	—	?*	—

\* Kevés anyag miatt nem határozhattam meg.

Az egyensúlyhoz közelálló állapotot jelzik a kristályok majdnem azonos összetételei. JUGOVICS LAJOS dr. úr maghatározásai szerint az anyagok fajsúlya és törés mutatója a következő:

	fajsúlya (18-22°)	törésmutató határértékek Na-fénynél
a karbonatos edény belső faláról szedett anyag	2·0075—2·012	1·466—1·524
• • pereméről • •	2·0152	1·435—1·466
• • külső faláról • •	2·023	1·401—1·445
a diffúziós • fenekéről • •	2·054—2·068	1·435—1·466
a sós • külső faláról • •	2·020—2·048 (16°)	1·429—1·459
a sós • belső • •	2·040—2·049	1·435—1·466

A kicsiny gömböcskék mikroszkóp alatt sugaras és koncentrikus szerkezetet mutatnak, tehát tipikus szferolitek, aminek alkotó elemei nem látszanak egy-

neműeknek. A mely észlelést a kémiai vizsgálat eredménye is megerősíti, mivel az anyagok %-os összetétele nem egyezik egyik ismert magneziumkarbonátéval sem és így szintén két vegyület keverékére utal.

### 5. kísérlet.

A diffúziós közeg literenként 114·5 g  $NaCl$ -t tartalmazott. A kísérletet 3 hónap (1912. VII/10—X/15.) múltán felbontottam, mert a leválott anyagmennyiség gyorsan szaporodott. Úgy látszik e gyors leválás eredménye, hogy a többi kísérlettel szemben az anyag laza összeállású és nem nőtt erősen az edény falára. Az oldatok közelálló összetétele is arra mutat, hogy ez esetben a folyamat aránylag gyorsan, alig 3 hónap alatt megközelítette az egyensúlyi állapotot.

1000  $cm^3$  oldat tartalmazott:

a karbonatos edényben 114·3 g  $NaCl$ -t, 0·00 g  $Ca$ -t, 6·195 g  $Mg$ -t, 2·605 g  $CO_2$ -t,  
 a diffúziós edényben 114·2 g  $NaCl$ -t, 0·00 g  $Ca$ -t, 6·303 g  $Mg$ -t, 20·30 g  $CO_2$ -t,  
 a sós edényben 114·45 g  $NaCl$ -t, 0·00 g  $Ca$ -t, 6·435 g  $Mg$ -t, 2·195 g  $CO_2$ -t.

A kristályos anyag elemzése következő eredménnyel járt:

$Ca$ %	$\frac{Ca}{40\cdot00}$ %	$Mg$ %	$\frac{Mg}{24\cdot32}$ %	$CO_3$ %	$\frac{CO_3}{60\cdot00}$ %	$H_2O$ %	$\frac{H_2O}{18\cdot01}$ %	$NaCl$ %	A %-ok összege
A karbonatos edény anyaga									
25·46	0·6351	5·98	0·2458	54·95	0·9160	*	—	4·85	—
A diffúziós edény anyaga									
32·76	0·8175	4·76	0·1954	55·15(?)	0·9192	8·39	0·466	0·30	101·36
A sós edény anyaga									
34·38	0·8655	3·95	0·1624	54·53	0·9079	6·27	0·3488	0·35	99·13

\* Az anyag kevés volta miatt nem határozhattam meg.

Ez anyagok fajsúlyát, tekintettel rendkívül finom por voltára, nagyon nehezen határozhattuk meg. A meghatározások eredménye:

	fajsúly	törésmutatója
A karbonatos edény anyagának	2·282	1·472—1·545
A diffúziós edények anyagának	2·586	1·551—1·590
A sós edények anyagának	2·450	1·581—1·590

értékek között van

Az anyag híg ecetsavban csak melegítve oldódik és  $Co(NO_3)_2$  oldattal főzve nem, vagy csak részben színeződik. Ha ezzel egybevetjük az anyagok faj-

<sup>1</sup> Az anyag kevés volta miatt nem határozhattam meg.

súlyát és fénytörését, úgy megállapíthatjuk, hogy ez anyag  $CaCO_3$  és az eddig is leváltott bazikus magneziumkarbonat keveréke. A  $CaCO_3$  kalcit módosulatban van jelen.

Az összes kísérletek anyaga között ezen anyag a legfinomabb por, aminek szemecskéi alig érnek el néhány (20–30) mikronnyi átmérőt, úgy hogy még erős nagyításnál sem lehetett a szemecskék szerkezetét megállapítani, legföljebb a karbonatos edényben leváltotknál a szferolites szerkezetet sejteni.

Az anyag ily finom kialakulásának oka részben a gyorsabb leválásban, részben a töményebb konyhasóoldatnak tudható be.

### 6. kísérlet.

A diffúziós közeg literenként 183 g  $NaCl$ -t tartalmazott. A 3·5 hónap (1912. VII/5—X/23.) múltán félbeszakított kísérletben az egyensúly még nem állott be. A legtöbb anyag a karbonatos edény belső falának felső harmadán látszott rakodni. Ez azonban csak látszólagos, mert nagyon laza összeállású szemben a sósedény kevésnek látszó, de súlyos anyagával szemben. A diffúziósedényben keletkezett anyag szürkés és sósavban 1·615% barnás oldhatlan maradékot hagy, ami valószínűleg a konyhasó tisztátalanságaiból jutott beléje.

1000 cm<sup>3</sup> oldat tartalmazott:

a karbonatos edényben 182·53 g  $NaCl$ -t, 0·00 g  $Ca$ -t, 4·982 g  $Mg$ -t, 2·28 g  $CO_2$ -t,  
 a diffúziósedényben 183·63 g  $NaCl$ -t, 0·00 g  $Ca$ -t, 8·795 g  $Mg$ -t, 2·33 g  $CO_2$ -t,  
 a sósedényben 183·17 g  $NaCl$ -t, 0·00 g  $Ca$ -t, 9·343 g  $Mg$ -t, 1·694 g  $CO_2$ -t.

A kristályos anyag elemzése következő eredménnyel járt:

$Ca^{\circ}$	$Ca^{\circ}$	$Mg^{\circ}$	$Mg^{\circ}$	$CO_3$	$CO_3^{\circ}$	$H_2O$	$H_2O^{\circ}$	$Cl^{\circ}$	$Cl^{\circ}$	$Na^{\circ}$	$Na^{\circ}$	A <sup>o</sup> -ok
	40·00		24·32	°	60·00	°	18·01		2×35·45		2×23	összege
A karbonatos edény anyaga												
1·11	0·0277	19·30	0·7934	38·03	0·6339	34·24	1·902	6·04	0·0925	0·71	0·0149	99·43
A diffúziós edény anyaga												
2·02	0·0504	20·41	0·8393	36·77	0·6129	32·33	1·795	3·49	0·0491	**	—	(95·02)*
A sós edény anyaga												
37·40	0·930	1·09	0·0448	57·04	0·9507	**	—	**	—	**	—	—

\* Amihez még hozzáadandó 1·62% oldhatlan rész, tehát végösszeg 96·64.

\*\* Az anyag kevés volta miatt nem határozhattam meg.

A diffúziós, de különösen a karbonatos edény levált anyagában feltűnő nagy a  $Cl$  %-os mennyisége, aminek megfelelő nagy mennyiségű konyhasó tapadása az anyag lazasága mellett is valószínűtlen volt, miért is behatóbban megvizs-

gáltam. Meghatároztam a karbonatosedény  $Na$ -tartalmát, ami alig 0·71 %-nak adódott. 0·0925 egyenérték  $Cl_2$ -ral alig 0·0149 egyenérték  $Na_2$  áll szemben, miből következik, hogy a  $Cl$  belépett az alkalifémkarbonat molekulájába. Az irodalom-ból ismeretesek ilyenmő komplex vegyületek.

Ez anyagok a következő fizikai állandókkal bírnak:

	fajsúlya	törésmutatója
A karbonatosedény anyagának	2·008 (22°)	1·551—1·59
A diffúziósedény anyagának	2·007	1·551—1·59
A sósedény anyagának	2·636 néhány	1·59—1·656
	szem 2·768—2·771 között	közé esik.

A sósedény anyaga mikroszkóp alatt rendkívül finom apró gömböcskének mutatkozik, melyek elég erős fénytöréssel bírnak. A gömböcskék nagyon finoman kérget alkotnak, úgy hogy csak mikroszkóp alatt lehet észlelni, hogy e kéreg is szferolitekből áll. Az anyag majdnem tiszta  $Ca CO_3$ , amely javarészt híg  $Co(NO_3)_2$  oldattal főzve 1 percen belül ibolyaszínt vett fel. A reakció és fajsúly alapján ez anyag főtömegét *Vaterittel* azonosíthatjuk.

#### 7. kísérlet.

A diffúziós közeg literenkint 275 g  $NaCl$ -t tartalmazott. A 2·5 hónap múltán felbontott kísérletben még nem állott be az egyensúly, dacára annak, hogy a kísérlet beállításakor a már nagyon tömény konyhasóoldatot nem lehetett anélkül a reakciós oldatok fölé helyezni, hogy azok, ha nagyon kevésbé is, de fel ne zavarodjanak és így már néhány óra múltán gyöngye zavarodást lehetett látni a sósedény fölött.

1000 cm<sup>3</sup> oldat tartalmazott:

a karbonatosedényben 274·4 g  $NaCl$ -t, 0·00 g  $Ca$ -t, 0·7202 g  $Mg$ -t, 8·240 g  $CO_2$ -t,  
a diffúziós edényben 275·3 g  $NaCl$ -t, nyomokban  $Ca$ -t, 0·9282 g  $Mg$ -t, 1·176 g  $CO_2$ -t,  
a sósedényben 275·6 g  $NaCl$ -t, nyomokban  $Ca$ -t, 0·9312 g  $Mg$ -t, 1·176 g  $CO_2$ -t.

A leválott kristályos anyag a 6. sz. kísérlettel szemben egészen más, amennyiben a karbonatosedényben nem laza por, hanem az edény falára erősen tapadó csillogó kristályos kéreg, a diffúziós edényben pedig egyenlőtlenül kialakult kristályos lepedék: a sósedényben könnyen leváló kristályos dudorok. Ez anyagok elemzésének adatai a következők:

Ca %	$\frac{Ca \%}{40 \cdot 00}$	Mg %	$\frac{Mg \%}{24 \cdot 32}$	CO <sub>3</sub> %	$\frac{CO_3 \%}{60}$	H <sub>2</sub> O %	$\frac{H_2O \%}{18 \cdot 01}$	Na Cl %	A %-ok összege
A karbonatos edény anyaga									
3.99	0.0997	17.42	0.7169	42.49	0.781	33.56	1.863	2.55	98.91
A diffúziós edény anyaga									
39.12	0.978	0.69	0.0283	58.80	0.983	—	—	*	99.61
A sós edény anyaga									
38.53	0.961	0.72	0.0292	59.75	0.996	—	—	*	99.00

\* Az anyag kevés volta miatt nem határozhattam meg.

A karbonatos edényben a többi kísérlet alkalmával keletkezett bázikus magnéziumkarbonat, míg a sósedényben a *CaCO<sub>3</sub> Vaterit* módosulata keletkezett.

### Összefoglalás.

A jelen kísérletek célja az volt, hogy megállapítsák  $CaCl_2 + MgCl_2 + Na_2CO_3 + H_2O$  reakcióban a tömeghatásokat, főleg azonban a reakcióközegben oldott közömbös anyag, a *NaCl* osmosis nyomásának és a folyamat nagymérvű lassításának hatását a reakció lefolyására. A kísérletek akövetkező megállapításokat eredményezték:

A térben elkülönített hatóanyagok diffúzió útján történő rendkívül lassú reakciója következtében leváló magnéziumkarbonat dehydratizálására nem elegendő még a legtöményebb *NaCl* oldat ozmosis nyomása sem és így nem keletkezett vízmentes, hanem bázikus víztartalmú magnéziumkarbonat, amellyel nem egyesült dolomittá, a reakció nagymérvű lassítása folytán elsődlegesen tényleg energiadúsabb módosulatban keletkező *Ca CO<sub>3</sub>*.

A *CaCl<sub>2</sub>* és *MgCl<sub>2</sub>* oldatait tartalmazó edények kristályos anyagainak vizsgálata alapján megállapítható tényként, hogy ha oly oldatba, amelyben *Ca* és *Mg* fölös mennyiségben van jelen, lassan *CO<sub>3</sub>* ion diffundál, úgy elsősorban a *Ca* válik le *Ca CO<sub>3</sub>* alakjában, amelyhez szilárd oldatként kis mennyiségű *Mg CO<sub>3</sub>* elegyedik. A *Mg CO<sub>3</sub>* viszonylagos mennyisége a kristályokkal egyensúlyban álló oldat abszolút *Mg* tartalmától függ, azonban bizonyos határt nem léphet túl. E legnagyobb mennyiség, amit a *CaCO<sub>3</sub>* feloldhat, 4 % *Mg CO<sub>3</sub>*-ra tehető, mert amint a koncentráció viszonyok több *Mg* kiválását követelik, úgy az, már mint külön fázis, a viszonyoknak megfelelő magnéziumkarbonat alakjában kristályosodik, mint ezt 5. kísérlet igazolja. E megállapítások megerősítik azon föltevést, hogy közönséges (0–20°) hőmérsékleten és nyomáson a kalcit és a magnezit nem izomorfok, minélfogva nem is elegyhetnek egymással kristályosan és valószínűleg az egynemű kalcitkristályok *Mg CO<sub>3</sub>* tartalmukat szilárd oldat alakjában bírják.



A töményebb  $NaCl$  oldatokkal egyensúlyban maradó  $CaCO_3$  nem kalcit, sem aragonit, hanem amint a  $Co(NO_3)_2$  oldattal szemben való viselkedés és a faj-súly alapján megállapítható *Vaterit*.

A  $Na_2CO_3$  oldatot tartalmazó edényben leválott anyagok vizsgálatából azt kell következtetnünk, hogy a *v a r t a l a n* diffúzió esetén  $Ca$  kis mennyiségben juthatott beléje, mert a vele szemben diffundáló  $CO_3$  annak a tömeghatás törvé-nyének megfelelően, még útközben leválasztották. A kísérletek kezdeti szakában az edényben a  $Na_2CO_3$  volt fölös mennyiségben, minek következtében ez komplett vegyület alakjában szintén kikristályosodik, mint ezt a rövid idő múltán megsza-kított kísérletek karbonatosedényében talált *Gay hussit*-nek megfelelő is igazolja. Amint azonban a reakció előrehalad, úgy csökken a  $Na_2CO_3$  töménysége, minek következtében a komplex-vegyület már nincs egyensúlyban az oldattal, miért is az kettéhasad és másodlagosan bázikus magneziumkarbonat kristályosodik. Ez anyag összetétele szűk határokon belül állandó és a gyökök  $4MgCO_3, Mg(OH)_2 + 2 \cdot 2H_2O$  arányban vannak. E középérték körül ingadoznak a különböző kísér-letek anyagai, a mi részben a finoman sugaras gömbhéjjas szerkezet szálai közé tapadó különböző mennyiségű beszáradt amyerting nem tökéletesen egyenmő voltának tudható be.

E kísérletsorozat eredményeként a dolomit kelet-kezésére vonatkozólag végérvényesen megállapítható, hogy közönséges ( $0-20^\circ$ ) hőmérsékleten és légköri nyo-más alatt a dolomitkettősső semminemű oldattal nincs egyensúlyban, minek következtében dolomit oly kör-ülmények között nem keletkezik, ha csak valamilyen ás-ványképző közvetítő hatása nem teszi ezt lehetővé.

Tanulmányom befejezte után jelent meg R. SPANGENBERG<sup>1</sup> rendkívül értékes és érdekes «Die künstliche Darstellung des Dolomits» című közleménye, melyben leírja, hogy sikerült dolomitot előállítania, oly módon, hogy magas  $90^\circ$ -nyi hőmérsékleten  $15-20$  légköri nyomás alatt *Vaterit*-et magneziumkarbonat-oldat hatásának tett ki. A keletkezett dolomit mennyisége a hatás idejéve egyenes arányban volt és csak akkor szűnt meg a dolomit-keletkezés, ha már nem volt *Vaterit* jelen, amely a dolomit kelet-kezéssel párhuzamosan aragonittá, illetve calcittá alakul. A kalcit már nem egyesült a magneziumkarbonattal dolomittá, hanem az magnezit alakjában válik le. Szoba hőmérsékleten és légköri nyomás alatt nem keletkezett dolomit, hanem *Vaterit* mellett víztartalmú magnezium válott le. Kissé magasabb ( $50-80^\circ$ -nyi) hőmérséklet és nagyobb  $1-5$  atm. nyomáson a LINEK-féle elegykarbonat kelet-kezik, melynek  $Mg$  tartalma a hőmérséklettel és nyomással egyenes arányban növekedik. SPANGENBERG vizsgálatai megerősítik vizsgálataim kiindulási pontját és felfogásom helyességét, a menyi-ben kétségtelenül megállapítják, hogy magneziummal csak az energiadús *Vaterit*-módosulat léphet reakcióba.

Budapest, 1912. június 5-én.

Készült a budapesti kir. magy. tudományegyetem II. sz. kémiai intézetében.

<sup>1</sup> GROTH, Zeitschr. f. Krystallagr. LII. 529–5670. (1913).

# A TALAJ MANGÁN-TARTALMÁNAK MENNYISÉGI MEGHATÁROZÁSÁRÓL.

Irta: HORVÁTH BÉLA dr.<sup>1</sup>

A talaj mangán-tartalmáról kevés vizsgálati anyag található az irodalomban és az elemzési eredmények is csak elvétve tüntetik föl a mangán-tartalmat, ámbar minden talajt, vagy legalább is a talajok túlnyomó részét mangán-tartalmúnak kell feltételeznünk. E feltevés helyességét nézetem szerint igazolja azon tény, hogy a kőzetek — melyeknek mállási termékeül tekinthető általában a talaj — legnagyobb része mangán-tartalmú, továbbá igazolják JADIN és ASTRUC<sup>2</sup> azon vizsgálatai is, amelyek a növények mangán-tartalmára vonatkoznak. E szerzők az általuk megvizsgált 32 különböző növényesaládba tartozó 80-féle növény mindegyikében találtak kisebb-nagyobb mennyiségű mangánt. Végül igazolják az alábbközölt kolorimetriás úton végzett meghatározásaim is, amelyek szerint az eddig megvizsgált körülbelül 50 talajminta mindegyike tartalmaz mangánt, és pedig 0·03—0·08 ‰ között ingadozó, sósavval kivonható mangán-tartalmat.

Azon körülmény, hogy a talaj mangán-tartalmát csak nagyon kevés elemzési adat tünteti föl, annak tudható be, hogy a mangán meghatározására használatos talajelemzési módszerek — az ammoniás és az acetatos módszerek — igen körülményesek és csak kevésbé megbízhatók, továbbá, hogy a talaj mangán-tartalma igen csekély és a talaj anyagforgalmában a mangánnak ezideig fontosságot nem tulajdonítanak. A talajelemző kémikusok tehát igen gyakran mellőzik a talaj mangán-tartalmának megállapítását.

A két módszerről az elemző kémiai kézikönyvekben sem találkozunk előnyös bírálattal. JANNASCH<sup>3</sup> csak ritkán tartja megbízhatónak. TREADWELL<sup>4</sup> szerint csak nagy gyakorlat után nyerhetők pontos eredmények. HILLEBRAND<sup>5</sup> szerint egyáltalában nem adnak pontos eredményt.

A jelen dolgozatom célja a talaj mangán-tartalmának mennyiségi meghatározására használatos módszerek megbízhatóságának megállapítása, és egy eljárás kidolgozása, melynek segítségével a mangán aránylag gyorsan és pontosan meghatározható.

<sup>1</sup> Előadta a Magyarhoni Földtani Társulat 1914. január 7-iki szakülésén.

<sup>2</sup> Journ. Pharm. Chim. 1913. pag. 155.

<sup>3</sup> JANNASCH. Leitfaden der Gewichtsanalyse 1897. pag. 59.

<sup>4</sup> TREADWELL. Quantitative Analyse 1911. pag. 127.

<sup>5</sup> HILLEBRAND. Analyse der Silicat- und Karbonatgesteine. 1910. pag. 97.

Az alábbiakban közlöm először is mind az ammoniás, mind az acetatos módszerre vonatkozó vizsgálataim eredményét.

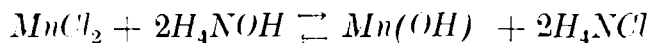
Az ammoniás eljárás lényege az, hogy a vas-alumíniumot fölös mennyiségű klórammonium jelenlétében ammoniával leválasztjuk és a szűrletből határozzuk meg brómmal vagy hidrogénperoxiddal a mangánt. Ezen eljárás szerint a talaj sósavas kivonatahoz a vas, alumínium, titan, foszfor leválasztása céljából fölös mennyiségű klórammoniumot és ammoniát adunk, s az egészet vízfürdőn addig melegítjük, míg csak az oldat ammonia szaga eltűnik. Ezután leszűrjük, a csapadékot forró vízzel jól kimossuk, s a szűrletet bepároljuk. Az esetleg újból kiváltott csapadékról az oldatot leszűrjük, s a csapadékokat egyesítjük. A mangánt azután a szűrletben határozzuk meg olyképpen, hogy azt ammoniával gyengén lúgossá tesszük, és amyi brómos vizet adunk hozzá, hogy a folyadék barnaszínű legyen: ezután 1 órán át vízfürdőn melegítjük, a mikor is a mangán, mangán-dioxydhydrat  $MnO_2 \cdot H_2O$  alakjában leválik. Azonban az általam megvizsgált öt talajkivonat egyikéből sem váltott le mangán, holott mind mangán-tartalmú volt. Ennek okát abban találtam, hogy a mangán egy nagy része már a vasalumínium-csapadékkal együtt levált, a másik része pedig átment ugyan a szűrletbe, de oly kicsiny mennyiség, hogy az a brómmal szemben tanúsított érzékenységi határon alul maradt. A vasalumínium-csapadékhoz keveredett mangánt meghatározandó, a csapadékokat híg kénsavban oldottam és kolorimetriás úton állapítottam meg azok mangán-tartalmát. Erre vonatkozó elemzési eredményeimet az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat.

A kísérlet száma	Vett talajkivonat <i>Mn</i> -tartalma g-ban	Csapadék <i>Mn</i> -tartalma colorim. úton		A szűrlet <i>Mn</i> -tartalma		
		g-ban	vett <i>Mn</i> -ra % -ban	<i>Br</i> -al	számítás útján g-ban % -ban	
1.	0.001220	0.001147	94.00	nem mutatható ki	0.000073	6.00
2.	0.001386	0.001303	94.01		0.000083	5.99
3.	0.000686	0.000543	83.23		0.000143	16.77
4.	0.001347	0.000694	51.52		0.000653	48.48
5.	0.001430	0.00293	20.48		0.001137	79.52

Ezen adatok alapján tehát az ammoniás eljárás az előbb leírt formában talajkivonatok mangán-tartalmának meghatározására nem használható, mert e módszerrel a mangán mennyisége pontosan nem állapítható meg.

Ezen kedvezőtlen eredmények oka az, hogy a vas és alumíniumnak ammoniával való leválasztásakor a



reverzibilis folyamatnak megfelelően a mangán egy része, esetleg egész mennyisége is leválhatik, és pedig a tömeghatás törvénye szerint annál több, minél kevesebb a reakcióelegyben az ammoniumsó mennyisége, s annál kevesebb, minél

több az ammoniumsó. De ha gondoskodunk is az ammoniumsó fölöslegéről, a reakció a sokféle alkotórészt tartalmazó talajkivonatban még sem megy az alsó nyíl irányában olyan símán, mint az elméletileg várható volna. További hátrány származik még abból is, ha az ammoniumkloridos oldat egyideig a levegőn áll, mikor is oxydáció folytán kevésbé oldható, sötétbarna manganihydroxyd képződik, mely úgy ammoniában, mint ammoniumkloridban oldhatatlan. A szűrletbe tehát a legtöbb esetben olyan kevés mangán kerül, mely már brómmal vagy hydrogénszuperoxyddal ki sem mutatható. Érthető ezekből, hogy talajelemzéseknél — a szűrletet használván a mangán meghatározására — rendszerint semmi, vagy nem pontos mangántartalmat állapítottak meg.

Az elemzés további menetében a mangán vagy oldatban marad, vagy a kalcium- és magnézium-csapadékhoz keveredik, s ezek értékét befolyásolja, miként azt az erre vonatkozó és a 2. táblázatban közölt kísérleteim eredményei bizonyítják. A táblázat 1—3. rovataiban közölt kísérleteket az 1. táblázat 1—3. rovataiban leírt talajoldatok vas és alumínium csapadékának szűrleteivel végeztem; a 4—6. rovatokban közölt kísérleteket más olyan próbákkal végeztem, amelyeknél a vas és alumíniumról leszűrt mangántartalmú oldatban a mangán brómmal ugyancsak nem volt kimutatható.

2. táblázat.

A kísérlet száma	100 cm <sup>3</sup> sósavas kivonat			Az eredeti Mn-tartalom hány %-a ment át a		A szűrletben a Ca és Mg leválasztása után oldatban maradt Mn	
	Mn-tartalma g-ban	Ca O	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Ca O-hoz	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -hez	g-ban	%-ban
		csapadékának Mn-tartalma g-ban					
1.	0·001220	0·000008	0·000038	0·66	3·12	0·000027	36·98
2.	0·001386	0·000007	0·000029	0·51	2·10	0·000050	60·24
3.	0·000686	0·000032	0·000091	4·67	13·27	0·000020	13·99
4.	0·000780	0·000031	0·000075	3·97	9·62	—	—
5.	0·000596	nem mutatható ki	0·000050	0	8·39	—	—
6.	0·001325	nem mutatható ki	—	0	0	—	—

A táblázat adatai mutatják, hogy a magnézium-csapadékhoz mindig több mangán keveredik, mint a kalcium-csapadékhoz. Ugyanezt tapasztalta STEIGER is 8 mészkő elemzésénél. Ezen eredmények szerint — melyeket HILLEBRAND<sup>1</sup> közölt — az eredeti mangán-mennyiség 0—22·5%-a a kalcium-csapadékkal, 0—76·7%-a pedig magnéziumammonium-foszfáttal vált le. Ugyanezen mészköveknél a vasalumínium-csapadékkal levált mangán mennyisége az eredeti mangán-tartalom 5·6—100 %-a között ingadozott, mely értéket azonban STEIGER nem kísérleti úton, hanem az összes mangán-tartalom és a CaO illetve Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> csapadékhoz

<sup>1</sup> loc. cit. pag. 115.

keveredett mangán-mennyiség különbségéből számítás útján állapította meg. A kísérletileg meghatározott érték azonban kisebb lett volna azon mangán-mennyiséggel, mely nem vállott le a kalcium és magnéziummal, hanem oldatban maradt.

A talaj mangánmennyiségét az *acetatos* módszerrel is meghatároztam, mely módszer lényege az, hogy a vas-aluminiumot nátriumacetáttal leválasztjuk, és a szűrletben határozzuk meg brómmal, klórral vagy hidrogénperoxyddal a mangánt. Minthogy az acetatos-meghatározást GEDROIC és KÖNIG kétféleképen írják le, mindkét módszert, mely egymástól csak csekély eltérést mutat, megpróbáltam, s a következő eredményekhez jutottam:

GEDROIC<sup>1</sup> eljárása szerint a talaj sósavas kivonatát nátriumkarbonáttal gyengén lúgossá tettem, majd felfőzés után az oldatot ecetsavval kissé megsavanyítottam. Fölös mennyiségű nátriumacetat hozzáadása után kétszeres mennyiségű forró vízzel felhígítottam és gázlángon fölforraltam. Két percnyi forralás után, mikor is a keletkezett csapadék leülepedett és a fölötte lévő folyadék színtelen lett, az oldatot azon forrón leszűrtem. A csapadékot azután kevés nátriumacetatot tartalmazó forró vízzel jól kimostam. A szűrletet bepárologtattam, s az esetleg még kivált csapadékról újból leszűrtem, s azt az előbbihez adtam. A szűrlethez a mangán meghatározása céljából annyi brómos vizet öntöttem, hogy a folyadék barnaszínű lett, és azután vízfürdön addig melegítettem, míg az oldat teljesen elszíntelenedett és a mangándioxydhydrát barnásfekete pelyhes csapadék alakjában kivált. A csapadékot leülepedés után leszűrtem és forró vízzel kimostam. Az átszűrt oldathoz ismét brómos vizet adtam és melegítettem, hogy a mangán tökéletes leválását biztosítsam. A nyert csapadékokat platina-tégelybe téve kiizzítottam. A kiizzított csapadékot a sok szennyezéstől megszabadítandó kevés hígított sósavval majdnem szárazra párologtattam. Ezen reakció-elegyet azután egy hengerüvegbe átmostam és ammoniumkarbonáttal telítettem. 12 órai meleg helyen való állás után a kivált mangánkarbonátot leszűrtem, forró vízzel kimostam, platinatégelyben kiizzítottam és mint  $Mn_3O_4$  mértem. De meghatároztam a vas-aluminium-csapadék mangán-tartalmát is, hogy vajjon tényleg az összes mangán átment-e a szűrletbe. E célból a csapadékot híg kénsavban feloldottam, s a mangánt kolorimetriás úton határoztam meg.

A nyert eredményeket a 3. táblázat 1. kísérleti sorozata tartalmazza.

KÖNIG<sup>2</sup> acetatos eljárása szerint a talaj sósavas kivonatát nátriumkarbonáttal, kis adagokkal óvatosan túltelítettem addig, míg gyenge zavarodás nem állott elő. Ezen zavarodást kevés sósavval feloldottam és fölös mennyiségű nátriumacetatot adtam hozzá. Ezután körülbelül hatszoros mennyiségű forró vízzel felhígítottam, 1—2 percig közvetlenül lángon főztem, s a csapadékot leülepedni hagytam. A további műveleteket, melyek megegyeznek GEDROICÉIVAL, ugyanúgy végeztem, mint azt előbb leírtam, azzal a különbséggel, hogy a mangánt nem brómmal, hanem 60—70° C-nál klórgázzal választottam le.

<sup>1</sup> Földtani Közlöny 1912. pag. 534.

<sup>2</sup> KÖNIG. Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. IV. Auflage 1911. pag. 31.

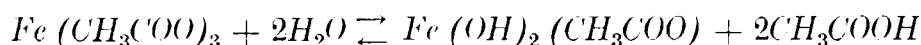
A nyert eredményeket a 3. táblázat 2. és 3. kísérleti sorozata tartalmazza.

3. táblázat.

A kísérlet száma	Az alkalmazott módszer szerzője	Vett talajkivonat <i>Mn</i> -tartalma g-ban	Csapadék		Szűrlet		A szűrletből nyert <i>Mn</i> -csapadék tartalmazott colorimetriás úton			
			<i>Mn</i> -tartalma				<i>Mn</i> -t		tisztátlanságot	
			color. úton		grav. úton		g-ban		% -ban	
			g-ban	vett <i>Mn</i> -ra % -ban	g-ban	vett <i>Mn</i> -ra % -ban	g-ban	vett <i>Mn</i> -ra % -ban	g-ban	% -ban
1.	Gedroic	0.00001	0.59	(0.0073) 0.0055	(429.4) 323.5	0.0015	88.24	(0.0058) 0.0040	(386.66) 266.66	
2.	König	0.0017	0.0001	5.82 0.0018	105.88	0.0008	47.0	0.0010	55.55	
3.	König		nyom.	nyom.	0.0029	170.59	0.0017	100.00	0.0012	41.38

E táblázat adatai azt bizonyítják, hogy úgy GEDROIC, valamint KÖNIG eljárása szerint az összes mangán-mennyiség nem mindig megy át teljesen a szűrletbe, hanem egy része a vas-alumíniummal együtt leválik. Ennek oka a következő:

Az



reverzibilis egyenlet szerint képződő ferriacetat vizes oldatban a hőfok emelkedésével mindinkább nagyobbodó hydrolysises bomlást szenved, mely bomlás már a víz forráspontján aluli hőmérsékletnél is teljessé válik olyképpen, hogy a ferriacetat teljesen leválik mint bázisos ferriacetat, mely híg gyenge savakban nem oldódik. Azonban minél több bázisos ferriacetat válik le a fenti egyenlet szerint, annál több ecetsav is képződik, tehát az oldat mindinkább savanyúbb lesz. Ha tehát nem gondoskodunk elegendő mennyiségű acetationnak  $CH_3COO$  a reactio-elegyhez való adásáról, hogy az elektrolytos dissociáció szabályai szerint a képződő ecetsav bomlását leszállítsuk, akkor az erősebben savanyú oldatban a reactio a fenti egyenletben az alsó nyíl irányában megyen végbe, tehát a vas nem válik le teljesen, hanem egy része átmegy a szűrletbe. Ha pedig annyi acetátot adunk az oldathoz, hogy a vas leválása lehető tökéletes legyen, a hydrogen-ionok koncentrációját annyira megesökkentjük, hogy mangán leválása is válik lehetségessé, mert a mangándioxydhydrat igen híg gyenge savban már oldhatatlan. Más szóval, nem szabad az oldatnak sem erősen savanyúnak, sem gyengén savanyúnak lenni. Minthogy pedig nehéz eltalálni, hogy az oldat ne legyen se erősen savanyú, se nagyon gyengén savanyú,<sup>1</sup> hanem e két határ közötti, a mangán egy része — bár sokkal kevesebb, mint az ammoniás módszernél — nagyon könnyen a vas-alumíniummal együtt leválhatik. Azonban ha sikerült is a mangán összes

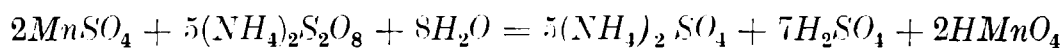
<sup>1</sup> MITTASCH. Über die Genauigkeit der Acetatmethode bei der Trennung von Eisen und Mangan. Zeitschrift für analytische Chemie 1903. 42. kötet, pag. 492.

mennyiségét a szűrletbe átvimmünk, az ebben gravimetriás úton meghatározott mangán-tartalom jóval nagyobb a tényleges mangán-tartalomnál, minthogy a brómmal vagy klórral leválasztott mangándioxydhydrát mindig tartalmaz többkevesebb káliumot, nátriumot, továbbá kalciumot és magnéziumot (sőt zinket, nikkelt, kobaltot és rezet is akkor, ha a vizsgálandó anyag tartalmazza ezeket). Tehát a brómmal vagy klórral való leválasztás nem vezet tiszta mangán-csapadékhoz, mert még ennek újra oldása és a mangánnak újra leválasztása által is, mint a fenti eredmények mutatják, csak olyan terméket kapunk, mely szánsalmasan tisztátalan  $Mn_3O_4$ . Tehát az acetatos módszerrel sem érhetünk el pontos eredményeket.

Újabban STRITAR<sup>1</sup> a talaj mangán-tartalmát titrimetriás úton határozza meg. Módszere azon alapszik, hogy a mangánt salétromsavas közegben bizmuth-superoxyddal permangánsavvá oxydálja, a rózsaszínű oldatot fölös normal hydrogensuperoxyddal elszínteleníti, s ennek fölöslegét permanganáttal méri. Ezen eljárás is hosszadalmas és a szerző maga is beismeri, hogy kicsiny mangántartalmú talajoknál módszere közvetlenül nem használható.

Miután tehát kísérleti adataim útján meggyőződést szereztem arról, hogy a súlyanalitikai eljárások a kicsiny mangán-tartalomnál nem adnak megbízható eredményeket és STRITAR titrimetriás módszere is közvetlenül nem mindig használható, a colorimetriás utat gondoltam és találtam is legcélravezetőbbnek a talaj mangán-tartalmának meghatározására.

Az alkalmazandó módszer alapjául a mangánnak MARSHALL<sup>2</sup> által először ismertetett azon igen érzékeny reakciója, illetve módszere ígérkezett, mely azon a kísérleti tényen alapul, hogy a mangán erősen oxydáló szerrel, pl. ammonium-persulfáttal



egyenlet szerint permangán-savvá oxydálódik, melynek koncentrációja azután ismert erősségű permanganáttal való összehasonlítás által colorimetriás úton könnyen meghatározható. Ezen reakción alapszik az ásványok,<sup>3</sup> továbbá HAAS<sup>4</sup> eljárása szerint a víz és BERTRAND<sup>5</sup> módszere szerint az organikus anyagok mangán-tartalmának meghatározására szolgáló colorimetriás módszer is. Továbbá ezen reakción, illetve a kaliumpersulfát oxydáló hatásán alapszik ERNYEIMEK<sup>6</sup> a víz mangán-mennyiségének meghatározására szolgáló jodometriás módszere is.

<sup>1</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 1913. 52. kötet, pag. 337.

<sup>2</sup> The Chemical News, 1901. 83. kötet, pag. 76. Centralblatt 1901. I. pag. 705.

<sup>3</sup> H. E. WALTERS. The Chemical News 84. 1901. pag. 239–40. Centralblatt 1902. I. pag. 68. HILLEBRAND Analyse der Silicatgesteine 2. kiad. 1910. pag. 118.

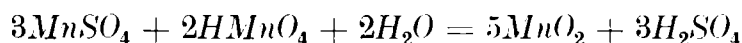
<sup>4</sup> Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln, 1913. 25. köt. pag. 392. Ezen eljárást módosította SCHOWALTER Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln 1913. 26. kötet, pag. 104., továbbá HARTWIG és SCHELLBACH Zeitschrift für Untersuchung von Nahrungs- und Genußmitteln 1913., 26. köt., pag. 439., módosította továbbá LÜHRIG, Chemiker Zeitung 1914, 38. évfolyam, pag. 781.

<sup>5</sup> Bull. Soc. Chim. de France (4) 9. pag. 361–70. Centralblatt 1911. I. 2. pag. 1884.

<sup>6</sup> Chemiker Zeitung 32. kötet 1908. pag. 41.

A reakció azonban a fenti egyenlet szerint ilyen sémán csakis akkor folyik le, ha 1. a jelenlevő mangán koncentrációja meglehetősen csekély, továbbá 2. katalyzátornak, pl. ezüst-nitrátnak, illetve ezüst-ionnak jelenlétében, 3. klórmentes, 4. kénsavas és 5. szerves anyagot nem tartalmazó közegben, végül 6. hogy a reakció gyakorlatilag használhatóvá legyen, a szobahőmérsékletnél magasabb hőfoknál kell a reakciónak lefolyni.

Ugyanis 1. a mangánnak quantitative permangánsavvá való oxydációja nagyobb mennyiségű mangán jelenlétében nem következik be, mert a képződött permangánsav a fölös mennyiségű mangano-sóval — s a mangán pedig túlnyomóan mint ilyen van a talajban jelen — reakcióba lép, és



egyenlet szerint mangándioxydból álló csapadék is képződik, s mint ilyen kolorimetriás eljárással közvetlenül meg nem határozható. Kísérleteim azt mutatták, hogy 0·0025 g mangán 10 cm<sup>3</sup>-nyi oldatban colorimetriásan még meghatározható, de ennél magasabb mangántartalom 10 cm<sup>3</sup>-nyi oldatban pontosan már nem határozható meg. Ha azonban az ilyen koncentrációjú oldatot desztillált vízzel hígítjuk, a mangán-tartalom meghatározható, miként azt a 4. táblázatban közölt elemzési eredmények mutatják.

4. táblázat.

A kísérlet száma	Az oldat térfogata cm <sup>3</sup> -ben	Az oldat Mn-tartalma		Talált Mn		Csapadék alakjában bevált Mn	
		g-ban	%-ban	g-ban	%-ban	g-ban	%-ban
1.	10	0·011986	0·12	0·004141	34·55	0·007845	65·45
2.	50		0·024	0·00429	35·87	0·007687	64·13
3.	100		0·012	0·004320	35·04	0·007666	63·96
4.	250		0·0048	0·004767	39·77	0·007219	60·23
5.	500		0·0024	0·011787	98·34	0·000199	1·66
6.	1000		0·0012	0·011932	97·55	0·000054	0·45

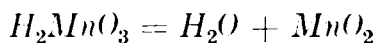
Eddig azonban, minthogy talajelemzéseimmél 2 gr talajnak megfelelő 100 cm<sup>3</sup>-nyi sósavas kivonatban határoztam meg mindig a mangán-tartalmat, még ilyen magas mangán-tartalmú talajra nem akadtam s ezért valószínű, hogy az említett kedvezőtlen viszonyok ilyen mennyiségű talaj elemzésénél nem igen fordulnak elő. A legkisebb mangánmennyiség, mely még colorimetriás úton meghatározható, kísérleteim szerint 0·0000033 g mangán 100 cm<sup>3</sup>-nyi oldatban.

Hogy a mangán permangánsavvá oxydálódjék, szükséges másodszor, hogy a reakció katalyzátornak, pl. ezüstnitrátnak, illetve ezüstionnak jelenlétében folyjék le, mert enélkül a mangán túlnyomó része



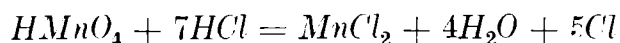
egyenlet szerint mint mangánossav illetve minthogy ez





egyenlet szerint bomlékony, mint mangándioxyd leválik s ez esetben a colorimetriás meghatározás nem volna végezhető. Vizsgálataim szerint azonban ezen reakció nem minden esetben megy ilyenténképen végbe, mint ezt pl. TREADWELL<sup>1</sup> leírja, hanem csak a kénsav egy bizonyos koncentrációján alul következik be. Magasabb koncentrációnál mangándioxyd nem képződik, mert az oldat színtelen marad, illetve észrevehető változás nem áll elő. Erre vonatkozó méréseim azt bizonyítják, hogy 20 cm<sup>3</sup>-nyi oldatban, melyben a mangántartalom 0.002958 gr., ezüstnitrát nélkül csak 0—13.6%-nyi kénsavtartalom mellett képződik mangándioxyd. ennél magasabb kénsav-koncentrációnál az oldat színtelen marad. Azonban ugyancsak 20 cm<sup>3</sup>-nyi oldatban, ha a mangán-tartalom 0.000197 gr., mangándioxyd csak 0—3.4%-nyi kénsavat tartalmazó közegben képződik; 8.5%-nyi kénsav-koncentrációtól fölfelé már mangándioxyd nem képződik, hanem az oldat színtelen marad.

A közegnek, melyben a mangánnak permangánsavvá való oxydációja lefolyik 3. kloridot tartalmaznia nem szabad, mert a permangánsav abban az arányban, amiben képződik, a klórhydrogén által, mely a használt savnak a kloridra való hatása által keletkezett



egyenlet szerint kloridképződés közben elbomlik. Elegendő mennyiségű ezüstnitrát alkalmazása által azonban kiküszöölhető. A permangánsavvá való oxydáció 4. kénsavas közegben folyik le símán és leggyorsabban, salétromsavas közegben az oxidáció sebessége csökken. A mangánra vizsgálandó oldatnak 5. nem szabad szerves anyagot tartalmaznia, mert a képződött permanganát ezek oxydálása közben elbomlana. Végül 6., minthogy a perszulfát oxydáló hatása szobahőmérsékleten rendkívül lassan megy végbe, hogy az átalakulást aránylag rövid idő alatt teljessé tegyük, a reakció-sebesség és a hőmérséklet közötti összefüggésre vonatkozó törvény alapján még a hőmérsékletet, melyen a mangánnak és a perszulfátnak egymásra való kölcsönhatását lefolyni engedjük, megfelelő mértékben növelnünk kell. Erre a célra mint legegyszerűbb eszközökkel elérhető s elég magas hőmérsékletet, a vízfürdő hőfokát használhatjuk.

Ezek után áttérek a talaj sósavas kivonatában a mangán mennyiségi meghatározására szolgáló colorimetriás eljárás gyakorlati kivitelének ismertetésére:

2 gr talajnak 100 cm<sup>3</sup>-nyi sósavas kivonatát a szerves anyag elroncsolása és a klór eltávolítása céljából porcelláncsészében tömény salétromsavval vízfürdőn kétszer szárazra bepároljuk. Majd 50 cm<sup>3</sup> 50%-os kénsavval való kétórás melegítés által a salétromsavat elűzzük. A maradékot vízzel felhígítjuk s a klór esetleges nyomai lekötésére, de meg reakciógyorsítóul is, híg ezüstnitrát-oldatot adunk az oldathoz. Ha csapadék vagy zavarodás áll elő, az oldatot vízfürdőre addig melegítjük, míg a csapadék össze nem áll, mely után az oldatot félliteres mérőlombikba leszűrjük, a csapadékot jól kimossuk és 20—30 cm<sup>3</sup> híján a jelen

<sup>1</sup> Qualitative Analyse 7. kiadás 1911. pag. 139.

alulig vízzel feltöltjük. Ezután 4—5 gr. ammoniumpersulfát hozzáadása után a lombikot vízfürdőre állítjuk. A persulfáttal ne takarékoskodjunk, mert annak oxydáló képessége növekvő savtartalommal csökken<sup>1</sup>, tehát annál több persulfátot alkalmazunk, minél nagyobb a sav mennyisége. Legmegfelelőbb kénsav-koncentrációnak az 5%-osat találtam: kicsiny kénsav-koncentrációnál az oxydáció nem megy végbe. A vízfürdőre állított oldatban nagyobb mangántartalommal a permanganát színe csakhamar láthatóvá válik, míg kisebb mangántartalommal a vöröses színeződés csak bizonyos idő múlva tűnik elő. Minthogy a persulfát oxydáló hatása annál nagyobb hőmérsékleten következik be, minél nagyobb a szabad sav mennyisége, következik, hogy a melegítést annál hosszabb ideig kell végezni, minél több szabad savat tartalmaz az oldat. A lombikot a vízfürdőről csak akkor vehetjük le, ha az oldat színe már nem erősödik. Ezután az oldatot lehűtjük. Ha a színyarvát esetleg sötét (amit azonban az eddigi megvizsgált talajoknál nem észleltem), akkor minthogy növekedő mangántartalommal az eredmények megbízhatósága csökken, hígítás végett a folyadékot egy nagyobb mérőlombikba öntjük, vízzel a jelen alulig fölhígítjuk, jól összerázzuk és 2 gr persulfát hozzáadása után még 5—10 percig vízfürdőn melegítjük, majd lehűtjük. Lehűlés után az oldatot a coloriméterben ismert erősségű káliumpermanganáttal összehasonlítjuk s a kísérleti adatok alapján kiszámítjuk a mangán-tartalmat. Coloriméterül kísérleteimhez mint legcélszerűbbet, a SCHREINER-félet használtam.

Néha előfordul, hogy a képződött permanganát színe nem tisztán ibolyaszínű, hanem többé-kevésbé barnás árnyalatot is mutat. Ez esetben az oxydáció nem teljes és az eljárást meg kell ismételni.

A colorimetriás módszer megbízhatóságának megvizsgálása céljából végzett méréseimet az alábbi 5-ik táblázat tartalmazza. Az 1—3. alatt végzett méréseket olyan talajkivonattal végeztem, amelynek ismert mangán-tartalmához még különböző mennyiségű mangánt is adtam: a 4—5. alatt végzett méréseket mesterséges talajkivonattal végeztem, melyhez pontosan meghatározott mangán-mennyiséget adtam.

5. táblázat.

A kísérlet száma	Az oldat térfogata cm <sup>3</sup> -ben	Az oldat Mn-tartalma		Talált Mn g-ban	Külömbőség	
		g-ban	%-ban		g-ban	%-ban
1.		0.000200	0.00008	0.000212	— 0.000012	— 6.00
2.		0.000400	0.00016	0.000417	— 0.000017	— 4.25
3.	250	0.000600	0.00024	0.000632	— 0.000032	— 5.20
4.		0.000840	0.00033	0.000903	— 0.000063	— 7.50
5.		0.001460	0.00058	0.001498	0.000038	2.60

Ezen táblázat adataiból az tűnik ki, hogy az eltérés az alkalmazott és a talált mangán-mennyiségek között nem nagyobb, mint a mennyi az oldatrészeket

<sup>1</sup> BAUBIGNY, Comptes rendus **136**, pag. 444. és 1325.

lemérésénél és a colorimetriás eljárásnál elkövethető kísérleti hibáktól eredhet. E módszer tehát, nézetem szerint, jól használható a talajkivonatok mangántartalmának mennyiségi meghatározására.

Kelt Budapesten, 1914 január 8-án.

Készült a m. k. földtani intézet kémiai laboratóriumában.

## A HERKULESFÜRDŐI HÉVFORRÁSOK RADIOAKTIVITÁSÁRÓL.

Ir a: WESZELSZKY GYULA dr.<sup>1</sup>

Herkulesfürdő Krassó-Szörény vármegyében, meredek sziklahegyek között, a Cserna-patak völgyében fekszik. A fürdő céljaira használt források vizei magasabb (38—53 C°) hőmérsékletűek. A források egy része liaszagyagpalából, másik része mészkőből fakad. A források fakadási helyétől nem messze, a Cserna folyásával ellentétes irányban haladva, a mészkő alól hatalmas gránittömbök bukkannak a felszínre. Az agyagpalából fakadó források vize kénhidrogén tartalmú, a mészkőből fakadóknak kénhidrogén jelenlétét nem mutatták ki.

Herkulesfürdő a m. kir. kincstár tulajdonát képezi s azt jelenleg a saját kezelésében igazgatja. A nagyméltóságú m. kir. földművelésügyi miniszterium megbízásából ez év nyarán, részben a helyszínén, részben laboratoriumi kísérletekkel vizsgálatokat végeztem, a melyeknek célja volt, hogy a vízben oldott radioaktív testeket s azok mennyiségét kimutassam. E vizsgálatok eredményéről, továbbá az azzal kapcsolatban végzett megfigyeléseimről lesz szerencsém a következőkben beszámolni.

Megvizsgáltam a Szápáry, az Erzsébet I., Erzsébet II. (közvetlenül az Erzsébet-forrás mellett, az úttest alatt fakadó kis forrás), a Ferenc, Lajos, Károly és Herkules forrás vizét. A vizsgálatra használt vizet, hogy belőle a mérítéskor semmi radiumemanatio el ne vesszen, egy külön erre a célra készült evacuálható fémpalackba gyűjtöttem s a mérést magam konstruálta elektrometerrel oly módon végeztem, miként azt már több közleményben leírtam s így megismételni fölöslegesnek tartom.

Méréseim eredményeit, nem a régebben, s gyógyszerkészítményeknél ma is használatos, úgynevezett Mache-egységekben, sem oly módon, mint azt az azelőtti közleményeimben tettem, a Curienétől annak idejében indítványozott radium milligramm secundum vagy minutum, hanem az 1910-ik évi Bruxellesi radiologiai kongresszus elfogadta «Millicurie» egységben (egy millicurie = az egy milligrammal egyensúlyban lévő radium emanatio) fejezem ki. A mérési adatok ily módon való kifejezésének előnye, hogy az adatokat közvetlenül ismert

<sup>1</sup> Előadta a Magyarhoni Földtani Társulat 1914 január 7-én tartott szakülésén.

töménységű radiumoldattal való összehasonlítással nyerjük, ennél fogva azok a számítási és azoktól a hibaforrásoktól, melyek a készülék állandóinak megállapításakor keletkeznek, mentek és mentek attól a hibától, hogy a készülék lemeze szállítás közben többé-kevésbé mindig megsérül s így különböző adatokat mutat, mint eredeti állapotában.

Megjegyzem, hogy azt az ideális célt, amelyet a Bruxellesi kongresszus elérni akart, hogy minden egyes kísérletet vagy legalább is egy kísérletsorozatot, közvetlen egy radiumoldattal való összehasonlítással kapjunk meg, mint azt FARZADI GERŐ úrnak mintegy másfél évig tartó kísérleteiben kimutatta, nem tudjuk elérni. Ugyanis, mint az FARZADI úr és mások kísérleteiből is kitűnt, a híg radiumoldatokból hosszabb-rövidebb idő alatt bár láthatatlan mennyiségű radium válik ki s a kész oldat összetételét változtatván, nem használható összehasonlító készítményül, de egyébként is annyi nehézség áll az ilyen közvetlen összehasonlítás útjában, hogy azt gyakorlatilag egyszerűen kivihessük, azt hiszem le kell mondanunk. Ezt a nehézséget elkerülendő, én egy közvetítő eljárást kerestem, melyet részletesebben FARZADI úr dolgozatának megjelenése után fogok közölni. Lényege ennek az eljárásnak, hogy egy beforrasztott csőben lévő szilárd radiumos készítmény  $\gamma$  sugárzását hasonlítottam össze ismert töménységű radiumoldatból nyert emanatio  $\alpha$  sugárzásával, ily módon megállapítottam, hogy a csőben lévő készítmény  $\gamma$  sugarai által előidézett vezetőképesség mennyi radiumemanatio-okozta vezetőképességnek felel meg. Hogy ez az eljárás jól bevált, bizonyítja, hogy minden egyes kísérletét két különböző nagyságú és kapacitású készülékben kétszeresen végezve, a két-két mérés közötti legnagyobb eltérés 8·8% volt. Ekkora eltérést is csak egy esetben, az Erzsébet I. forrás vizénél kaptam. Ezt a forrást nem tudtam közvetlenül elérni, itt a víz egy épület mögött a sziklafalból először egy természetes sziklamedencébe csurog, s innen jut egy földbe fektetett csővön keresztül a hűtőmedencébe. E csőből, ahol a víz emanatio-tartalmának egy részét már elveszítette, gyűjthettem a mérésre szánt vizet, itt a különbség tehát nem is a mérési hibából, hanem jórészt onnan származott, hogy a különböző időben gyűjtött víz emanatio-tartalmában volt kis különbség.

Az egyes források radiumemanatio-tartalmát két-két meghatározás középértékét véve, 1000 cm<sup>3</sup> vízben a következőnek találtam:

Ferencz forrás	.....	0·10 × 10 <sup>-6</sup>	Milliecurie
Erzsébet	« I.	0·23 × 10 <sup>-6</sup>	«
«	« II.	0·34 × 10 <sup>-6</sup>	«
Szapáry	«	0·33 × 10 <sup>-6</sup>	«
Lajos	«	1·44 × 10 <sup>-6</sup>	«
Herkules	«	2·51 × 10 <sup>-6</sup>	«
Károly	«	6·59 × 10 <sup>-6</sup>	«

A fenti adatokból kitűnik, hogy a herkulesfürdői vizek radioaktivitása meglehetősen különböző. A Ferenc-, Erzsébet- és Szapáry-források vize kevesebb, a Lajos-, Herkules- és Károly-forrás vize több radiumemanatiót tartalmaz oldva.

A magyarországi ásványos vizek radioaktivitása eddig még kevéssé van megvizsgálva. A külföldi források vizei már behatóbban vannak e szempontból

tanulmányozva, csak hogy a legtöbb ilyenféle vizsgálatot főként Németország és Ausztriában a fontaktoscop nevű készülékkel történt. A leolvasást ez eszközzel rendszeren vagy közvetlenül a víz merítése után végzik, vagy ha az később történik, úgy a vizet kiöntve külön határozzák meg a radioactív lerakódás okozta vezetőképességet s így számítják a vízben oldott emanatio okozta vezetőképességet. A mérésnek ez a módja kényelmes és gyorsan végrehajtható, tájékoztató adatok nyeresére jó, de az így nyert adatok nem eléggé megbízhatók arra, hogy számszerű összehasonlításra használhatók legyenek. Ezért, ha a vizek radioaktivitását más ásványos vizek aktivitásával össze akarom hasonlítani, úgy azt, miután pontos adat csak kevés áll rendelkezésünkre, ezt főként eddig szerzett tapasztalataim alapján tehetem meg s az irodalomban található adatokat csak úgy használhatom fel, hogy a vizsgálati módszer leírásából következtetek arra, hogy a közölt adat mennyire közelíti meg a valódi értéket.

Az eddigi tapasztalataim után itélve, a herkules-fürdői Ferenc-, Erzsébet- és Szápáry-források vizének aktivitása olyan, mint a nagyobb mélységből előtörő vastagabb földréteget átjárt ásványos vizek átlagos radioaktivitása szokott lenni. A Lajos-, Herkules- és Károly-forrás aktivitása azonban ennél jóval nagyobb és aktivitásuk körülbelül olyan, mint a budai Gellérthegy tövében fakadó források aktivitása.

A radium, mint azt számtalan vizsgálat bizonyítja, egyike a legelterjedtebb elemeknek, végtelen csekély mennyiségét a talajban mindenütt megtaláljuk. A radiumemanatiót a közönséges talajvizekben is megtaláljuk. A nagyobb mélységből előtörő ásványos vizek radiumemanatio-tartalma rendszerint nagyobb, mint a közönséges talajvizeké. Eddigi tapasztalataim szerint, nálunk Magyarországon az ásványos vizek radiumemanatio-tartalma  $0.1-0.5 \times 10^6$  Millicurie között váltakozik. A jelen esetben felmerül tehát a kérdés, hogy a Lajos-, Herkules- és Károly-forrás vizének a rendesnél jóval nagyobb radiumemanatio-tartalma honnan származik. Ismerünk ugyan forrásvizeket, amelyeknek radiumemanatio-tartalma jóval nagyobb, mint a fentemlített forrásoké, de ezek legtöbbje elhagyott vagy még üzemben lévő olyan bányauregekben fakad, melyekből uránércet fejtettek vagy fejtenek még ma is. Ezeknél tehát a radiumemanatio eredetét ismerjük. Nálunk Magyarországon eddig még uránérctelepét nem ismerünk.

A kőzetek közül radiumban leggazdagabbak a gránitok. Herkulesfürdő területén, mint említettem, hatalmas gránittömbök bukkannak a fölszínre. Valószínű, hogy a radiumemanatio eredetileg innen kerül a forrásokba. De egyrészt a gránit tömör kőzet lévén, radiumemanatio-tartalmának csak elenyésző kis részét adja át a vele érintkező víznek, ez magában nem magyarázza meg a víz emanatio-tartalmát, annál kevésbé, mivel valószínű, hogy a herkulesfürdői gyengébben aktív források a mélységben szintén találkoznak a gránittal. Annál is inkább valószínű ez, mert az összes források vize közül legmelegebb a Szápári artézi kút vize, tehát nem lehet megokolni, miért aránytalanul kevesebb ezek radiumemanatio-tartalma, mint az utóbbiaké. A herkulesfürdői források vizsgálatánál szerzett tapasztalataim megerősítik azt a következtetésemet, melyet a budai források vizsgálatánál nyert adatokból vontam le. A budai hévvizekről

közölt dolgozatomban szószerint a következőket írtam:<sup>1</sup> «A vulkanikus kőzetek közül az eddigi vizsgálatok szerint radiumban leggazdagabb a gránit. Lehet, hogy a források ágyát alkotó kőzeteknek bázisai radiumban dúsabb gránit s innen a radiumemanatio.

De egyrészt eddig olyan radiumban dús gránitot, mely annyi radiumemanatiót tudna átadni, a mennyi a vizsgált radiumban dúsabb források vizében van, tudtommal nem ismerünk, másrészt a gránit tömör kőzet lévén, az emanatiót bezárva tarja, tehát ez magában nem magyarázza meg e jelenséget. Azonban, mint azt már említettem, itt megvan a lehetősége annak, hogy a nagy mélységben a magas hőfokú és nagy nyomású víz a kőzeteket átkristályosítja, egyes alkotórészeit kilúgozza, másutt lerakja. Nem lehetetlen, hogy miként a baritot, helyenkint radiumban dúsabb vegyületeket halmoz össze. Ez esetben meg volna a magyarázata annak, hogy miért éppen a Gellérthegy tövében fakadó források radiumemanatio-tartalma a legnagyobb. A Gellérthegy főközete dolomit. Ebben a víz, mint azt az Erzsébet-híd építésekor szerzett tapasztalatok és a források szája mutatják, széles barlangokat tud vájni. E barlangok mélyenfekvő szakaszaiban a víz évszázadok óta radiumban dúsabb iszapot halmozott össze s ezen keresztül szivárogva ettől nyerheti most emanatio-tartalmát. Ebből a szempontból nézve, teljesen hasonló ezekhez a Herkulesfürdő-források geológiai helyzete, csak hogy míg a budai forrásoknál csak sejteni lehet a gránit jelenlétét, addig Herkulesfürdőn ott látjuk azt. A herkulesfürdői kevésbé aktív Erzsébet-, Ferenc- és Szápári-források kristályos palából, az erősebben aktív Lajos-, Károly- és Herkulesforrások mészkőből fakadnak s a Herkules-forrás vize a hegy oldalából tágasabb barlangon keresztül kerül a napfényre. Valószínű tehát, hogy Herkulesfürdőn, a föld mélyében átkristályosodási folyamat megy végbe s ott a gránitból kilúgzott radiumból, radiumban dúsabb tellúrek képződnek. Hogy a herkulesfürdői víz útjában átkristályosodási folyamat végbemegy, bizonyítja, hogy a Szápári ártézi-kút földfelett ivezetékét már egyszer ki kellett cserélni, mivel az a vízből alig 10 év alatt kivállott, főként kalciumszulfátból álló kristályos kéreg teljesen eldugta.

A radium, ha eredeti lelőhelyén van, mindig uran társaságában fordul elő s mostani ismereteink szerint abból képződik. Radiumban legdúsabbak a durvaszemű gránitok, a pegmatitok. Ezek szemecsei között igen gyakran mikroszkopi nagyságú uran-esillánkristályok találhatók. Magyarországon eddig tudtommal még nem találtak uran-ásványokat. Én azt hiszem, hogy nem volna fölösleges munka, hogy ha a Herkulesfürdő környékének geológiai vizsgálata alkalmával figyelmünket az ottani gránitokra ilyen szempontból is kiterjesztenők.

A herkulesfürdői források közül radiumemanatióban leggazdagabb a Károly-forrás. A Károly-forrás szűk nyíláson és a hegyoldalból közvetlenül a magasabban fekvő bővizű Herkules-forrás szomszédságában bugyog elő s minden valószínűség szerint közös eredetű. Tekintve e körülményt, azt vártam, hogy a Herkules-forrás aktivitása közelítőleg olyan lesz, mint a Károly-forrásé. Mint a fenti adatok-

<sup>1</sup> A budapesti hévvizek radioaktivitásáról és eredetéről. Math. és Term. tud. értesítő XXX. kötet. 2. füzet. 376. lap.

ből kitűnik, a Károly-forrás aktivitását körülbelül háromszor akkorának találtam, mint a Herkules-forrásét. Ez a tapasztalat arra a feltevésre vezetett, hogy a Herkules-forrás vize meteorikus vízzel keveredik. Ezt bizonyította az is, hogy vizsgálataim végzésekor a Herkules-forrás vizének hőmérséklete jóval alacsonyabb volt, mint a Károly-forrás vizéé. Ugyanekkor azt tapasztalom, hogy a Herkules-forrás vizének hőmérséklete rövidebb időközönként is változik. E változásnak okát keresendő, négy napon át 2—2 órás időközökben megmértem, illetve az ottani fürdőszolgával mértem, a víz hőmérsékletváltozását. Hogy a mérési adatok egymással összehasonlíthatók legyenek, a mérést egy és mindig ugyanazon a helyen, ott ahol a víz a herkulesfürdői medencébe folyik, végeztem.

Mérési adataim a következők :

A mérés ideje	A víz hőfoka				
	aug. 20-án	aug. 21-én	aug. 22-én	aug. 23-án	aug. 24-én
éjjel 3 ¼ 1 órakor	—	41	41	42.7	42.3
“ 3 ¼ 2 “	—	—	—	43	42.5
reggel 4 “	—	42	42	43	42.5
“ 6 “	—	42	42	43.5	43
“ 8 “	—	43	42	44	44
d. e. 10 “	—	43	43	44	—
déli 12 “	—	43.5	44	45	—
d. u. 2 “	—	39	39	43	—
“ 4 “	—	37	38	41	—
“ 6 “	35	36	37	39	—

Megjegyzem, hogy ezekre a mérésekre nem voltam elkészülve s miután a magammal vitt hőmérő éppen a Herkules-forrásnál történt mérések közben eltörött, e mérések csak közönséges fürdőhőmérővel történtek. E mérésekből is határozottan kitűnik az, hogy a víz hőmérséklete naponként is oly módon ingadozik, hogy délben a legmelegebb, s estére lehül. Azonkívül, ha az egy és ugyanazon órában történt mérési adatokat hasonlítjuk össze, számbavéve azt, hogy a hőmérőn  $\frac{1}{10}$  fokokat már megfigyelni nem lehetett, azokból az tűnik ki, hogy a víz hőfoka 20-ától 23-áig emelkedőben volt, 24-én egy kissé csökkent. Ez utóbbi jelenség magyarázatát adja, hogy a vizsgálatomat megelőző időszakban tartós esőzések voltak. Vizsgálataim végzésekor néhány napig száraz időjárás volt, 23-án reggel bő zápor esett. A víz hőfoka tehát a száraz idő alatt emelkedett, de már 24-én a 23-án reggel esett eső hatására a hőfoka kissé lecsökkent. Ez a körülmény azt mutatja, hogy az esővíz meglehetősen rövid úton jut a forrás vizéhez, mert már egy nap múlva annak hatását a forrás hőmérsékletén észre lehet venni. Ami a víz napi hőingadozását illeti, azt a forrásmedence sajátos alakjával lehet megmagyarázni. Meg kell jegyezni, hogy én a forrásmedence berendezését pontosan nem ismerhettem meg, annak képét csak részben a látottakból, részben elbeszélésből,

de főként a fönti adatokból s az azok nyérése közben szerzett tapasztalatokból tudom magammak megkonstruálni.

A Herkules-forrás meredek hegy oldalán barlangszerű nyílásból kerül elő. Közvetlenül a forrás szája előtt épült a régi Herkulesfürdő, ezelőtt a feltöltött úttest fekszik s az előtt mintegy két és fél méter mélységben a Cserna-patak medre. Ha a forráshoz akarunk jutni, úgy az alacsony fürdőépület mögötti lépcsőkön fölfelé haladva körülbelül az épület tetőzetének magasságában kicsi vasajtót érünk el, amelyen át barlangszerű nyílásba jutunk. A barlang körülbelül másfél—két méter széles. A lábunk alatt kőfal van s ehhez erősítve egy zsilipszerkezet láncát látjuk. A barlang magassága olyan, hogy abban a bejárat mögött még egyenesen meglehet állni, de befele mindig alacsonyabb lesz s a barlang maga is megszűkül. A bejárat mögötti kőfalon túl mintegy méternyi mélységben látjuk a felduzzasztott vizet, amely ebből a medencéből két külön csővezetéken át természetes eséssel, egyrészt a forrás előtt fekvő Herkules- és az attól mintegy 1000 lépésnyire fekvő Szápári-fürdőbe jut. Eredetileg a forrás vize valószínűleg teljesen szabadon ömlött a barlangból az előtte folyó Cserna-patakba. A vizet minden valószínűség szerint mesterségesen duzzasztották fel azért, hogy annak elég esése legyen ahhoz, hogy a távolabb fekvő fürdőbe is saját esésével tudjon eljutni. Évekkel ezelőtt, miután tapasztalták, hogy a barlang nyílásában összegyűlt víz esős időben lehül s az itt összegyűlt nagyobb mennyiségű víz újból csak nehezen melegszik fel, a barlangtól a Cserna medréig nyúló alagutat vájtak s ezt zsilippel zárták el. Esős időben a lehült vizet esténként lebocsátják s hogy reggelre a fürdők részére elegendő víz gyűljön össze, a zsilipet rendszerint éjjel után ismét elzárják.

Mint a fönti adatokból kitűnik, a barlangban összegyűlt víz este a zsilip kinyitása előtt a leghidegebb. Este 6 órától éjfélig a víz a zsilipen át szabadon a Cserna-patakba folyik. Éjjel után a zsilipet elzárják, a víz a barlangban emelkedik. Nemsokára a zsilip elzárása után a barlangban annyira emelkedik a víz, hogy azt a csővezetéket, mely a barlangot a Herkules-fürdővel köti össze, eléri. A víznek hőmérséklete ekkor már jóval magasabb, mint este volt, de még délig emelkedik s déltől fogva esni kezd. Ez első pillanatban meglepő jelenségnek csakis a következő magyarázata lehet:

A barlang belsejében valahol, külön ereken át jön a hideg s külön repedésen keresztül a meleg víz. Úgy a meleg, mint a hideg víznek a barlangba ömlő mennyisége arányos a vizet szállító nyílások keresztmetszetével és a víz nyomásával. Ha a meleg víz nyomása közel állandó, a hideg vízé ellenben esős időben jóval nagyobb, mint a száraz időszakban, úgy esős időben több, száraz időben kevesebb hideg víz fog a meleg vízhez keveredni.<sup>1</sup> Ha a víz szabadon folyhatna ki

<sup>1</sup> A fönti kifejezés, amikor a hideg és meleg víz nyomásáról, mint két egyenlő tényezőről beszélek, az esetben, ha a víz földalatti útjára is tekintettel akarunk lenni s ebből a szempontból megkülönböztetéseket akarunk tenni, helytelen lehet. De a jelen esetben, amikor két különböző eredetű víznek egy-egy közös helyen való találkozásáról van szó s a kérdést csak ebből a szempontból vizsgáljuk, akkor amikor a hideg víz beömlése, nemcsak közvetlenül az esőzés vagy áradás alkalmával történik, hanem azoktól csak befolyásoltatik s azután is tovább tart, tehát a meteorikus víz valami módon előbb fölraktározódik, miután egy akár mesterséges, akár természetes szélesebb vagy hajszálrepedésekből álló vezetéken



nyílásán, úgy annak hőmérséklete csak az időjárással változnék meg, de napi hőingadozást azon nem észlelhetnénk. De tegyük fel azt az esetet, hogy a víz annyira van földuzzasztva, hogy a duzzasztás következtében keletkezett vízoszlop magassága a meleg víz nyomásával egyenlő. Ekkor a meleg víz áramlása megszűnik, a hideg vízé ellenben, ha annak nyomása nagyobb, tovább tart, tehát lassankint a meleg vizet teljesen kifogja a barlangból szorítani. Ha ilyenkor a vízoszlop magasságát csökkentjük, úgy a meleg víz áramlása újból megindul és pedig annál jobban, minél nagyobb a meleg vizet szolgáltató repedésnek keresztmetszete a hideg vizet szolgáltató erek keresztmetszetéhez viszonyítva. Körülbelül ez az eset van meg a Herkules-forrásnál. A legmelegebbnek annak a víznek kell lennie, amely éjjelkor a zsilip elzárása után legalacsonyabb vízállás mellett gyűlik össze a barlangban. Ehhez azonban hozzáférni nem tudunk. Az első mérés már egy bizonyos fokig felduzzasztott vízzel történt, amelybe már több hideg víz keveredett s másrészt az éjjelen át lehült barlangban gyűlt össze s a lehült vezetéken át került a hőmérőhöz.

A fönti feltevés szerint a felduzzasztott víznek reggeltől estig állandóan lassan hűlnie kellene. A mérési adatok azonban azt mutatják, hogy a víz a duzzasztás utáni első órában egy kissé fölmelegszik, azután egy darabig állandó hőfokú marad, majd a délelőtt folyamán egyik nap előbb, máskor később melegeдни kezd, délben a legmelegebb s inntől fogva majdnem egyenletesen hűl. E jelenségnek magyarázata a következő: A Herkules-forrás zsilipjét, mint említettem, éjjel után zárják el. Ettől fogva a víz színe a barlangban lassan emelkedik s a legmagasabb vízállást körülbelül hat órákor éri el. Hat órákor megkezdődik az élénkebb fürdői élet, a fürdők délig mind több és több vizet fogyasztanak, tehát a Herkules-forrásban lévő vízoszlop magassága egy darabig süllyed s déltől fogva azután ismét emelkedni kezd.

A víznek hőfoka tehát a szerint fog változni, amint a fürdők több vagy kevesebb vizet fogyasztanak. A kisebb hőváltozásokat a közönséges fürdőhőmérőn természetesen nem tudtuk megfigyelni, azonkívül egy bizonyos fokig befolyásolja a víz hőmérsékletét az a körülmény is, hogy reggel a víz az éjjelen át lehült barlangban gyűlik össze s a lehült vezetéken át jut a méréshez.

A fönti adatok tehát azt mutatják, hogy az eső vize meglehetősen közvetlenül jut a Herkules-forrás vizéhez. Ez a körülmény, mint a radioaktivitási adatok mutatják, a víz összetételére meglehetősen hatással van, azonkívül magának a fürdőnek is kellemetlen, mert esős időben sokszor napokig sem duzzaszthatják meg a forrást, mert nem szolgáltat eléggé meleg vizet. Ez utóbbi bajon ugyan segíteni lehet oly módon is, hogy ilyenkor a vizet szivattyúval emeljük a vezetékig, mert a forrásnak, ha nincs felduzzasztva, s a fenti feltevés igaz, melegebb vizet kell szolgáltatnia. De leggyökeresebben a bajon úgy segíthetünk, ha az esővizet a forrástól teljesen elszigeteljük.

A kérdés természetesen az, hogy lehetséges-e és miként végezhető az. Én

átáramló víz sebessége végeredményébe a nyomástól és a vezeték keresztmetszetétől függ. azt hiszem, hogy nem járok el helytelenül, hogy az egyszerűség kedvéért, az ismeretlen mellékkörülményektől eltekintve, a helyzetet úgy magyarázom, mint ha egy közös medencét két egymástól teljesen független vezeték vize táplálná.

a fõnt leírt tapasztalatokból kiindulva azt hiszem, hogy ez nem járna nagy nehézséggel. E föltevésemben megerõsít az a körülmény, hogy a forrásmedencében felduzzasztott víz hõfoka magasabb a víz színén mint a mélyebb rétegekben.

Hogy milyen a hõkülönbség a forrásmedence fenekén és tetején lévõ víz között, miután a magamnal vitt hõmérõ éppen e mérések közben törött össze, nem tudom megmondani, de hogy e különbség nagy lehet, bizonyítja, hogy augusztus 23-án d. u. 6 órakor, amikor a Herkules-fürdõi vezeték kifolyásánál a víz hõmérséklete  $39^\circ$  volt, ugyanakkor a forrásmedence tetején lévõ víz hõmérsékletét  $44^\circ$ -nak találtuk, tehát csak egy fokkal kevesebbnek, mint a kifolyásnál a víz maximális hõfoka volt. E körülmény tehát amellett szól, hogy a hidegvíznek a forráshoz jutása nem azon a részen történik, ahol a melegvíz fölfelé száll, mert ez esetben ezzel elkeverednék, hanem a barlang oldalán közel a barlang szájához, mert a barlang szájánál a meleg vizet a hidegebb víz fölé rétegzõdve találjuk. Könnyen lehetséges tehát, hogy ha a barlangot befelé föltárjuk, úgy ott a hidegvizet szolgáltató ereket megtaláljuk s a hidegvizet elvezethetjük. Megjegyzem, hogy valószínű az, hogy a barlang elsõ, aránylag szûk nyílását egy tágabb, mélyebben fekvõ vízzel telt barlang követi. Ugyanis, amint a zsilipet kinyitják, a barlang látható részében felduzzasztott víz abból rövid idõ alatt kifolyik. Ha csak ebben volna a víz összegyûlve, úgy az abból összegyûlt víznek kibocsátása után kiömlõ víznek már melegebbnek kellene lennie. Mi megkíséreltük a Csernába folyó víz hõmérsékletét körülbelül egy negyedórával a víz kibocsátása után mérni, s azt találtuk, hogy a víznek hõfoka akkor majdnem ugyanolyan volt, mint amilyenek azt a Herkulesfürdõi vezeték kifolyásánál mértük. Ez tehát a mellett szól, hogy a barlang belsejében is kell még egy mélyebben fekvõ medencének lennie, mert a kifolyásnál csak fokozatosan hosszabb idõ múlva, abban az arányban fog a melegebb víz jönni, ahogy a hidegebb vizet lassan a medencébõl kiszorította.

Egybevetve a fõntemlítetteteket, azt hiszem, hogy nem tévedek, ha azokból azt következtetem, hogy a Herkules-forrás barlangjának föltárásával nem is nagyon messze a barlang szájától megtaláljuk a forrás vizéhez keveredõ hidegvizes ereket, amelyekbõl a hideg víz külön elvezethetõ lesz. Megjegyzem, hogy mérési adataim, miután arra elkészülve nem voltam, egy kissé hiányosak, s hogy ha azokat kiegészítjük, úgy e kérdésre még részletesebb feleletet is tudnánk adni.

Kapcsolatban a Herkules-fürdõi források vizével végzett kísérleteim közlésével, egy észlelésemet akarom még fölemlíteni, amely figyelmemet a herkulesfürdõi forrásokra terelte, amellyel azonban eddig még nem foglalkozhattam. Mintegy két évvel ezelõtt az egyetem II. számú kémiai intézet raktárában valamit keresve, két beforrasztott üvegesõ akadt kezembe, amelyeknek üvege gyengén kékeszínû volt. E esõvek Erzsébet-forrás jelzéssel voltak ellátva. A radióaktív testek sugarainak van az a tulajdonsága, hogy az üveget ilyen színûre festik. Bár nem tartottam valószínűnek, annál kevésbé, hogy az üvegbe csak gáz volt beforrasztva, hogy az annyira radióaktív legyen, hogy ilyen hatást fejtsen ki, e jelenség volt az, amely, mint említettem, figyelmemet a herkulesfürdõi forrásokra terelte. Megjegyzem, hogy idõközben az egyik esõ magától megrepedt a rajta

lévő kék lepedék eltűnt, s helyette fehérkénből álló lepedék képződött. A Herkulesfürdői Erzsébet-forrás az analysis szerint kénhidrogén tartalmú. Én eddig nem tapasztaltam, de nem is olvastam, hogy kénhidrogén magában vagy más gázzal beforrasztva kékszínű szilárd terméket adna. Lehet, hogy a szénoxysulfidnak ez valamely polymer módosulata. Én e kérdéssel eddig nem tudtam foglalkozni s nem tudom, hogy körülményeim megfogják-e ezt engedni. Ezért említem e tapasztalatomat most így fel.

## TÁRSULATI ÜGYEK.

### A) Szakülések.

#### 1. Jegyzőkönyv az 1914 április 1-i szakülésről.

Az ülés délután 5 órakor a m. k. Földtani Intézet előadótermében volt. Elnök: SCHAFARZIK FERENC dr. műegyetemi tanár.

Megjelentek: EMSZT KÁLMÁN dr., ERŐDI KÁLMÁN dr., HORUSITZKY HENRIK, ILOSVAY LAJOS dr., JOLESZ BÉLA, JUGOVICS LAJOS, KOCH ANTAL dr., KORMOS TIVADAR dr., KOVÁCH ANTAL, KULCSÁR KÁLMÁN, LÁSZLÓ GÁBOR, LÓCZY LAJOS dr., LÖW MÁRTON dr., MAROS IMRE, PÁLFY MÓR dr., ROTH KÁROLY dr., SCHRÉTER ZOLTÁN dr., STRÖMPL GÁBOR dr., SZONTAGH TAMÁS dr., TAEGER HENRIK dr., TREITZ PÉTER, VENDL ALADÁR dr., VIGH GYULA dr.

1. Elnök felkéri TAEGER HENRIK dr. rendes tagot: «A Buda-Pilis-Esztergomi hegység szerkezete és arculata» címen bejelentett előadásának megtartására.

Rövid bevezetés után, melyben előadó a magyar geológusoknak e hegységben szerzett érdemeit méltatja, a terület hegyrajzi viszonyaira tér át, s kifejti, hogy itt ómiocén, szarmata és pontusi idő után kialakult ciklikus röghegységgel van dolgunk. A budakeszi teknő tárgyalásával kapcsolatban rátér a hárshegyi homokkő, budai márga és bryozoás márga viszonyának méltatására is. Nemcsak faunisztikai, hanem tektonikai alapon is arra az eredményre jut, hogy a hárshegyi homokkő s a budai márga egykorú képződmények, s hogy a budai márga és bryozoás márga azonosak egymással s az alsó oligocénbe tartoznak. Ezután áttér a terület egyes tektonikai egységeinek leírására, s általában megállapítja, hogy a hegységet ÉNy-DK-i, É-D-i és ÉK-DNy-i törések alakították ki.

Végezetül elnök köszönetét fejezi ki a tanulságos előadásáért. Előadó nagyobb, összefüggőbb területet járt be, mint elődei a budai hegységben, emel-fogva eredményei áttekinthetőbbek.

Lóczy Lajos tiszteleti tag hangsúlyozza, hogy a szóban levő hegység viszonyai sokkal bonyolódottabbak, mint akár a Vértesben, akár a Bakonyban észlelték. Előadó figyelmét kikerülte a Duna mentén egész Visegrádig húzódó

törési vonal, mely az egész hegységnek legfontosabb tektonikai vonala. Nagy térszíni ingadozások következtek be a pontusi idő után is, helyenkint 400 m-ig terjedő vízszintes eltolódások is észlelhetők. Ami a bryozoás márga kérdését illeti, az még most sem tekinthető eldöntöttnek; a Pálvölgyben pl. az orbitoidás mészkő átmegegy bryozoás márgába, utóbbi tehát itt az eocénhez kapcsolódik, míg az óbudai cementgyárban felfelé budai márgába megy át, tehát oligocénnel függ össze.

2. KOVÁCH ANTAL: K ö z e t t a n i a d a t o k é s z a k i P a r a g u a y b ó l.

Előadó azon vizsgálatainak eredményéről számol be, melyet a kir József Múzeum közettani gyűjteményében levő mintegy 120 drb. paraguayi kőzettel végzett. Ez a legnagyobb kőzetgyűjtemény, mely Paraguayból Európába jutott, ANISITS volt asuncioni egyetemi tanár gyűjtése. Kivüle Carnier hozott még csak paraguayi kőzeteket Európába, melyeket GOLDSCHLAG vizsgált meg. (Jena 1913.)

ANISITS gyűjtése északi Paraguayból való, s a kőzetekről elég világos képet alkothatunk annak petrografiai viszonyairól.

A kőzetek legnagyobb részét teszik a gránitok, melyek teléreket alkotnak ortogenetikus palákban. Húsvörösszínű, közep nagyságú kőzetek. Színes alkatrész mindig csak a biotit. Mikroszkóp alatt nagy részük erős dinamikai hatások nyomait mutatja, s ezekben gyakori a szekundér mikroklin. Az a p l i t o k típusos szerkezetű rózsaszínű kőzetek. G n á j s z o k között van muszkovitbiotit gnájsz. szericit gnájsz, biotitgnájsz s amfibolgnájsz. K v a r c i t o k fehérek s akad köztük csillámos kvareit is, muszkovittal. M é s z k ö v e k szintén nagy számmal vannak, de nem változatosak. Mind bitumenttől festett kristályos mészkövek. Van köztük oolitos is. A h o m o k k ö v e k aprószemű kvarchomokkövek, valószínűleg futóhomokból keletkezettek. Sajátságos féleség a pettyes homokkő, melyet apró vörös limonit-foltok tarkáznak. A g y a g, m á r g a, m e s z e s m á r g a, mind vörös, mely színezést a limonit okozza. L a t e r i t, vörösbarna színű fürtös szerkezetű súlyos kőzet. Mikroszkópi vizsgálatnál olyan limonitos kötőanyagú kvarchomokkőnek minősíthető, melyben az alapanyag dominál. Külső megjelenés után ítélve erősen vasas oldatok hatására kvarchomokkőben keletkezett konkréciók fürtös halmazának tekinthető.

Az előadást kőzetpéldányok s csiszolataik mikroszkópi fényképeinek bemutatásával kísérte.

3. VIGH GYULA dr. «A z a c a n t h i c u m o s r é t e g e k ú j a b b e l ő f o r d u l á s a a M a g y a r K ö z é p h e g y s é g b e n» című előadásában az Esztergom és Keszthely határában fekvő Velka-Szkálahegy ÉK-i lejtőjén a liászrétegek fedőjében eredetileg szálban előforduló, jelenleg csak tömbökben szerte heverő — már SCHAFARZIK professzortól is említett — tömött vörös mészkövek sztratigráfiai helyzetéről szól és a mészkőből gyűjtött kevert jellegű fauna alapján a fehér-júrá kimmeridgien emeletét képviselő «acanthicumos rétegek» későbbi denudációtól megkímélt maradványainak tartja azokat. Összehasonlítást tesz a gerecei és különösen a tatai viszonyokkal, amelyek alapján valószínűnek tartja, hogy a Pilisben

csak úgy, mint Tatán, a malm összes szintjeit képviselő rétegek megvoltak, amit a kevert faunák bizonyítanak, csak a sajtóságos üledékképződési viszonyok miatt nem tudjuk az egyes szinteket egymástól elkülönítve kimutatni.

Végül röviden összefoglalva felsorolja a Pilishegység fölépítésében résztvevő júrakorú lépződményeket és megemlékezik a júraidőszak tengerének a Pilishegység területén való viselkedéséről.

Egyéb tárgy híján elnök az ülést 8 órakor berekeszti.

## 2. Jegyzőkönyv az 1914 május 6-iki szakülésről.

Elnök: SCHAFARZIK FERENC dr. műegyetemi tanár.

Megjelentek: ERDŐDY ÁRPÁD, SCHMIDT KÁROLY, SCHRÉDER GYULA, SZÜCS JÓZSEF vendégek.

Továbbá: ASCHER ANTAL, EMSZT KÁLMÁN, ÉHIK GYULA, GAÁL ISTVÁN dr., GOLODAI KORNÉL, HILLEBRAND JENŐ, HORUSITZKY HENRIK, JABLONSKY JENŐ, KADIĆ OTTOKÁR, KISS JÓZSEF, KOCH ANTAL, MAROS IMRE, MÁJER ISTVÁN, PÁLFY MÓR, PAPP KÁROLY, SCHRÉTER ZOLTÁN, SOMOGYI KÁLMÁN, SZINYEI MERSE ZSIGMOND, SZONTAGH TAMÁS, VENDL ALADÁR, VADÁSZ M. ELEMÉR, VIGH GYULA, VIZER VILMOS, ZALÁNYI BÉLA, ZIMÁNYI KÁROLY, ZSIVNY VIKTOR tagok.

Elnök az ülést megnyitván felkéri az elsőtitkárt jelentésének megtételére.

PAPP KÁROLY dr. elsőtitkár kihirdeti, hogy az 1914 március 4-i válaszmányi ülés a Szabó-alapból 300 koronás pályázatot tűzött ki a Budapesti Hármashatárhegy, Kiscelli fensík és a Rózsadomb közé eső terület részletes sztratigráfiai és tektonikai kidolgozására. A pályázatok f. évi június 1-ig nyújtandók be a társulat titkári hivatalában.

1. BALLÓ REZSŐ dr.: «Adatok a dolomitkeletkezés elméletéhez» című előadásában elmondja, hogy az 1912 június havi szakülésen tartott előadásában, az eddigi vizsgálatok kritikai tárgyalása alapján azon eredményre jutott, hogy a dolomit-keletkezésnek minden tekintetben helytálló magyarázatot csak úgy adhatjuk meg, ha: 1. tisztáztuk a kalcium és magnéziumkarbonátok egyensúlyi viszonyait, 2. ha tudjuk, hogy mily módosulatban vannak jelen a komponensek azon legkülönbözőbb összetétellel bíró kőzetekben, amiket dolomitoknak neveznek.

Jelen alkalommal egyensúlytani vizsgálatairól számolt be. Minthogy a két karbonat együttes leválasztása, különböző oldatok hatásának különféle módon kitett kalciumkarbonátok sem eredményeztek alacsony hőmérsékleten dolomitot és a természetben a dolomit nem keletkezhetett oly magas hőmérsékleten (90–200°), amilyeneken sikerült mesterségesen készíteni, nyilvánvaló, hogy a természetben oly tényezőknek kellett közreműködniök, amik az eddigi kísérletekben nem szerepeltek. Ezért egyensúlytani vizsgálatait feladatánl azon feltételek megállapítását tűzte ki, amelyek teljesítése esetén a  $CaMg(CO_3)_2$  komplex-vegyület alacsony (0–20°) hőmérsékleten keletkezhetik, illetve a két vízmentes karbonát oldataival egyensúlyban

állhat. Figyelmeztet arra, hogy a kalcit csak alacsony, a vízmentes  $MgCO_3$  pedig csak magas ( $100^\circ$  fölé eső) hőmérsékleten válik le az oldatból, továbbá, hogy a kalcit a dolomit és magnezit nem az izomorfia, hanem a morfotrópia viszonyában állanak és így egyszerű leválasztás esetén sokkal kisebbek a molekuláris erők, sem hogy kristályos elegyedést, illetve komplex vegyülést létesíthetnének.

Indokolással levezeti, hogy következő tényezők hatását tartja számbaveendőnek: 1. a reakcióközeg közömbös (pl.  $NaCl$ ) oldatának oszmosis nyomását, mint a magnéziumkarbonatok dehidralizátorát, 2. a reakció nagymérvű lassítása folytán leváló labilis módosulatok nagyobb reakció-képességét, 3. az ásványképzők hatását, 4. a külső nagy nyomást.

Az első két tényező hatása csak korlátolt, amennyiben sem dolomitot sem  $CaCO_3MgCO_3$  elegykristályt, hanem 4-4,5%  $MgCO_3$ -t oldva tartalmazó kalcitot és érdekes bazikus vegyületeket eredményezett. A számbavehető ásványképzők közül a  $SH$ ,  $H_4N$  és a kovasav hatását tanulmányozta, amiknek számos fontos megállapításai azon eredményre vezettek, hogy csak ély nyomás alatt, alacsony hőmérsékleten közvetlenül az oldatból még az említett tényezők hatására sem válik le dolomit,  $CaCO_3$  és  $MgCO_3$ , illetve nem elegyedik a két rhomboéderes karbonat és így ha csak jelen tudásunk körén kívül nem eső tényező hatására nem, dolomit ily feltételek mellett nem keletkezhetik.

SCHAFARZIK FERENC dr., elnök köszönetet mondva az előadónak gondos és elmesés kísérletezésen alapuló előadásáért, a maga részéről is azt hiszi, hogy az ásványképzők közül a kénhidrogén szereplése nem vehető kombinációba, mert ennek a gáznak nagyobb mennyiségben való jelenléte lehetetlenné tenné minden szerves életet, holott a természetben található dolomittelepek organogének. Jobban látszik megközelíteni a dolomitképződés nehéz problémáját előadó szerint a kovasav szereplése víz jelenlétében, amely  $CO_2$  jelenlétében külön-külön  $CaCO_3$  szferolitokat és víztiszta  $MgCO_3$  kristályokat eredményez, a nélkül azonban, hogy e két anyag összekristályosodnék. Az ilyen tömegeknek utóbb diagenetikus módon kellene átkristályosodniok, amikor talán létrejöhetne az egységes dolomit. Kíváncsú, hogy előadó a megkezdett úton különböző lehető ásványképzők és az osmotikus nyomás figyelmenbevétele mellett kísérleteit folytassa, amennyiben ez az út minden látszat szerint végre mégis csak sikerhez fog vezetni.

2. MAJER ISIVÁN: A Börzsönyi hegység északi részének üledékes képződményei című előadásában a Börzsönyi hegység permén végzett kutatásairól számol be, főleg az északi rész geológiai viszonyát ismergetti a Magyarhoni Földtani Társulat Szabó-díjával jutalmazott pályamunkágyanánt. Vizsgálatából kiderült, hogy amit HANTKEN, SZABÓ, BÖCKH H. és mások alsó mediterrán anomias homoknak tartottak, már felsőmediterrán, ami annál érdekesebb, mert az andezitek fekvőjében van így ezek főtömegének pontos kitörésidejét is adják, amely ezek szerint már határozottan a felsőmediterránban volt, nem pedig az alsó és a felsőmediterrán határán, mint eddig hitték. Ezek szerint az előadó andezitkitörés előtti felsőmediterránt és andezitkitörés utáni felsőmediterránt különböztet meg. Az előbbiek Hont környékén, a «Honti szakadás»

ban vannak szépen feltárva: agyagos, márgás, homokos, kvarckavicsos rétegek alakjában, a kitörés utáni felsőmediterrán pedig legszebben Kemenczén a Gomb-hegyen van feltárva vulkáni felhalmozódáson kövületekben gazdag tufás, homokos, lazakötésű meszes márgás rétegek és szilárd lajtamészke zátonyképződmények képeiben.

Ez adat birtokában a szomszédos területekre vonatkozólag is az irodalomban talált pontos, lelkiismeretes vizsgálatokon alapuló adatokra támaszkodva érdekes következtetéseket vonhatunk le az egész Börzsönyhegység, a szomszédos Cserhát és a Dunajobbparti Szent-Endre-Visegrádi andezithegységek főtömegének, zömének kitörés idejére is, amely ezek szerint szintén már a felsőmediterránban játszódott le, mert az összes e vidékeket kutatók kiemelik, hogy az andezitek éles elválással telepsznek az alsómediterrán anomíáshomokra és a felfogás szerint azon felsőmediterrán kövületeket tartalmazó, de andezites anyag nélküli homokos agyagos főkitörés után helyezték a felsőmediterránba kövületeik és a régi felfogás alapján pedig ezek a kitörések előtt ülepedtek le és az andezitek fekvőjét képezik, ilyenek a szobi homokos lazább kékesagyagos II. rend. kövületeket tartalmazó rétegek, a Cserhátban a Tót-Marokházánál lévő meszessárgás homokrétegek, Budapesten a városligeti artézi kútban feltárt 16 m-től lejjebb lévő rétegek jó része, melyet Zsigmondy szintén II. medit.-nak helyezett és a káposztás-megyeri vízművek készítésénél feltárt kékesagyag, homokos agyagos rétegek stb., melyek szintén II. medit.-ra jellemző kövületeket tartalmaznak, de andezites anyag nincs bennük. Ezeket a kitörés főtömegére érti az előadó, mert mindenki tudja, hogy e vidékek kisebb mértékű vulkáni működése már az eocéntől kezdve tart.

Az előadáshoz GAÁL ISTVÁN dr. egyetemi m. tanár szólt hozzá, mint aki újabban szintén behatóan foglalkozik a Börzsönyi hegység lejtőinek harmadkorú üledékeivel. Igaz, hogy őt ezúttal leginkább a mélyebb miocén, illetve az állítólag meglevő felsőoligocén-képződmények érdeklik, de előadóval együtt Drégely, Hont, Kemencze és Nagy-Börzsöny vidékét is bejárta s így a közép-miocén üledékeket is ismeri. Ez alkalommal teljesen meggyőződött arról, hogy a «Honti szakadás» homokja, jóllehet az itteni amfibolos-andezitek fekvőjében van, csakugyan közép-miocén korú, mint azt már eddigi közleményeiben is jelezte. A legvilágosabban Szokolya környékén tűnik ez ki, amiről szóló alkalomadtán részletesen is meg fog emlékezni. Rövidesen utal arra, hogy a Böckh dr.-ral fenforgott vita így szóló javára dőlt el.

GAÁL dr. végül megjegyzi, hogy eddigi kutatásai arról is meggyőzték, hogy Nógrád-Verőcze környékének harmadkori üledékei sincsenek helyesen ismertetve Böckh dr. Nagy-Maros környékének földtani viszonyairól szóló dolgozatában. Egyébként pedig az, hogy az itteni andezitek föltódulási idejére vonatkozó megállapításai is tévesek, az irodalomban már ismeretes.

SCHAFARZIK FERENC elnök köszönetet mond az előadónak a nagy szorgalommal eszközölt bejárásairól szóló eredményeinek előterjesztéseért. Feltétlenül méltánylandó, hogy előadó a Börzsönyi andezitek és a cserhádi piroxénandezitek kitörése zömét a felső mediterrán legalsó schlierfaciesű rétegesoportja fölé helyezte. Ezek szerint az említett kitörések nem az alsó és felső mediterrán rétegek

közé, hanem főleg a felső mediterrán szobbi (grundi) nivója és a lajtamész lerakódása között állottak be. Ha a piroxénandezitek meg is kezdték a ciklust, úgy a többi típus, nevezetesen az amfibol és a biotitamfibol andezitek is szintén még a lajtamész lerakódása előtt törtek fel, úgy hogy ezek között a sorrend megállapítását nem sztratigráfiai alapon, hanem tisztán csak a szorgosan gyűjtendő kölesönös zárványok útján véli elnök megállapíthatónak.

Egyébiránt a magyar Középhegység vulkánossága nem kezdődik éppen csak az alsó mediterrán elmúltával, illetve a felső mediterrán első időszakában, hanem — nem is említve ez alkalommal a mindnyájunk előtt jól ismert eocén és oligocén vulkánosság nyomait — megvolt az már az alsó mediterrán időben is. Távoli erupciókból ugyanis származhattak azok a kisebb-nagyobb andezitekavicsok, melyek Vácánál a Katalin-völgy, valamint Szt.-Endrén a Tyukováci árok alsó mediterrán homokköveiben és konglomerátumaiban megfigyelhetők. Ezeknek a típusai még megállapítandók. Tetézi a tarkaságot még az a körülmény is, hogy pl. Rákoskastélynál és a P.-Szt.-Mihályi alsó mediterrán rétegekben (LÖRENTHEY I. dr.) elnök szerint bőségesen piroxén andezit görgetegek fordulnak elő, mi arra látszik utalni, hogy a Cserhátban talán mégis egy valamivel régebbi piroxén andezit erupció is létezett.

### 3. Jegyzőkönyv az 1914 június 3-iki szakülésről.

Elnök: SCHAFARZIK FERENC dr. műegyetemi tanár. Megjelentek: BARTÓK GUSZTÁV máv. mérnök, DÉCSEY LAJOS Budapest balparti üzletvezető, HALAVÁTS GYULA m. k. főbányatanácsos, HOFFMANN LAJOS máv. mérnök, KELLER L. máv. főfelügyelő, LÉVAY ISTVÁN, SZENES BÉLA máv. mérnökök, VÉGH FERENC máv. főmérnök, ZELOVICH KORNÉL dr. műegyetemi tanár, ZSEDÉNYI Béla m. k. földművelésügyi miniszteri tanácsos, mint vendégek. Továbbá: ASCHER ANTAL, BRAUM GYULA dr., GAÁL ISTVÁN dr., HEIDT DÁNIEL, JABLONSKY JENŐ dr., KORMOS TIVADAR dr., KULCSÁR KÁLMÁN dr., LÓCZY LAJOS, ifj. LÓCZY LAJOS, MAJER ISTVÁN, MAROS IMRE, MARZSÓ LAJOS, MIHÓK OTTÓ, PALKOVICS JÓZSEF, PÁLFY MÓR dr., PAPP KÁROLY dr., PITTER TIVADAR, REITHOFER KÁROLY, ROZLOZNIK PÁL, SCHERF ÉMIL, SCHÉRETER ZOLTÁN dr., SOMOGYI KÁLMÁN, STREDA REZSŐ, STEINHAUSZ GYULA, SZINYEI-MERSE ZSIGMOND, SZONTAGH TAMÁS dr., TELEGDI RÓTH KÁROLY, TELEGDI RÓTH LAJOS, TELKES PÁL, TÉRY ÖDÖN, TOBORFFY GÉZA, VARGHA GYÖRGY, VENDL ALADÁR dr., VIGH GYULA, VIZER VILMOS, VOGL VIKTOR dr., ZIELINSZKY SZILÁRD dr. társulati tagok.

Az ülés a m. k. földtani intézet előadótermében délután 5 órakor kezdődik. Elnök üdvözlővén a szép számban megjelent vendégeket és tagokat, az ülést megnyitja és felkéri Lóczy Lajos dr. tiszteleti tagot előadásának megtartására.

1. LÓCZY LAJOS dr.: Éles kavicsok keletkezése címen bemutatásokkal kapcsolatos előadást tart. Az éles kavicsok keletkezését azzal magyarázza, hogy a laza homokon nyugvó görgetegeket a szélhajtotta homok lapokat köszörül. Majd a szél kifújja a görgeteg alól a homokot, amire a görgeteg megfordul vagy átbukik és mindig más és más oldalát fordítva a széliránynak, egymásután több meg több lap köszörülődik le rajta.



Az elhangzott előadáshoz SCHAFARZIK FERENC elnök hozzáfűzi, hogy a geológusok többnyire könnyedén siklanak túl az ilyen kérdések fölött. Ilyen minuciózus előadást az éles kavicsokról még alig hallottunk. Az ember alig hiszi el, hogy egy ilyen kis kavicsához egész korszakok története kapcsolódik. Nürnberg felső triaszában laza és kemény homokkövek vannak. A kifújásnak kitett laza részek tuskói ugyanazt az utat tették meg, mint az előadó úr által említett kavicsok. Itt egy kvarcitpad van legalul, amely szintén mutatja a kifújás nyomait. Ezen fekszenek a lecsiszolt éles kavicsok.

2. LÓCZY LAJOS dr. A k e n e s e i p a r t r o g y á s t ismerteti. A balatoni vasut Akarattya-puszta és Fűzfő-major között több helyen magas partok alatt, illetőleg ezek oldalán ereszkedik le a Veszprém vármegyei mezőföld síkjáról a Balaton tükre felé. Régóta tartó partrogyások, csúszások és omlások színhelye ez a 8—9 km. hosszúságú part.

A pannoniai pontusi rétegek pompásan vannak a hegyomlások következtében feltárva a 60—70 m. magasságú falakon, amelyek bámulatosan hasonlítanak rogyásaikkal a Fekete-tengernek Odessza környéki partjaihoz.

F. é. május hó 15-én Kenese felé a Farczár oldal csúcsos partja, 64 m. magas, szakadt le, a 420. és 423. vasuti szelvények között és a vonalat 230 m. hosszúságban elborította. Az erdélyi «suvasás»-ok módjára történt itt a túlmeredek lejtő kiegyenlítődése és meghosszabbítása. A Balaton vizétől 14 méterig emelkedő agyag kimozdulása idézte elő a reá nehezedő laza homokkő, agyagos homok és kemény homokos agyagpadok lerokkadását.

LÓCZY LAJOS szabad előadásához ELNÖK megjegyzi, hogy a csuszamlások legklasszikusabb példája hazánkban a Balaton partja, de csuszamlás Budapesthez közelebb is bőven van a kiscelli agyagban. Igen szép partrogyásokat látunk a BOHN-féle téglagyárban, ahol a lépcsős lerogyásoknak egész sora keletkezik: repedések nyílnak, a vizes agyag kipréselődik s a felső részek parabolikus felületen csúsznak utána.

Mérnököknek nagyon ajánlható eme jelenségeknek tanulmányozása.

Köszönetet mond LÓCZY LAJOS dr. tiszteleti tagnak, hogy eme becses és értékes megfigyelések törvényszerűségét ilyen összefoglaló előadásban ismertette.

3. KORMOS TIVADAR dr.: Ú j a b b á s a t á s o k B a l t a v á r o n címen bemutatásokkal kapcsolatos előadást tart. KORMOS TIVADAR dr. állami geológus az 1913. évben a vas megyei Baltaváron végzett kutatásairól és ásatásairól tartott érdekes beszámolót. Baltavár idestova 70 esztendeje világhírű lelőhelye a fiatal harmadkori (pliocén) sivatagi állatvilág emlős maradványainak. Legutóljára néhai PETHŐ GYULA főgeológus ásatott itt szép sikerrel 1884-ben. Most, harminc évvel később, előadó SEMSEI SEMSEY ANDOR dr. főrendiházi tag bőkezű támogatása mellett újból feltárta a csontos rétegeket s mintegy 1000 darabra rúgó újabb gyűjteményt szerezve innen, tisztázta e rétegek korát és települési viszonyait. Két nevezetes új állatfaj is került ezúttal innen elő; egy medvefaj, mely a legrégebb a maga nemében és származástani szempontból igen nagy fontosságú (*Ursus ponticus* n. sp.), valamint egy új *Hipparion*-faj (*Hipparion microndon* n. sp.) teljes alsó állkapcsa, mely a kistermetű *H. minus* és a nagyobb *Hipparion gracile* között állónak látszik. A csontokkal egy rétegben gyűjtött csigafauna

alapján immár kétségtelen, hogy a pikermi típusú Hipparion-fauna Magyarországon a pannoniai (pontusi) emelet felső szintjébe tartozik.

Elnök üdvözlí az előadót kettős sikere alkalmából. Ugyanis egyrészt sztratigráfiai tekintetben biztosan megállapította a baltavári fauna helyet a legfelső pontusi emeletben. A másik siker faunisztikai. Eddig 12 állatfajt ismertünk Baltavárról s most 18 faj ismeretes, köztük 2 új faj. Pethőnek szándéka volt az ásatást folytatni s azzal, hogy a baltavári termőhely kimerülését hirdette, inkább azt akarta elérni, hogy a külföldi gyűjtők invázióját megakassza. Igen örvedetes, hogy Pethő örökét a m. k. földtani intézetnek egy fiatal tudósa vette át s folytatta a kutatások fonalát.

4. GAÁL ISTVÁN dr. rendes tag bemutatja FERENCZI ISTVÁN dr. kolozsvári egyetemi tanársegéd pályanyertes munkáját: a Zalatnavidéki harmadkori rétegekről. A zalatna-nagymási terciér medencét FERENCZI részletesen tanulmányozva három szintjét különböztet meg: 1. az alsó szintáj vörös homokkőves, konglomerátos, riolittufát tartalmazó üledék; 2. a középső szintáj iszapos agyag gipszlenesékekkel; a 3. felső szintáj andezit és dacittufás képződmény; az utóbbi kőületekkel bebizonyíthatóan felső mediterrán korú. Kétes korú a GAÁL ISTVÁN tanártól leírt *Lima grandis* GAÁL n. sp. fajt tartalmazó homokkő, amely a felső kréta és a harmadkor rétegei közé illeszkedik.

Elnök köszönetet mond úgy az előadónak, mint a Szabó-díjjal kitüntettet munkaszerzőjének: FERENCZI ISTVÁN dr. tagtársunknak, hogy a bizonytalan korú helyi üledéknek pontosabb taglalásához ilyen beces adatokkal járultak.

Egyéb tárgy híján Elnök az ülést 1/28 órakor berekeszti. Jegyezte PAPP KÁROLY dr. elsőtitkár.

## B) Választmányi ülések.

### 1. Jegyzőkönyv az 1914. évi április 4-én tartott választmányi ülésről.

Az ülés a m. kir. Földtani Intézet üléstermében d. u. 7 óra 40 perckor kezdődik. Elnök: SCHAFARZIK FERENC dr. műegyetemi tanár.

Megjelentek: ILOSVAY LAJOS dr., KOCH ANTAL dr. és LÓCZY LAJOS dr. tiszteleti, EMSZT KÁLMÁN dr., HORUSITZKY HENRIK, KORMOS TIVADAR dr., LIFFA AURÉL dr., PÁLFY MÓR dr., SCHRÉTER ZOLTÁN dr., TREITZ PÉTER választmányi tagok, SZONTAGH TAMÁS dr. alelnök.

Távolmaradását kimentette: PAPP KÁROLY dr. elsőtitkár. Jegyző MAROS IMRE másodtitkár.

Elnök az ülést megnyitván, az ülés jegyzőkönyvének hitelesítésére felkéri PÁLFY MÓR dr. és EMSZT KÁLMÁN dr. választmányi tag urakat, majd felhívja a másodtitkárt jelentésének megtételére. Másodtitkár jelenti, hogy az 1914. évi március hó 4-i választmányi ülés óta rendes tagokul jelentkeztek:

1. Az erzsébetvárosi állami főgimnázium, ajánlja a titkárság.
2. SZIRTES ZSIGMOND dr. Strassburg, ajánlja a titkárság.

A felsoroltakat a választmány rendes tagokul megválasztja.

Az 1914. évi március 4-i választmányi ülés hitelesített jegyzőkönyvét a választmány

felolvasottnak tekinti és tudomásul veszi. Másodtitkár jelenti, hogy társulatunk néhai KÖNIG GYULA dr. volt műegyetemi tanár emlékére 1914 márc. 25-én tartott ünnepélyre, valamint a Magyar Turista Egyesület 25 éves fennállása alkalmából 1914 március 28-án tartott ünnepi közgyűlésre meghívást kapott. Elnök kijelenti, hogy mindkét alkalommal képviselte társulatunkat és a Turista Egyesületnek üdvözlő iratot nyújtott át. Tudomásul szolgál.

Tudomásul veszi a választmány a vallás- és közoktatásügyi m. k. miniszterium 1914 márc. 7-én 19621/IV. a. sz. a. kelt leiratát is, amely szerint Európa földtani térképének VIII. sorozata a társulatunk elnökségének 1912. évi február hó 18-án 14. sz. a. kelt előterjesztésében felsorolt intézeteknek és könyvtáraknak megküldetett.

Másodtitkár jelenti, hogy a «Mercuriales Agricoles», Anversben, továbbá az Országos Erdészeti Egyesület Budapesten társulatunkkal csereviszonyt óhajtanak kötni a kiadványokra vonatkozólag. A választmány a csereviszonyok megkötését jóváhagyja.

Végül tudomásul veszi a választmány, hogy a Bulletin of the American Geographical Society a XLVI. k. 2. füzetének 160. lapján megemlíttette Magyarország 1:1.000.000 méretű geológiai térképét, melyet PAPP KÁROLY dr. elsőtitkár küldött be a Társulatnak.

Egyéb tárgy híján Elnök az ülést 7 óra 50 perckor berekeszti.

## 2. Jegyzőkönyv az 1914 május 6-i választmányi üsésről.

Az ülés a m. k. Földtani Intézet előadótermében esti 7 órakor kezdődik.

Elnök: SCHAFARZIK FERENC dr. műegyetemi tanár.

Megjelentek: SZONTAGH TAMÁS dr. másodelnök, KOCH ANTAL dr. tiszteleti tag, EMSZT KÁLMÁN dr., HORUSITZKY HENRIK, PÁLFY MÓR, SCHRÉTER ZOLTÁN dr. választmányi tagok, ASCHER ANTAL pénztáros, és PAPP KÁROLY dr. titkár.

Elnök a mai ülés jegyzőkönyvének hitelesítésére felkéri EMSZT KÁLMÁN és SCHRÉTER ZOLTÁN dr. választmányi tagokat.

1. Elnök jelenti, hogy SUESS EDE, a bécsi tudomány egyetemen a geológia nyugalmazott tanára, f. év április 26-án 82 éves korában elhunyt. Temetésén Márcfalván a társulat képviseletében személyesen megjelent s ravatalára koszorút helyezett, s a sírja fölött búcsúbeszédet tartott. A m. k. Földtani Intézet képviseletében VOGL VIKTOR dr. m. k. geológus jelent meg. Másodelnök köszönetet mond a Választmány nevében SCHAFARZIK FERENC elnök úrnak, hogy a hírneves geológus temetésén a magyar geológusokat képviselni szíves volt. A választmány elhatározza, hogy SUESS EDE emlékét, akit 1886 óta Szabó József ajánlatára tiszteleti tagjaink sorában tisztelhattunk, a legközelebbi közgyűlésen beszéddel ünnepli meg, s az emlékbeszéd tartására LÓCZY LAJOS tiszteleti tagot kéri fel.

2. Az Orosz Geográfiai Társulat tudatja, hogy SÉMENOV-TIAN-SHANSKY a társulat alelnöke március 11-én elhunyt 87 éves korában. Szomorú tudomásul szolgál.

3. A német könyvkereskedők bürzeegyesülete Lipszében állandó könyvkiállítást rendezett, amelyre eddig 4500 folyóirat küldte be példányait. Kéri a Földtani Közlöny füzetét is 1913 január óta.

A választmány a titkárságnak engedélyt ad, hogy a nevezett egyesületnek a Földtani Közlönyt 1913 január 1. óta megküldhesse, azzal a hozzátétellel, hogy a címfeliraton a Földtani Közlöny szerepeljen.

4. A m. k. Vallás és Közoktatásügyi Miniszter 1914 ápr. 10-én kelt 23833—V. sz. leiratával azon kérelmünket, hogy az állami középiskolák tagjaink sorába lépjenek, elvi okokból nem találta teljesíthetőnek.

5. Elnök bejelenti, hogy bécsi tartózkodása alkalmából Schaffer tanár kilátásba helyezte, hogy társulatunkban hajlandó két előadást tartani és pedig *a)* a bécsi medence alsó miocén rétegeiről és nivó változásairól, *b)* Kisázsiaról.

A választmány SCHAFER tanár úr előadásait örömmel fogadja s folyó évi november 4-ére, szerdára kitüzi, amely alkalommal esetleg a következő csütörtökön a Földrajzi Társulatban is tarthat előadást Kisázsiaról.

6. A Szabó-alapból kiírt pályázat elbírálására a választmány SZONTAGH TAMÁS dr. másodelnök elnöklete alatt PÁLFY MÓR és PAPP KÁROLY bizottsági tagokat küldi ki, hogy a bizottság a június 3-i választmánynak jelentést tessen a június 1-ig beérkező ajánlatokról.

Egyéb tárgy hiján Elnök az ülést esti  $\frac{1}{2}$  8 órakor berekeszti.

Jegyezte PAPP KÁROLY dr. elsőtítkár.

### 3. Jegyzőkönyv az 1914 június 3-án tartott választmányi ülésről.

Az ülés a m. k. Földtani Intézet előadótermében este  $\frac{1}{2}$  8 órakor kezdődik.

Elnök: SCHAFARZIK FERENC dr. műegyetemi tanár.

Megjelentek: LÓCZY LAJOS dr. és TELEGDI RÓTH LAJOS tiszteleti tagok, KORMOS TIVADAR dr., SCHRÉTER ZOLTÁN dr., PÁLFY MÓR dr. választmányi tagok, SZONTAGH TAMÁS dr. másodelnök, PAPP KÁROLY dr. elsőtítkár, MAROS IMRE másodtitkár, ASCHER ANTAL pénztáros.

Az ülés jegyzőkönyvének hitelesítésére elnök felkéri KORMOS TIVADAR dr. és SCHRÉTER ZOLTÁN dr. választmányi tagokat.

1. A május 6-i választmányi ülés jegyzőkönyvének hitelesítése s felolvasása után elnök bejelenti, hogy levelet kapott ROMHÁNYI vármegyei főlevéltárostól Nyitrából, aki azt jelzi, hogy rokona KIRNER ÁRPÁD mérnök hajlandó volna a Stromboli kráterében történt leereszkedéséről előadást tartani vetített képek kíséretében.

A választmány kimondja, hogy költségek hiányában a Földtani Társulat nem karolhatja föl KIRNER előadását, amely tárgyánál fogva is inkább az Urániához tartozik.

2. Elsőtítkár jelenti, hogy társulatunk egyik érdemes tagja: BÖCKH HUGÓ dr. selmebányai tanár úr Budapestre költözött, ahol a m. k. pénzügyminisztériumban szervezett geológiai osztály vezetését vette át, mint miniszteri tanácsos. A választmány BÖCKH HUGÓ dr. miniszteri tanácsos urat üdvözli, s új hatáskörében eredményes munkát kíván működéséhez.

3. Elsőtítkár jelenti, hogy az 1914 március 4-i választmányi ülésen kitűzött 300 koronás pályázatra a Budapesti Hármashatárhegy, Kiscelli fensík és a Rózsadomb közé eső terület részletes sztratigrafiai és tektonikai kidolgozása június 1-ig pályázat nem érkezett be. Ellenben pályázott *a)* JUGOVICS LAJOS dr. egyetemi tanársegéd, rendes tag a Börzsönyi hegység eruptívközeteinek petrográfiai vizsgálatára (melegen ajánlja KRENNER JÓZSEF dr. tiszteleti tag), *b)* MÁJER ISTVÁN dr. egyetemi gyakornok, rendes tag a Börzsönyi hegység sztratigrafiai tanulmányozására (melegen pártolja SCHAFARZIK FERENC dr. elnök).

A SZONTAGH TAMÁS dr. másodelnök vezetésével működő bizottság PÁLFY MÓR dr. és PAPP KÁROLY dr. tagokkal a következőkép döntött: «Minthogy kívánatos a Börzsönyi hegységnek sztratigrafiai és petrográfiai tekintetben egyidejűleg való tanulmányozása, a bizottság ezért javasolja, hogy a tekintetes Választmány JUGOVICS LAJOSNAK és MÁJER ISTVÁNNAK a Szabó-alapból 200—200 koronát engedélyezni kegyeskedjék.»

Többek hozzászólása után elnök határozatilag kimondja, hogy a választmány JUGOVICS LAJOSNAK a Börzsönyi hegység eruptív közeteinek petrográfiai vizsgálatára 200 K-t, és MÁJER ISTVÁNNAK a Börzsönyi hegység sztratigrafiai tanulmányozására 200 K-t engedélyez, s utasítja az elsőtítkárt a fenti összegnek rövid úton való kiadására.

4. Kapcsolatban ezzel elsőtitkár felhatalmazást kér, hogy a FERENCZI ISTVÁN dr. pályanyertes munkájára esedékes 100 K-t valamely más alpból fizethesse ki. A választmány a 100 kor. kiutalására az elnökségnek a felhatalmazást megadja.

5. PÁLFY MÓR dr. választmányi tag jelenti, hogy 1915-ben esedékes lesz a Szabó-érem kiadása. Elsőtitkár felolvassa az erre vonatkozó rendelkezéseket, amely szerint a Szabó-érem emlékérmet legközelebb a 1915. februáriusi közgyűlés leendő hívatva kiadni, és pedig az 1909 január 1-től 1914 június 30-ig terjedő időközökben megjelent munkák megbírálása alapján.

A választmány a Szabó-érem kiadása ügyében héttagú bizottságot kér fel, amelynek tagjai a következők.

1. Elnök: SZONTAGH TAMÁS dr. másodelnök, mint ügyvezető.
2. EMSZT KÁLMÁN dr. választmányi tag az ásvány-földtani, kémia és agrogeológia bírálatára.
3. MAURITZ BÉLA dr. vál. tag az ásványtani s közettani munkák bírálatára.
4. TELEGDI RÓTH LAJOS tisz. tag a bányageológia bírálatára.
5. PÁLFY MÓR dr. választmányi tag az általános geológia, sztratigrafia, tektonika bírálatára.
6. LŐRENTHEY IMRE dr. választmányi tag a gerinctelen kövületek. és
7. KOCH ANTAL dr. tisz. tag a gerinces paleontológiai irodalom megbírálására.

Ha netán a kiküldött urak közül egyik-másik a megbízatást nem vállalná, úgy a bizottság a helyettesítéséről gondoskodhatik.

Egyéb tárgy híján elnök az ülést esti 8 órakor berekeszti.

Jegyezte PAPP KÁROLY elsőtitkár.

Hitelesítik SCHRÉTER ZOLTÁN dr., KORMOS TIVADAR dr. választmányi tagok.

## IRODALOM.

A Földtani Közlöny 1914 évi május—júniusi füzetének 435—454. oldalain közölt irodalmi jegyzékhez pótlólag csatolandó:

- GAÁL ISTVÁN dr.: Az erdélyi metángáz kutatás kritikai megvilágításban. Budapest, 1913.
- Az első magyar fényképező turista. Erdély XXII. évf. 6. sz. 89—96. old., Kolozsvár, 1913.
  - A Föld kora. Erdély XXIII. évf. 3. sz., 33—36. old.
  - Kurze Antwort auf den Pávay'schen (?) Artikel (Sarmatischer Dacittuff etc.). Centralblatt für Min. Geol. u. Pal. Jg. 1913. Pag. 405—408. Stuttgart, 1913.
-

SUPPLEMENT  
ZUM  
FÖLDTANI KÖZLÖNY

---

XLIV. BAND

JULI—AUGUST—SEPTEMBER 1914.

7-9. HEFT.

---

AN UNSERE GEEHRTEN MITGLIEDER UND LESER!

Nachdem infolge der gegenwärtigen strengen Kriegslage und der damit verbundenen allgemeinen Mobilisierung viele jüngere Mitglieder der Ungarischen Geologischen Gesellschaft, bzw. in zahlreichen anderen Fällen Familienangehörige unserer Fachgenossen ins Feld einberufen worden sind und das bisherige rege Interesse für friedliche geologische Forschungen Einbuße erlitten hatte, andererseits aber materielle Hülfeleistung dringend geboten ist, erachtete es der Ausschuß der Ungarischen Geologischen Gesellschaft für seine patriotische Pflicht, die durch eine weitestgehende Einschränkung unserer Zeitschrift, des «Földtani Közlöny» zu erzielenden pekuniären Ersparnisse teils dem Ungarischen Vereine des Roten Kreuzes, teils der Unterstützung armer Reservisten-Familien zuzuwenden. Diese Summe konnte mit 1000 Kronen bemessen werden, und wurde dieselbe vom Ausschusse für die genannten Zwecke zu gleichen Teilen auch sofort flüßig gemacht.

Budapest, aus der außerordentlichen Ausschußsitzung am 17. August 1914.

**Das Präsidium**  
**der Ungarischen Geologischen Gesellschaft.**

CONTRIBUTIONS À LA THÉORIE DE LA FORMATION  
DE LA DOLOMIE.<sup>1</sup>

— Deuxième Communication.<sup>2</sup> —

Par RODOLPHE BALLÓ docteur ès sciences.

**Les condition d'équilibre du système du  $CaCl_2 + MgCl_2 + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O$  à la température ordinaire (18—20°) et sous la pression d'une atmosphère.**

Les expériences faites à la température basse et sous la pression d'une atmosphère ayant le but de composer artificiellement la dolomie n'ont pas encore réussi. Pourtant il y a parmi les observations faites en plein air, qui nous renseigne sur la possibilité, que les cristaux de dolomie se forment à la température ordinaire en apparence aussi directement, même c'est MOITESSIER<sup>3</sup> qui assure que la dolomie se détache dans les eaux minérales acidules de LAMALOU, TERREIL raconte, que la dolomie se détacha pendant la durée du transport dans les eaux thermales transportées à Paris d'à côté de la Mer Morte. Si nous opposons les postérieurs aux échecs des expérimentations chimiques, nous arrivons à la conséquence suivante: aux cas postérieurs fonctionnaient aussi de tels facteurs qui n'avaient pas coopéré dans les expérimentations. En conséquence nous devons établir premièrement ces facteurs et puis il faut les appliquer à nos expérimentations qui auront le but de réaliser la synthèse de la dolomie.

Je pense que la possibilité de la solution de cette question s'y trouve: la magnésite (le  $MgCO_3$ ) comme rhomboèdre anhydre ne peut pas être en équilibre avec sa solution aqueuse qu'au dessus de 100° et les forces moléculaires. — au cas de la simple distillation. — sont si minimes, qu'elles ne peuvent

<sup>1</sup> Conférence faite à la séance du 5 juin 1912 du Magyarhoni Földtani Társulat et à la séance du mois février 1913. de la section chimique et minéralogique du Királyi Magyar Természettudományi Társulat.

<sup>2</sup> La première communication a paru dans le Földtani Közlöny de cette année. (p. 136—145.)

<sup>3</sup> Wills Jahrb. d. Chemie 1866—1870.

<sup>4</sup> Bull. Soc. Geol. (2) 23. 570. (1866.)



pas produire la cristallisation, ou une composition complexe. C'est pourquoi qu'il faut coopérer dans la formation de la dolomie des facteurs, qui font possible la formation de la magnésie anhydre, et rhomboédrique aussi à la température basse. S'il réussit de séparer du  $MgCO_3$  en la forme de rhomboèdre aussi à la température moins élevée, ou d'une manière quelconque du  $Ca$  et du  $Mg$  joindre dans une molécule commune et cette molécule complexe nous réussit de transformer en Carbonate rhomboèdre sans fente, alors nous avons résolu l'affaire de la cristallisation coëfficiente du  $CaCO_3$  et  $MgCO_3$  et si ces conditions peuvent coopérer aussi à la nature — la question de la formation de la dolomie (au moins encore dans une partie) est résolue.

D'après la station d'aujourd'hui de la chimie théorique nous pouvons compter sur l'effet des facteurs suivantes :

1. Sur la réaction ou sur la pression osmotique de l'organe de la cristallisation, comme dehydratisateur, qui force du  $MgCO_3$  de se séparer en la forme anhydrique.

2. Sur un ralentissement fort de la réaction, parce que d'après l'hypothèse de OSTWALD-FRANKENHEIM le temps présent n'est pas dans l'énergie le plus pauvre Calcium stabil se séparera mais plus tôt la formation la plus riche dans l'énergie, qui secondairement, dans la consécution de la contenance de l'énergie, à travers des autres formations se transfigure en Calcium. Les rapports sont pareils aussi chez les magnésium-carbonates, parce que les cristaux se séparent de la modification, qui nous rappelle à «Vaterit» premièrement précipité.

L'union moléculaire des modifications, qui sont plus riches en énergie, par conséquence elles ont plus de force réactive, est plus vraisemblable.

3. Sur l'effet de quelque agent minéralisateur, qui le  $Ca$  et  $Mg$  fait unir dans une molécule commune, qui se transformirait secondairement en bicarbonate,

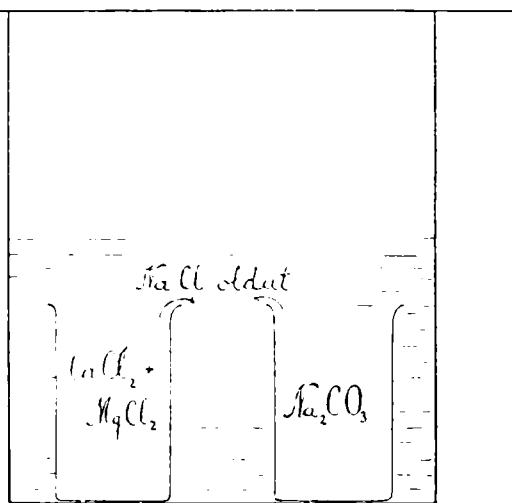
4. Sur l'effet de la grande pression de l'extérieur, en tant qu'il est possible que pour la composition moléculaire de deux carbonates respectivement pour le mélange en se cristallisant il est nécessaire une certaine minime pression, pareille à la pression critique.

J'ai recherché avec mes expérimentations, l'effet concourant des deux premiers facteurs :

1. l'effet dehydraté l'organe de la réaction et à la fois de la pression osmotique de l'effet d'un immense ralentissement du cours.

Je suis parvenu à mon but au moyen de l'arrangement expérimental suivant :

Je place dans un cylindre de glace dont la hauteur est de 20 cm, le diamètre 15 cm, les parois sont épaisses et les bords polies, et que je remplie du  $CO_2$ , deux



43<sup>me</sup> illustration.

verres à bouillir, l'un a la contenance de 100 cm<sup>3</sup>, l'autre 150 cm<sup>3</sup>. L'un des verres contient de la solution du  $CaCl_2$  et  $MgCl_2$ , l'autre du  $Na_2CO_3$ .

Après le placement des verres j'ai fait couler par un tuyau mince de caoutchouc dans le cylindre de verre de la solution du  $NaCl$  saturée de  $CO_2$ , jusqu'à ce que cette solution avait caché les verres à peu près plus d'un cm.

Avec une précaution nécessaire il réussit que la solution du  $NaCl$  se met par couches sur les réagents sans qu'elle se trouble.

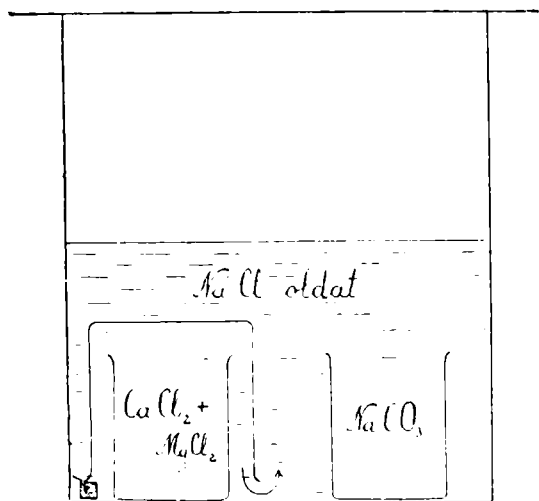
Si la solution du  $NaCl$  était très concentrée, où si ce moi qui voulais le ralentissement de la réaction, je m'a servi la disposition représentée par l'esquisse No. 44.

J'ai renfermé hermétiquement l'espace de la réaction à l'aide d'une plaque de glace, qu'on presse sur le bord du cylindre graissé préalablement.

Ce n'est que dans quelques jours, quand on peut observer un peu d'opalescence et puis l'on observe audessus dec ontendant du carbonate quelques mouvements troubles. Ceci ne vient pas c'est possible aussi, et c'est seulement dans quelques semaines quand on peut découvrir le miroitement des petits cristaux déchargés sur les parois des petits vases.

C'est sur, que la décomposition réciproque ne se repose pas, au ocintraire elle se passe avec la lenteur espérée.

Par la diffusion se passe la suivante décomposition réciproque.  $CaCl_2 + MgCl_2 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons (CaCO_3 + MgCO_3 + H_2O) + 4 NaCl$ , dont la perfection ne réussit de proroger pendant plusieurs (15) mois jusqu'à ce que l'équilibre complet fusse arrivé.



44<sup>m</sup> illustration.

Cette disposition, ce procédé a aussi un autre avantage: j'ai gagné par une seule expérience des produits des rapports de la concentration les plus différents dans les matières des petits vases contenant du  $CaCl_2 + MgCl_2$  et du  $Na_2CO_3$ , ainsi que dans la matière de l'espace réactif étant entre les deux vases.

C'est pourquoi que j'aie collectionné les liquides comme les phases cristallisées à part l'un de l'autre, signés séparément la matière du vase: «s a l i», «d i f f u s i f», «c a r b o n i q u e».

Les expériences ont été faites à la température de 18—20°, la température restait en dedans de 1—2° constant.

D'ordinaire j'ai placé dans le vase carbonique 29 g du  $Na_2CO_3$  cristallisés, dans le vase salin de la solution du 1  $CaCl_2 + 3 MgCl_2$   $MgCl_2$  équivalent.

L'organe diffusif ne contenait pas du  $NaCl$  pur, mais elle y avait aussi de la matière qui aide de se faire la belle cristallisation  $((H_4N)_2 SO_4)$  et qui assure l'égalité de la réaction  $(KHCO_3)$ , ultérieurement j'y ai donné une certaine quantité du  $MgCl_2$ , qui reste dans la solution après le commencement de l'équilibre

pour que la proportion du  $CaCl_2$  et  $MgCl_2$  ne soit pas très poussée pendant le cours de la réaction.

J'ai ouvert des expériences dans 1·5—15 mois, le temps différent pour que je puisse examiner les cristaux qui se sont séparés dans la condition différente de la réaction.

On juge la réaction d'être avancée en observant la différence de la synthèse des fases coulantes des espaces de la réaction. J'ai regret que je n'y puisse pas traiter de toutes mes expériences avec détail, les données de l'analyse se trouvent dans le texte hongrois.

Je dois un particulier remerciement à M. LOUIS JUGOVICS, docteur ès sciences, assistant à l'Université de Budapest, qui a bien voulu faire l'étude sur les substances cristallines.

**1<sup>re</sup> expérience.** L'organe diffusif contenant 2·4% du  $NaCl$ .

L'équilibre n'est pas encore commencé au bout de deux mois.

Il se détachèrent dans le vase carbonique: 1. le GAY-LUSSIT contenant du  $Mg$ . (5·88  $Ca$  : 1  $Mg$ ).

2. dans le vase diffusif et salin: des cristaux de calcite ( $2R$ ) 2—3 mm de longueur contenant 1·6% du  $MgCO_3$ .

**2<sup>me</sup> expérience.** L'organe diffusif contenant 6·9% du  $NaCl$ . L'équilibre fut près de se commencer après 10·5 mois.

Les petites ampoules ( $1_2$  mm) dans le vase carbonique contiennent du NESQUEHONIT et du  $Mg$  carbonate basique. La poudre cristalline du vase diffusif est du calcite contenant 2·89% du  $MgCO_3$ , et celle du salin est aussi du calcite contenant 0·49% du  $MgCO_3$ .

**3<sup>me</sup> expérience.** L'organe diffusif contenant 8% du  $NaCl$ . Après 1·5 mois l'équilibre ne fut même pas en proche. La contenance du v. carbonique est un mélange du GAY-LUSSIT et NESQUEHONIT. Le résultat dans le v. diffusif comme dans le v. salin: calcite contenant du  $Mg$ .

En comparant des matières du v. carbonique de la 1<sup>re</sup>, 2<sup>me</sup> et 3<sup>me</sup> expérience, nous voyons que dans la matière de la deuxième expérience durant 10 mois se formait NESQUEHONIT et dans la matière de la première et troisième expérience dont la durée était disproportionnellement plus brève se formait un composé complexe contenant du  $Na_2CO_3$ . Ainsi il est évident qu'au commencement de la réaction conformément à la beaucoup plus grande concentration du  $Na_2CO_3$  se forme du GAY-LUSSIT, dont le  $Na_2CO_3$  se décharge.

**4<sup>me</sup> expérience.** L'organe diffusif contenant 10·76% du  $NaCl$ . L'équilibre a failli de commencer après 11 mois passés.

Le résultat cristallin de toutes les trois espaces de la réaction est un mélange du NESQUEHONIT détaché en la forme sphéroïdale  $1_2$ —1 mm et du  $Mg$  carbonate basique.

**5<sup>me</sup> expérience.** L'organe diffusif contenant 11·45% du  $NaCl$ . L'équili-

libre a failli de commencer déjà après 3 mois. La poudre très fine (20–30  $\mu$ ) est un mélange de calcite et *Mg carbonate* basique sur toutes les trois espaces de la réaction.

**6<sup>me</sup> expérience.** L'organe diffusif contenant 18·30% du *NaCl*. L'équilibre n'a pas encore commencé après 3–5 mois.

La matière mouvante du v. carbonique est un *composé complex* contenant 6·04% du *Cl*. On trouve le mélange des petites sphères détachées de ceci et du v. salin dans le v. diffusif.

Les petites sphères du vase salin contiennent 1·09% du *MgCO<sub>3</sub>* et du *CaCO<sub>3</sub>* à la modification *Vaterit*.

**7<sup>me</sup> expérience.** L'organe diffusif contenant 27·50% du *NaCl*. L'équilibre n'a pas encore commencé après 2·5 mois.

Contradictoirement à l'expérience antérieure il s'y décharge sur les murs des vases une matière cristalline très bien collante, qui est dans le v. carbonique du *Mg carbonate* basique et dans le v. salin du *Vaterit*.

Nous pouvons arreter les résultats des expériences faites: La pression Osmotique de la solution soit le plus concentrée du *NaCl* n'est pas suffisante pour faire la déhydratation du Magnésium carbonate lentement précipité par la diffusion.

Ainsi il n'y est pas provenu *Mg carbonate* anhydre, au contraire nous avons reçu du *Mg carbonate* basique, respectivement du *Mg carbonate* hydraté avec lequel le *CaCO<sub>3</sub>* se formant dans une modification labile, par le ralentissement considérable de la réaction, étant premièrement en effet riche en énergie, ne s'unie pas.

La solution de *Ca* contenant un surplus de *Mg* équilibre la calcite contenant du *MgCO<sub>3</sub>*.

La calcite contient le *MgCO<sub>3</sub>* dans une solution solide dont la quantité ne peut pas être plus de 4%.

Si les rapports de concentration désirent qu'il se détache plus de *Mg*, celui se détache comme une extra fase séparément.

Ces principes rendent sur l'hypothèse, qu'à la température ordinaire (18–20°) et sous la pression d'une atmosphère la calcite et la magnésite ne sont pas isomorphes, à cause de cela il ne peuvent pas se mêler en se cristallisantes.

Les cristaux homogènes de calcite possèdent leurs contenances du *MgCO<sub>3</sub>* dans une forme de la solution solide.

II<sup>me</sup> Institut chimique de l'Université de Budapest.

# ÜBER DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG DES MANGANS IM BODEN.

Von Dr. BÉLA VON HORVÁTH.<sup>1</sup>

Die Literatur enthält nur spärliche Angaben über den Mangangehalt der Böden und auch die Analysendaten veranschaulichen denselben nur selten, obgleich in allen Bodenarten oder doch in der Mehrzahl derselben die Anwesenheit des Mangans voranzusetzen ist. Die Richtigkeit dieser Annahme wird meiner Ansicht nach durch die Tatsache gerechtfertigt, daß die Gesteine — als deren Zersetzungsprodukte die Böden im allgemeinen anzusehen sind — größtenteils manganhaltig sind, und wird auch durch die Untersuchungen von JADIN und ASTRUC<sup>2</sup> bezüglich des Mangangehaltes der Pflanzen bekräftigt. Diese Forscher konnten in 80, 32 verschiedenen Familien angehörigen Pflanzenarten einen geringeren oder grösseren Mangangehalt feststellen. Schließlich erhellt dies auch aus meinen untenstehend mitgeteilten kolorimetrischen Bestimmungen, nach welchen die bisher untersuchten zirka 50 Bodenproben ausnahmslos manganhaltig sind, und zwar einen zwischen 0,03 bis 0,08% wechselnden, in Salzsäure löslichen Mangangehalt besitzen. Die Tatsache, daß der Mangangehalt des Bodens nur in wenigen Analysendaten veranschaulicht wird, ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die zur quantitativen Bestimmung des Mangans gebräuchlichen Methoden der Bodenanalyse — das Ammoniak- und Azetatverfahren — sehr umständlich und wenig verlässlich sind, ferner, daß der Mangangehalt des Bodens sehr gering ist, und demselben für den Stoffwechsel der Pflanzen bisher keine Bedeutung zugeschrieben wurde. Die Bodenanalytiker sehen demnach zumeist von der quantitativen Bestimmung des Mangans in demselben ab.

Über die beiden erwähnten Methoden sind auch in den analytischen Handbüchern keine günstigen Kritiken anzutreffen. Nach JANNASCH<sup>3</sup> sind dieselben nur selten verlässlich, nach TREADWELL<sup>4</sup> lassen sich nur bei großer Übung genaue Resultate erzielen, nach HILLEBRAND<sup>5</sup> liefern dieselben überhaupt keine exakten Ergebnisse.

Der Zweck meiner vorliegenden Arbeit ist die Beurteilung der Verlässlichkeit der zur quantitativen Bestimmung des Mangans im Boden gebräuchlichen

<sup>1</sup> Vorgetragen in der Fachsitzung der Ungarischen Geologischen Gesellschaft am 7. Januar 1914.

<sup>2</sup> Journ. Pharm. Chim. 1913, S. 155.

<sup>3</sup> Leitfaden der Gewichtsanalyse 1897, S. 59.

<sup>4</sup> Quantitative Analyse 1911, S. 127.

<sup>5</sup> Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine. 1910, S. 97.

Methoden und die Ausarbeitung eines Verfahrens, mit dessen Hilfe die Menge des Mangans verhältnismäßig schnell und genau ermittelt werden kann.

Nachstehend teile ich vor allem die Ergebnisse meiner auf das Ammoniak- und Azetatverfahren bezüglichen Untersuchungen mit.

Das Wesen des Ammoniakverfahrens besteht darin, daß das Eisen und Aluminium bei Anwesenheit überschüssigen Chlorammoniums durch Ammoniak abgeschieden werden, und daß das Mangan im Filtrat durch Brom oder Wasserstoffsuperoxyd bestimmt wird. Nach diesem Verfahren wird dem salzsauren Auszug des Bodens behufs Abscheidung des Eisens, Aluminiums, Titans und Phosphors eine überschüssige Menge Chlorammonium und Ammoniak zugesetzt und das Ganze auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis der Ammoniakgeruch der Lösung gänzlich verschwindet. Sodann wird der Niederschlag mit heißem Wasser gut ausgewaschen, und das Filtrat eingedampft. Von dem eventuell nachträglich ausgeschiedenen Niederschlag wird die Lösung abermals abfiltriert und die Niederschläge werden vereinigt. Die Bestimmung des Mangans erfolgt sodann im Filtrat, und zwar so, daß dasselbe mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und so viel Bromwasser zugegeben wird, daß die Lösung eine braune Färbung annimmt. Die Lösung wird sodann eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wonach das Mangan sich als Mangandioxydhydrat  $MnO_2 \cdot H_2O$  abscheidet. Aus keinem der fünf von mir untersuchten Bodenauszüge hatte sich jedoch Mangan abgeschieden, trotzdem sämtliche manganhaltig waren. Der Grund hierfür liegt meiner Ansicht nach darin, daß ein großer Teil des Mangans schon mit dem Eisen und Aluminium in Niederschlag gegangen, der übrige Teil desselben zwar in das Filtrat übergegangen ist, jedoch in einer sehr geringen Menge, welche der oben genannten Bromreaktion gegenüber unter der Empfindlichkeitsgrenze blieb. Zur Bestimmung des Mangans, welches sich dem Eisen- und Aluminiumniederschlag beigemischt hatte, löste ich die Niederschläge in verdünnter Schwefelsäure und stellte den Mangangehalt der Lösungen auf kolorimetrischem Wege fest. Meine diesbezüglichen Analysendaten sind in der ersten Tabelle enthalten.

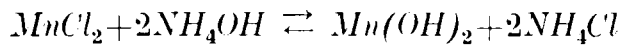
**Tabelle 1.**

Nr. des Versuchs	Angewandt <i>Mn</i> in <i>g</i>	<i>Mn</i> -Gehalt des Niederschlages, auf kolorimetrischem Wege ermittelt		<i>Mn</i> -Gehalt des Filtrates	
		in <i>g</i>	in % der angew. Menge	mit <i>Br</i>	berechnet in <i>g</i> in %
1	0,001220	0,001147	94,00	nicht nachweisbar	0,000073      6,00
2	0,001386	0,001303	94,01		0,000083      5,99
3	0,000686	0,000543	83,23		0,000143      16,77
4	0,001347	0,000694	51,52		0,000653      48,48
5	0,001430	0,000293	20,48		0,001137      79,52

Auf Grund dieser Ergebnisse ist also das Ammoniakverfahren in der oben beschriebenen Form zur Bestimmung des Mangangehaltes von Bodenauszügen

nicht zu gebrauchen, da sich die Menge des Mangans mit dieser Methode nicht genau bestimmen läßt.

Der Grund dieser ungünstigen Resultate liegt darin, daß sich bei der Abscheidung des Eisens und Aluminiums durch Ammoniak, dem reversiblen Prozesse



entsprechend, das Mangan teilweise, eventuell gänzlich, ausscheidet, und zwar nach dem Gesetze der Massenwirkung in um so grösserer Menge, je weniger Ammoniumsalz das Reaktionsgemisch enthält und in um so geringerer Menge, je mehr Ammoniumsalz vorhanden ist. Wenn wir auch für den Überschuß des Ammoniumsalzes sorgen, so geht die Reaktion in dem viele Bestandteile enthaltenden Bodenauszug im Sinne des unteren Pfeiles dennoch nicht so glatt vor sich, wie es theoretisch zu erwarten wäre. Ein weiterer Nachteil entsteht dadurch, daß sich in der ammoniumchloridhaltigen Lösung, wenn sie längere Zeit an der Luft steht, durch Oxydation schwer lösliches, dunkelbraunes Manganihydroxyd bildet, welches sowohl in Ammoniak, als auch in Ammoniumchlorid unlöslich ist. In das Filtrat geht folglich zumeist ein so geringes Quantum des Mangans über, daß es sich durch Brom oder Wasserstoffsuperoxyd schon nicht mehr nachweisen läßt. Auf Grund des Gesagten ist es also leicht erklärlich, daß die verschiedenen Analytiker, die bei ihren Bodenanalysen das Mangan in dem Filtrat bestimmen wollten, gewöhnlich keinen oder einen ungenauen Mangangehalt fanden:

Im weiteren Verlaufe der Analyse bleibt das Mangan entweder in der Lösung, oder mischt sich den Kalzium- und Magnesiumniederschlägen bei und beeinträchtigt den Wert derselben, wie dies aus den Resultaten meiner in der Tabelle 2 mitgeteilten Versuche erhellt. Die in den horizontalen Rubriken 1—3 angeführten Versuche wurden mit dem Filtrat des Eisen- und Aluminiumniederschlages der in den Rubriken 1—3 der Tabelle 1 beschriebenen Bodenlösungen durchgeführt; die Versuche der Rubriken 4—6 hingegen mit solchen Proben, bei welchen das Mangan in der vom Eisen- und Aluminiumniederschlag abfiltrierten manganhaltigen Lösung mit Brom gleichfalls nicht nachzuweisen war.

**Tabelle 2.**

Nr. des Versuchs	100 <i>ccm</i> des salzsauren Auszugs enthalten <i>Mn</i> in <i>g</i>	Der Niederschlag		Prozente des ursprünglichen <i>Mn</i> Gehaltes, beigemischt dem		Das im Filtrate nach Abscheidung des <i>Ca</i> und <i>Mg</i> zurückgebliebene <i>Mn</i>	
		<i>Ca O</i>	<i>Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub></i>	<i>Ca O</i>	<i>Mg<sub>2</sub> P<sub>2</sub> O<sub>7</sub></i>	in <i>g</i>	in %
		enthält <i>Mn</i> in <i>g</i>					
1	0,001220	0,000608	0,000038	0,66	3,12	0,000027	36,98
2	0,001386	0,000007	0,000029	0,51	2,10	0,000050	60,24
3	0,000686	0,000032	0,000091	4,67	13,27	0,000020	13,99
4	0,000780	0,000031	0,000075	3,97	9,62	—	—
5	0,000596	nicht nachweisbar	0,000050	0	8,39	—	—
6	0,001325	nicht nachweisbar		0	0	—	—

Aus den Daten der Tabelle ist ersichtlich, daß sich dem Magnesiumniederschlag immer ein grösseres Quantum des Mangans beimischt als dem Kalziumniederschlag. Das gleiche konstatierte auch STEIGER bei der Analyse von 8 Kalksteinen. Nach diesen von HILLEBRAND<sup>1</sup> mitgeteilten Ergebnissen hatten sich 0—22·5% des ursprünglichen Mangangehaltes mit dem Kalziumniederschlag, 0—76·7% hingegen mit dem Magnesiumammoniumphosphat ausgeschieden. Bei den nämlichen Kalksteinen schwankte das dem Eisen-Aluminiumniederschlag beigemischte Mangan zwischen 5·6—100% des ursprünglichen Mangangehaltes, welcher Wert jedoch von STEIGER nicht experimentell, sondern aus der Differenz des gesamten und des dem Kalziumoxyd, respektive dem Magnesiumphosphat, beigemischten Mangans berechnet wurde. Der experimentell bestimmte Wert wäre jedoch um jene Mangannenge geringer gewesen, welche nicht mit dem Kalzium und Magnesium gefällt wurde, sondern in der Lösung verblieb.

Den Mangangehalt des Bodens bestimmte ich auch mit Hilfe des Azetatverfahrens, dessen Wesen darin besteht, daß Eisen und Aluminium mit essigsäurem Natron abgeschieden, und das Mangan im Filtrat mit Brom, Chlor oder Wasserstoffsperoxyd bestimmt wird. Da das Azetatverfahren von GEODRIC und KÖNIG auf zweierlei Art beschrieben wird, versuchte ich beide Methoden, welche nur geringe Abweichungen zeigen, und gelangte zu folgenden Resultaten:

Nach dem Verfahren von GEODRIC<sup>2</sup> versetzte ich den salzsauren Auszug des Bodens mit kohlen-saurem Natron bis zur schwach alkalischen Reaktion, wonach die Lösung aufgeköcht und sodann mit Essigsäure schwach angesäuert wurde. Nach Zugabe überschüssigen essigsäuren Natrons verdünnte ich die Lösung mit der doppelten Menge heißen Wassers und kochte dieselbe über einer Gaslampe auf. Nach einem Kochen in der Dauer von zwei Minuten, nachdem sich der gebildete Niederschlag abgesetzt, und sich die darüber stehende Flüssigkeit entfärbt hatte, wurde die Lösung filtriert. Der Niederschlag wurde sodann mit etwas essigsäures Natron enthaltendem, heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat wurde eingedampft und vom eventuell nachträglich abgeschiedenen Niederschlag abermals abfiltriert und letzterer dem früheren zugegeben. Zur Bestimmung des Mangans wurde dem Filtrat Bromwasser bis zur Braunfärbung zugegossen, und die Flüssigkeit hernach auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sie sich vollständig entfärbte und das Mangandioxydhydrat als bräunlich-schwarzer flockiger Niederschlag abgeschieden wurde. Der Niederschlag wurde nach dem Absetzen filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Um die vollständige Abscheidung des Mangans zu sichern, wurde zu der abfiltrierten Lösung abermals Bromwasser zugegeben, und das Reaktionsgemisch erwärmt. Der entstandene Niederschlag wurde im Platintiegel geglüht. Zwecks Befreiung des ausgeglühten Niederschlages von den vielen Verunreinigungen wurde derselbe mit verdünnter Salzsäure beinahe bis zur Trockene eingedampft. Das Reaktionsgemisch wurde sodann in ein Becherglas übergespült und mit kohlen-saurem Ammoniak gesättigt. Nach 12-stündigem Stehen an einem warmen Orte wurde das ausgeschiedene kohlen-saure Mangan

<sup>1</sup> loc. cit. S. 115.

<sup>2</sup> Földtani Közlöny (Geologische Mitteilungen) 1912, S. 534.



abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, im Platintiegel geglüht und als  $Mn_3O_4$  gewogen. Überdies bestimmte ich auch den Mangangehalt des Eisen- und Aluminiumniederschlag, um feststellen zu können, ob tatsächlich das gesamte Mangan in das Filtrat übergegangen war oder nicht. Zu diesem Zwecke löste ich den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure und bestimmte das Mangan auf kolorimetrischem Wege.

Die hierbei gewonnenen Resultate sind in der ersten Versuchsreihe der Tabelle 3 enthalten.

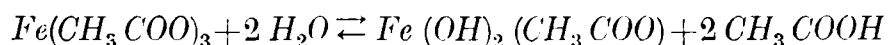
Nach KÖNIG's<sup>1</sup> Azetatverfahren wurde der salzsaure Bodenauszug mit kleinen kohlen sauren Natrons vorsichtig übersättigt, bis sich eine schwache Trübung zeigte. Diese Trübung wurde in wenig Salzsäure gelöst, und mit überschüssigem essigsaurem Natron versetzt, mit ungefähr dem 6-fachen an heißem Wasser verdünnt, 1–2 Minuten über freier Flamme gekocht und bis zum Absetzen des Niederschlags stehen gelassen. Die weiteren Operationen, welche mit dem Verfahren GEDROIC's übereinstimmen, wurden wie oben ausgeführt, mit dem Unterschiede, daß ich das Mangan nicht mit Brom, sondern bei 60–70° C. mit Chlorgas abschied.

Die gewonnenen Resultate sind in der zweiten und dritten Versuchsreihe der Tabelle 3 enthalten.

**Tabelle 3.**

Nr. des Versuchs	Methode	Mn-Gehalt des Bodenauszuges in g	Mn-gehalt				Der aus dem Filtrat gewonnene Mn-Niederschlag ergab auf kolorimetrischem Wege			
			des Niederschlages, kolorimetrisch bestimmt		des Filtrates, gravimetrisch bestimmt		Mn		Verunreinigung	
			in g	in Prozenten des gesamten Mn-gehaltes der Probe	in g	in Prozenten des gesamten Mn-gehaltes der Probe	in g	in Prozenten des gesamten Mn-gehaltes der Probe	in g	in Prozenten des gesamten Mn-gehaltes der Probe
1	Gedroic	0,00001	0,59	(0,0073)	(429,4)	0,0015	88,24	(0,0058)	(386,66)	
2	König	0,0017	0,0001	5,82	0,0018	105,88	0,0008	47,06	0,0010	55,55
3	König		Spur	Spur	0,0029	170,59	0,0017	100,00	0,0012	41,38

Die Zahlen dieser Tabelle beweisen, dass die gesamte Mangannmenge weder nach dem GEDROIC'schen, noch nach dem KÖNIG'schen Verfahren gänzlich in das Filtrat übergeht, sondern zum Teil mit dem Eisen-Aluminium-Niederschlag abgeschieden wird. Der Grund hierfür liegt darin, daß das Ferriazetat, welches sich nach der reversiblen Gleichung:



<sup>1</sup> KÖNIG. Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. IV. Auflage 1911, S. 31.

bildet, in der wässrigen Lösung bei Erhöhung der Temperatur eine zunehmende hydrolytische Zersetzung erleidet, welche schon unter dem Siedepunkt des Wassers ihr Maximum erreicht, indem sich das Ferriazetat vollkommen ausscheidet, und zwar als basisches Ferriazetat, welches in verdünnten schwachen Säuren unlöslich ist. Je mehr basisches Ferriazetat sich jedoch im Sinne obiger Gleichung abscheidet, um so mehr Essigsäure entsteht auch gleichzeitig, wodurch die saure Reaktion der Lösung zunimmt. Wenn also nicht für die Beimischung einer hinreichenden Menge von Azetat-Ionen zum Reaktionsgemisch gesorgt wird, um nach den Regeln der elektrolytischen Dissoziation die Zersetzung der sich bildenden Essigsäure herabzusetzen, so erfolgt die Reaktion in der sauren Lösung im Sinne des unteren Pfeiles der obigen Gleichung, das Eisen wird folglich nicht vollkommen abgeschieden, sondern geht teilweise in das Filtrat über. Wenn hingegen der Lösung ein solches Quantum Azetat beigegeben wird, daß die Abscheidung des Eisens möglichst vollkommen sei, dann wird die Konzentration der  $H$ -Ionen dermaßen herabgesetzt, daß auch die Ausscheidung des Mangans möglich wird, da das Mangandioxydhydrat in stark verdünnten schwachen Säuren nicht mehr löslich ist. Mit anderen Worten, die Lösung darf weder stark noch schwach sauer reagieren. Da es sich jedoch schwer treffen läßt, daß die Lösung weder stark, noch sehr schwach sauer reagiert,<sup>1</sup> sondern zwischen diesen Grenzen verbleibt, kann sich ein Teil des Mangans, welcher zwar erheblich geringer ist wie beim Ammoniakverfahren, sehr leicht mit dem Eisen-Aluminium gleichzeitig abscheiden. Sollte es auch gelingen, das gesamte Mangan in das Filtrat zu übertragen, so wird das in letzterem gravimetrisch bestimmte Manganquantum erheblich größer sein, als der tatsächliche Mangangehalt, weil das mit Brom oder Chlor abgeschiedene Mangandioxydhydrat immer eine größere oder geringere Menge von Kalium, Natrium, ferner Kalzium und Magnesium enthält, ja sogar Zink, Nickel, Kobalt und Kupfer, wenn diese im Versuchsmaterial zugegen sind. Die Abscheidung durch Brom oder Chlor liefert also keinen reinen Manganniederschlag, da selbst ein wiederholtes Lösen und Abscheiden des Mangans, wie aus obigen Angaben ersichtlich, kein Manganoxyduloxyd von zufriedenstellender Reinheit ergibt. Genaue Resultate lassen sich also auch mit dem Azetatverfahren nicht erzielen.

In neuerer Zeit bestimmt STRITAN<sup>2</sup> den Mangangehalt des Bodens auf titrimetrischem Wege. Seine Methode beruht darauf, daß er das Mangan in salpetersaurer Lösung mit Wismutsuperoxyd zu Permangansäure oxydiert, die rosafarbige Lösung mit überschüssigem normalem Wasserstoffsuperoxyd entfärbt und den Überschuss des letzteren mit Permanganat bestimmt. Dieses Verfahren ist ebenfalls langwierig, und der Verfaßer selbst sieht sich zum Bekenntnis genötigt, daß sein Verfahren bei Boden mit geringem Mangangehalt unmittelbar nicht verwendbar ist.

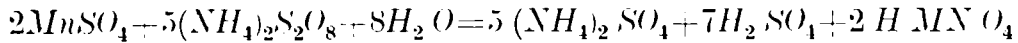
Da ich mich also auf Grund meiner Untersuchungen davon überzeuge, daß die gravimetrischen Verfahren bei geringem Mangangehalt keine verlässlichen

<sup>1</sup> Vergl. MIRRASCH: Über die Genauigkeit der Azetatmethode bei der Trennung von Eisen und Mangan. Zeitschrift für analytische Chemie 42, 492 (1903.).

<sup>2</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 52, 337 (1913).

Resultate liefern, und die titrimetrische Methode STRITAR's auch nicht immer unmittelbar anzuwenden ist, erkannte ich den kolometrischen Weg als den zweckmäßigsten zur Bestimmung des Mangangehaltes im Boden.

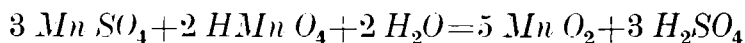
Als Grundlage der anzuwendenden Methode erbot sich jene zuerst von MARSCHALL<sup>1</sup> beschriebene, sehr empfindliche Reaktion, beziehungsweise Methode zur Bestimmung des Mangans, nach welcher sich das Mangan mit einem stark oxydierenden Mittel, zum Beispiel Ammoniumpersulfat, im Sinne der Gleichung:



zu Permangansäure oxydiert, deren Konzentration sich sodann durch Vergleichen mit einer Permanganatlösung von bekannter Stärke auf kolorimetrischem Wege leicht bestimmen lässt. Auf dieser Reaktion beruhen die zur Bestimmung des Mangans in den Mineralien,<sup>2</sup> ferner nach dem HAAS'schen<sup>3</sup> Verfahren im Wasser und nach dem BERTRAND'schen<sup>4</sup> Verfahren in organischen Substanzen gebräuchlichen kolorimetrischen Methoden.

Die Reaktion verläuft jedoch im Sinne obiger Gleichung nur dann glatt, wenn 1. die Konzentration des anwesenden Mangans ziemlich gering ist, 2. ein Katalysator, zum Beispiel Silbernitrat, respektive Silberionen, zugegen ist, 3. ferner das Medium chlorfrei ist, 4. keine Sulfate und 5. keine organischen Stoffe enthält. Damit sich die Reaktion praktisch verwerten lässt, muß sie 6. bei höherer als bei Zimmertemperatur verlaufen.

Erstens bleibt nämlich die quantitative Oxydation des Mangans zu Permangansäure bei Gegenwart eines grösseren Manganquantums aus, da die entstandene Mangansäure mit den überflüssigen Manganosalzen, in welcher Form das Mangan im Boden zumeist enthalten ist, in Reaktion tritt, wobei sich im Sinne der Gleichung



auch ein Mangandioxydniederschlag bildet, welcher als solcher mit dem kolorimetrischen Verfahren unmittelbar nicht bestimmt werden kann. Meine Versuche ergaben, daß sich 0.025 g Mangan in 10 *ccm* Lösung noch bestimmen lassen, ein größeres Quantum in 10 *ccm* Lösung jedoch nicht mehr genau bestimmt werden kann. Wenn jedoch die höher konzentrierte Lösung mit destilliertem Wasser verdünnt wird, lässt sich der Mangangehalt bestimmen, wie dies aus den Resultaten der Tabelle 4 ersichtlich ist.

<sup>1</sup> Chemical News 83, 76 (1901); Zeitschrift für analytische Chemie 43, 2 (1904).

<sup>2</sup> H. E. WALTERS, Chemical News 84, 239; Zeitschrift für analytische Chemie 43, 655 (1904).

<sup>3</sup> Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel 25, 392 (1913).

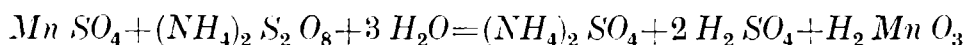
<sup>4</sup> Bul. de la Soc. Chim. de France (4) 9, 361—70.

Tabelle 4.

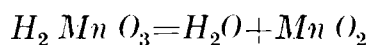
Nr. des Versuchs	Lösung in <i>ccm</i>	<i>Mn</i> -gehalt der Lösung		Gefundenes <i>Mn</i>		Als Niederschlag ausgeschiedenes <i>Mn</i>	
		in <i>g</i>	in %	in <i>g</i>	in %	in <i>g</i>	in %
1	10	0,011986	0,12	0,0 4141	34,55	0,007845	65,45
2	50		0,024	0,004299	35,87	0,007687	64,13
3	100		0,012	0,004320	36,04	0,007666	63,96
4	250		0,0048	0,004767	37,77	0,007219	60,23
5	500		0,0024	0,011787	98,34	0,000199	1,66
6	1000		0,0012	0,011932	99,55	0,0 0054	0,45

Da ich jedoch bei meinen Bodenanalysen das Mangan immer in 100 *ccm* des salzsauren Auszugs bestimmt habe, welche 2 *g* Boden entsprechen, fand ich bisher noch in keinem Boden einen so hohen Mangangehalt, wonach es wahrscheinlich erscheint, daß sich die erwähnten ungünstigen Verhältnisse bei der Analyse solcher Bodenmengen nicht bemerkbar machen. Die geringste Manganmenge, welche sich auf kolorimetrischem Wege noch bestimmen läßt, ist nach meinen Versuchen 0,0000033 *g Mn* in 100 *ccm* Lösung.

Damit sich das Mangan zu Permangansäure oxydiere, ist es zweitens notwendig, daß die Reaktion in Gegenwart eines Katalysators, zum Beispiel Silbernitrat, respektive Silberionen, vor sich gehe, weil sonst die größte Menge des Mangans im Sinne der Gleichung



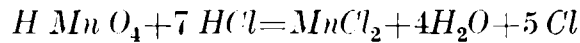
als manganige Säure, respektive da letztere im Sinne der Gleichung



zersetzlich ist, als Mangandioxyd abgeschieden wird, in welchem Falle die kolorimetrische Bestimmung nicht durchführbar wäre. Nach meinen Versuchen geht jedoch diese Reaktion nicht immer in der Weise vor sich, wie dies zum Beispiel TREADWELL<sup>1</sup> beschreibt, sondern erfolgt nur unterhalb einer gewissen Konzentration der Schwefelsäure. Bei höherer Konzentration bildet sich kein Mangandioxyd, die Lösung bleibt farblos, beziehungsweise es entsteht keine merkliche Veränderung. Meine diesbezüglichen Messungen beweisen, daß in 20 *ccm* Lösung, welche 0,002958 *g* Mangan enthalten, ohne Silbernitrat nur bei 0–13,6% Schwefelsäuregehalt Mangandioxyd entsteht, bei höherer Schwefelsäurekonzentration jedoch die Lösung farblos bleibt. Wenn die 20 *ccm* Lösung 0,000197 *g* Mangan enthalten, bildet sich das Mangandioxyd nur dann, wenn das Reaktionsgemisch 0–3,4% Schwefelsäure enthält; von 8,5% Schwefelsäurekonzentration aufwärts entsteht kein Mangandioxyd, und die Lösung bleibt farblos.

<sup>1</sup> Quantitative Analyse, VII. Aufl. 1911, S. 139.

Das Reaktionsgemisch, in welchem sich das Mangan zu Mangansäure oxydieren soll, darf drittens keine Chloride enthalten, da die Permangansäure in demselben Verhältnis als sie sich bildet, durch den Chlorwasserstoff, welcher durch Einwirkung der angewandten Säure auf die Chloride entsteht, im Sinne der Gleichung



unter Chlorentwicklung zersetzt wird. Bei Anwendung hinreichenden Silbernitrats kann jedoch dieser Übelstand eliminiert werden.

Die Oxydation zu Permangansäure geht viertens in schwefelsaurer Lösung am glattesten und schnellsten vor sich; in salpetersaurem Medium nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab.

Die auf Mangan zu prüfende Lösung darf fünftens keine organischen Substanzen enthalten, da sich das entstehende Permanganat bei der Oxydation zersetzen würde.

Da sechstens die oxydierende Wirkung des Persulfats bei Zimmertemperatur ausserordentlich langsam vor sich geht, muß man, um die Umwandlung in möglichst kurzer Zeit vollständig zu gestalten, die Temperatur, bei welcher die gegenseitige Einwirkung des Mangans und Persulfats sich vollzieht, in entsprechendem Maße erhöhen. Ich benutze zu diesem Zweck die Temperatur des Wasserbades, welche hoch genug ist und sich mit den einfachsten Mitteln erreichen läßt.

Ich will nun auf die Besprechung der praktischen Ausführung des zur quantitativen Bestimmung des Mangans im salzsauren Bodenauszug geeigneten kolorimetrischen Verfahrens übergehen.

Der aus 2 g Boden hergestellte salzsaure Bodenauszug (100 *ccm*) wird behufs Zerstörung der organischen Substanzen und Entfernung des Chlors in einer Porzellanschale mit konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade zweimal bis zur Trockene eingedampft. Sodann wird durch zweistündiges Erwärmen mit 50 *ccm* 50-prozentiger Schwefelsäure die Salpetersäure verjagt. Der Rückstand wird mit Wasser verdünnt und der Lösung werden zur Bindung der eventuellen Spuren Chlors und zur Beschleunigung der Reaktion einige Tropfen verdünnte Silbernitrat-Lösung zugesetzt. Wenn sich ein Niederschlag oder eine Trübung bildet, wird die Lösung auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sich der Niederschlag zusammenballt, wonach die Lösung in einen 500 *ccm*-Messkolben abfiltriert, der Niederschlag gut ausgewaschen und dann bis 20–30 *ccm* unterhalb der Marke mit Wasser aufgefüllt wird. Nach Zusatz von 4–5 g Ammoniumpersulfat wird der Kolben auf das Wasserbad gestellt. Mit dem Persulfat darf nicht gespart werden, da seine Oxydationsfähigkeit bei zunehmendem Säuregehalt abnimmt<sup>1</sup>, folglich um so mehr Persulfat angewendet werden muß, je größer die Säurekonzentration ist. Die zweckmäßigste Konzentration an Schwefelsäure ist nach meinen Versuchen die 5-prozentige. Bei geringerer Schwefelsäure-Konzentration erfolgt keine Oxydation. In der auf dem Wasserbade stehenden Lösung wird

<sup>1</sup> BAUBIGNY, Comptes rendus 136, 444 und 1325; Zeitschrift für analytische Chemie. 43, 432 (1904).

bei grösserem Mangangehalt die Farbe des Permanganates alsbald bemerkbar, wogegen bei geringerem Mangangehalte die rötliche Färbung erst nach einer gewissen Zeit erscheint. Da die oxydierende Wirkung des Persulfats bei um so höherer Temperatur erfolgt, je größer die Menge der freien Säure ist, muß das Erwärmen um so länger fortgesetzt werden, je mehr freie Säure die Lösung enthält. Der Kolben darf vom Wasserbade erst dann entfernt werden, wenn die Farbe der Lösung nicht mehr dunkler wird. Hiernach wird die Lösung abgekühlt. Sollte der Farbenton dunkel ausfallen (was jedoch bei den bisher untersuchten Boden nicht vorgekommen ist), so wird in Anbetracht dessen, daß sich die Verlässlichkeit der Resultate mit zunehmenden Mangangehalt vermindert, die Lösung behufs Verdünnung in einen größeren Meßkolben übergegossen, mit Wasser bis unterhalb der Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt, nach Zusatz von 2 g Persulfat weitere 5–10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich abgekühlt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Kolorimeter mit einer Kaliumpermanganatlösung von bekannter Konzentration verglichen, und auf Grund der gefundenen Resultate der Mangangehalt berechnet. Als Kolorimeter benutze ich bei meinen Versuchen als zweckmäßigste die SCHREINER'sche Konstruktion.

Es kommt mitunter vor, daß die Farbe des entstandenen Permanganates keine rein violette ist, sondern eine mehr oder minder bräunliche Nuance zeigt. In diesem Falle war die Oxydation unvollständig, und der Versuch muß wiederholt werden.

Die Resultate meiner zur Kontrolle der Verlässlichkeit des kolorimetrischen Verfahrens durchgeführten Versuche sind in der Tabelle 5 enthalten. Die unter 1–3 angeführten Versuche wurden an solchen Bodenauszügen vorgenommen, deren bekanntem Mangangehalt ich noch verschiedene Mangamengen beige-mischt hatte, die Versuche 4–5 wurden mit künstlichen Bodenauszügen durchgeführt, welchen ich genau bestimmte Mangamengen zugesetzt hatte.

Tabelle 5.

Nr. des Versuchs	Volum der Lösung in <i>ccm</i>	Mn-gehalt der Lösung		Gefundenes Mn in <i>g</i>	Differenz	
		in <i>g</i>	in ‰		in <i>g</i>	in ‰
1	250	0,000200	0,00008	0,000212	+ 0,000012	- 6,00
2		0,000400	0,00016	0,000417	+ 0,000017	+ 4,25
3		0,000600	0,00024	0,000632	+ 0,000032	+ 5,20
4		0,000840	0,0003	0,000903	+ 0,000063	+ 7,50
6		0,001460	0,0006	0,001498	+ 0,000038	- 2,60

Aus den Daten dieser Tabelle ist ersichtlich, daß die Differenz zwischen den angewandten und den gefundenen Mangamengen nicht größer ist, als wie sie von beim Abmessen der Lösung entstandenen Versuchsfehlern herrühren kann. Diese Methode ist also meiner Ansicht nach zur quantitativen Bestimmung des Mangangehaltes in Bodenauszügen geeignet.

Budapest, den 8. Jänner 1914.

# ÜBER DIE RADIOAKTIVITÄT DER THERMALQUELLEN DES HERKULESBADES.

Von Dr. JULIUS WESZELSZKY.<sup>1</sup>

Herkulesfürdő (Herkulesbad) liegt im Komitate Krassó-Szörény, im Tale des Cserna-Baches, der in engem steilem Felsenbett talabwärts eilt. Die Wässer der zu den Bädern benützten Quellen sind von höherer (38—53° C.) Temperatur. Ein Teil der Quellen entspringt aus Lias Schiefern, ein anderer Teil aus Kalk. Unfern vom Ursprungsorte der Quellen, talaufwärts, treten unter den Kalken Granitmaßen zutage. Das Wasser der aus den liassischen Schiefern entspringenden Quellen ist schwefelwasserstoffhaltig, in den aus dem Kalk zutage tretenden wurde die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffes nicht nachgewiesen.

Herkulesbad ist Eigentum des königl. ungarischen Ärars, welches das Bad gegenwärtig in eigener Regie verwaltet. Im Auftrage des kgl. ungar. Ackerbau-Ministeriums führte ich im abgelaufenen Sommer zum Teil an Ort und Stelle, zum Teil im Laboratorium Untersuchungen durch, deren Zweck es war, die im Wasser gelösten radioaktiven Körper und deren Menge nachzuweisen. Über das Resultat dieser Untersuchungen, sowie über meine Beobachtungen, die ich im Zusammenhange mit diesen machen konnte, erlaube ich mir im nachfolgenden zu referieren.

Ich untersuchte das Wasser der Szápáry-, Erzsébet I, Erzsébet II (eine direkt neben der Elisabethquelle, unter dem Wegkörper entspringende kleine Quelle), Ferenc-, Lajos-, Károly- und Herkules-Quelle. Das zur Untersuchung benützte Wasser, damit beim Schöpfen aus demselben keine Radiumemanation verloren gehe, sammelte ich in eine eigens zu diesem Zweck angefertigte, evakuierbare Metallflasche und die Messung führte ich mit dem von mir konstruierten Elektrometer so durch, wie ich das schon in mehreren Mitteilungen beschrieb, daher ich eine Wiederholung hier für überflüssig halte.

Die Resultate meiner Messungen drücke ich nicht in den früher und bei Herstellung von Medikamenten auch heute gebräuchlichen, sogenannten Macheinheiten, auch nicht in der Weise, wie ich das in meinen früheren Mitteilungen tat, in dem von Frau CURIE seinerzeit beantragten Radium Milligramm-Secundum oder Minutum, sondern in der vom radiologischen Kongreß in Brüssel im Jahr 1910 angenommenen «Millicurie»-Einheit (1 Millicurie = der mit einem Milligramm in Gleichgewicht befindlichen Radium-Emanation) aus. Der Vorteil, die Messungsdaten auf diese Weise zum Ausdruck zu bringen, besteht darin, daß wir die Daten direkt aus dem Vergleich mit Radiumlösungen von bekannter Dichtigkeit erhalten.

<sup>1</sup> Vorgetragen in der Fachsitzung der Ungarischen Geologischen Gesellschaft am 7. Januar 1914.

demnach dieselben von Rechnungs- und jenen Fehlerquellen frei sind, welche bei Feststellung der Konstanten des Apparates sich ergeben und frei sind von jenem Fehler, daß die Platte des Apparates beim Transport mehr-weniger immer eine Verletzung erleidet und so verschiedene Daten zeigt, wie im ursprünglichen Zustand.

Ich bemerke, daß wir das ideale Ziel, welches der Brüsseler Kongreß anstrebte, daß wir jeden einzelnen Versuch oder mindestens eine Versuchsreihe direkt aus dem Vergleich mit einer Radiumlösung erhalten, wir das die ungefähr anderthalb Jahre dauernden Versuche H. G. FARCZADI's nachwiesen, nicht erreichen können. Es scheidet sich nämlich, wie das aus FARCZADI's und auch Anderer Versuchen hervorging, aus den verdünnten Radiumlösungen in kürzerer oder längerer Zeit eine obzwar unsichtbare Menge Radium aus und da so die Zusammensetzung der fertigen Lösung sich ändert, ist sie als vergleichendes Erzeugnis nicht zu verwenden, übrigens stehen auch einer solchen direkten Vergleichung so viele Schwierigkeiten im Wege, daß wir meiner Meinung nach darauf verzichten müssen, diesen Vergleich praktisch einfach durchführen zu können. Um diese Schwierigkeit zu umgehen, suchte ich ein vermittelndes Verfahren, welches ich nach dem Erscheinen der Arbeit FARCZADI's eingehender mitteilen werde. Das Wesen dieses Verfahrens besteht darin, daß ich die  $\gamma$ -Ausstrahlung des in einer verlöteten Röhre befindlichen festen Radiumhaltigen Erzeugnisses mit der  $\alpha$ -Ausstrahlung der aus einer Radiumlösung von bekannter Konzentration gewonnenen Emanation verglich. Auf diese Weise stellte ich fest, wieviel von Radiumemanation verursachter Leitungsfähigkeit die von den  $\gamma$ -Strahlen das Erzeugnisses in der Röhre hervorgebrachte Leitungsfähigkeit entspricht. Daß dieses Verfahren sich als gut erwies, beweist das, daß, indem ich jeden einzelnen Versuch in zwei verschieden großen Apparaten von verschiedener Kapazität zweifach durchführte, die größte Abweichung zwischen den je zwei Messungen 8·8% betrug. Auch eine solche Abweichung erhielt ich nur in einem Falle, beim Wasser der Quelle Erzsébet (Elisabet) I. Diese Quelle konnte ich nicht unmittelbar erreichen, hier fließt nämlich das Wasser hinter einem Gebäude aus der Felswand zuerst in ein natürliches Felsenbecken und gelangt von hier durch eine in die Erde gelegte Röhre in das Abkühlbecken. Aus dieser Röhre, wo das Wasser einen Teil seines Emanationsgehaltes schon eingebüßt hat, konnte ich das zur Messung bestimmte Wasser sammeln, hier ergab sich also die Differenz nicht aus einem Messungsfehler, sondern sie stammte zum guten Teil von da her, daß in dem Emanationsgehalt des zu verschiedener Zeit gesammelten Wassers ein kleiner Unterschied war.

Den Radiumemanationsgehalt der einzelnen Quellen fand ich, den Mittelwert je zweier Bestimmungen angenommen, in 1000  $cm^3$  Wasser als folgenden:

Ferencz (Franz)-Quelle . . . . .	$0\cdot10 \times 10^{-6}$	Millicurie
Erzsébet (Elisabet)-Quelle I. . .	$0\cdot23 \times 10^{-6}$	Millicurie
Erzsébet (Elisabet)-Quelle II. .	$0\cdot31 \times 10^{-6}$	Millicurie
Szapáry-Quelle . . . . .	$0\cdot33 \times 10^{-6}$	Millicurie
Lajos (Ludwig)-Quelle . . . . .	$1\cdot44 \times 10^{-6}$	Millicurie
Herkules-Quelle . . . . .	$2\cdot51 \times 10^{-6}$	Millicurie
Károly (Karl)-Quelle . . . . .	$6\cdot59 \times 10^{-6}$	Millicurie



Aus diesen Daten geht hervor, daß die Radioaktivität der Wässer des Herkulesbades ziemlich verschieden ist. Das Wasser der Ferencz-, Erzsébet- und Szápáry-Quellen enthält weniger, jenes der Lajos-, Herkules- und Károly-Quellen mehr Radiumemanation gelöst.

Die Radioaktivität der ungarischen Mineralwässer ist bisher noch wenig untersucht. Die Wässer der ausländischen Quellen sind von diesem Gesichtspunkt aus schon eingehender studiert, nur daß die meisten derartigen Untersuchungen, hauptsächlich in Deutschland und Österreich, mit dem Fontaktoscop genannten Apparat durchgeführt wurden. Die Ablesung mit diesem Apparat erfolgt gewöhnlich entweder unmittelbar nach dem Schöpfen des Wassers, oder wenn das später erfolgt, so wird nach Ausgießen des Wassers die von der radioaktiven Ablagerung verursachte Leitungsfähigkeit besonder bestimmt und so die von der im Wasser gelösten Emanation hervorgebrachte Leitungsfähigkeit berechnet. Diese Art der Messung ist bequem und rasch durchführbar, zur Erlangung von orientierenden Daten gut, aber die so erhaltenen Daten sind nicht genug verlässlich, um zu ziffermäßigen Vergleichen verwendbar sein zu können. Darum, wenn ich die Radioaktivität der Wässer mit der Aktivität anderer Mineralwässer vergleichen will, so kann ich das, da uns nur wenige genaue Daten zur Verfügung stehen, hauptsächlich auf Grund meiner bisher erworbenen Erfahrungen tun und die in der Literatur vorfindlichen Daten kann ich nur so benützen, wenn ich aus der Beschreibung der Untersuchungsmethode darauf schließe, inwiefern die mitgeteilte Date dem wahren Wert sich nähert.

Nach meinen bisherigen Daten zu urteilen, ist die Aktivität des Wassers der Herkulesbader Franz-, Elisabet- und Szápáry-Quellen eine solche, wie die durchschnittliche Radioaktivität der Mineralwässer, die aus größerer Tiefe durch mächtigere Schichten emporbrechen, zu sein pflegt. Die Aktivität der Lajos-, Herkules- und Károly-Quelle aber ist viel größer und ungefähr eine solche, wie die Aktivität der am Fuße des Ofner Gellérthegey (Blocksberg) entspringenden Quellen.

Das Radium ist, wie das zahlreiche Untersuchungen beweisen, eines der verbreitetsten Elemente, eine ungemein geringe Menge desselben finden wir im Boden überall. Die Radiumemanation finden wir auch in den gewöhnlichen Grundwässern. Der Gehalt an Radiumemanation der aus größerer Tiefe hervorbrechenden Mineralwässer ist gewöhnlich größer, als jener der gewöhnlichen Grundwässer. Meinen bisherigen Erfahrungen nach wechselt bei uns in Ungarn der Gehalt an Radiumemanation der Mineralwässer zwischen  $0.1-0.5 \times 10^{-6}$  Millicurie. Im vorliegenden Falle ergibt sich also die Frage, woher der viel größere Gehalt an Radiumemanation im Wasser der Lajos-, Herkules- und Károly-Quelle stammt. Wir kennen Quellwässer, in denen der Radiumemanationsgehalt viel größer ist, als jener der erwähnten Quellen, die meisten dieser aber entspringen in verlassenen oder noch in Betrieb befindlichen solchen Gruben, in denen Uranerz gewonnen wurde oder noch heute gewonnen wird. Bei diesen kennen wir also den Ursprung der Radiumemanation. Bei uns in Ungarn kennen wir aber bisher noch kein Uranerz-Vorkommen.

Unter den Gesteinen sind an Radium am reichsten die Granite. Auf dem

Gebiete von Herkulesfürdő gelangen, wie ich erwähnte, mächtige Granitfelsen zu Tage. Es ist wahrscheinlich, daß die Radiumemanation ursprünglich von hier in die Quellen gelangt. Da aber einerseits der Granit ein kompaktes Gestein ist, gibt er dem mit ihm in Berührung tretenden Wasser nur einen verschwindend kleinen Teil seines Radiumemanationsgehaltes ab, dieses für sich allein erklärt nicht den Emanationsgehalt des Wassers, umso weniger, weil es wahrscheinlich ist, daß die schwächer aktiven Quellen des Herkulesbades in der Tiefe gleichfalls mit dem Granit in Berührung treten. Es ist dieß umso mehr wahrscheinlich, weil von den Wässern sämtlicher Quellen das Wasser des artesischen Brunnens das Szápáry-Bades das wärmste ist, es läßt sich also nicht begründen, warum der Radiumemanationsgehalt dieser Wässer unverhältnismäßig geringer ist, wie jener der letzteren. Die Erfahrungen, die ich bei Untersuchung der Quellen des Herkulesbades erwarb, bekräftigen die Folgerung, die ich aus den bei der Untersuchung der Ofner Quellen erlangten Daten ableitete. In meiner Arbeit über die Ofner Thermalwässer schrieb ich wörtlich das folgende:<sup>1</sup> «Unter den vulkanischen Gesteinen ist nach den bisherigen Untersuchungen an Radium am reichsten der Granit. Es kann sein, daß die Basis der das Reservoir der Quellen bildenden Gesteine aus an Radium reichem Granit besteht und von hier stammt dann die Radiumemanation.»

Einerseits aber können wir bisher einen solchen an Radium reichen Granit, der soviel Radiumemanation abgeben könnte, als im Wasser der untersuchten an Radium reicheren Quellen vorhanden ist, meines Wissens nicht, da aber andererseits der Granit ein dichtes Gestein ist, hält er die Emanation eingeschlossen, dieß für sich erklärt also diese Erscheinung nicht. Allein, wie ich das schon erwähnte, ist hier die Möglichkeit vorhanden, daß in der großen Tiefe das Wasser von hoher Temperatur und großem Druck die Gesteine unkristallisiert, einzelne ihrer Bestandteile auslaugt und an anderen Stellen ablagert. Es ist nicht unmöglich, daß es, wie den Baryt, stellenweise an Radium reichere chemische Zusammensetzungen anhäuft. In diesem Falle wäre die Erklärung gegeben, warum der Radiumemanationsgehalt gerade der am Fuße des Gellérthegy zutage tretenden Quellen der größte ist. Das Hauptgestein des Gellérthegy ist Dolomit. In diesem kann das Wasser, wie das die beim Bau der Elisabeth-Brücke gewonnenen Erfahrungen und die Mündung der Quellen zeigen, weite Höhlungen auswaschen. In den tief liegenden Gängen dieser Höhlen häufte das Wasser seit Jahrhunderten an Radium reicheren Schlamm an und durch diesen sickernd, kann es jetzt seinen Emanationsgehalt erhalten. Von diesem Gesichtspunkt betrachtet, sind die geologischen Verhältnisse der Quellen des Herkules-Bades diesen ganz ähnlich, nur mit dem Unterschiede, daß, während man bei den Ofner Quellen das Vorhandensein des Granites nur vermuten kann, derselbe in Herkulesbad zu Tage tritt. Die weniger aktiven Elisabeth-, Franz- und Szápáry-Quellen des Herkulesbades entspringen aus liassischen Tonschiefen, die kräftiger aktiven Ludwig-, Karl- und Herkules-Quellen aus Kalk und das Wasser der Herkules-Quelle gelangt aus der Bergseite

<sup>1</sup> Über die Radioaktivität und den Ursprung der Budapester Thermalwässer. Math. és Term. tud. Értesítő. XXX. Bd. 2. Heft, p. 376. ungarisch.

durch eine weitere Höhle zutage. Es ist also wahrscheinlich, daß in Herkulesbad in der Tiefe der Erde ein Umkristallisations-Prozeß vor sich geht und dort aus dem aus dem Granit ausgelaugten Radium an Radium reichere Gänge sich bilden. Daß während des Weges, den das Wasser des Herkulesbades zurücklegt, ein Umkristallisations-Prozeß vor sich geht, beweist das, daß die oberirdische Leitung des Szápáry-artesischen Brunnens schon einmal ausgewechselt werden mußte, weil die hauptsächlich aus Kalziumsulfat bestehende kristalline Rinde, die sich in kaum 10 Jahren aus dem Wasser ausschied, die Leitung ganz verstopfte.

Das Radium, wenn es sich an seiner originalen Fundstelle befindet, kommt immer mit Uran vergesellschaftet vor und bildet sich unseren jetzigen Kenntnissen nach aus diesem. Am reichsten an Radium sind die grobkörnigen Granite, die Pegmatite. Zwischen den Körnchen dieser findet man sehr häufig Uranglimmer-Kristalle von mikroskopischer Größe. In Ungarn wurden bisher meines Wissens uranhaltige Mineralien noch nicht gefunden. Ich glaube, daß es keine überflüssige Arbeit wäre, wenn man bei der geologischen Untersuchung der Umgebung von Herkulesbad den dortigen Granite auch von diesem Gesichtspunkte aus die nötige Aufmerksamkeit widmen würde.

Von den Quellen des Herkulesbades ist an Radiumemanation am reichsten die Karl-Quelle. Die Karl-Quelle quillt aus einer engen Öffnung und aus der Bergseite in unmittelbarer Nachbarschaft der höher gelegenen, reichlich Wasser liefernden Herkules-Quelle hervor und beide sind aller Wahrscheinlichkeit nach gemeinsamen Ursprungs. Diesen Umstand in Betracht gezogen, erwartete ich, daß die Aktivität der Herkules-Quelle nahezu dieselbe sein wird, wie jene der Karl-Quelle. Wie aus den obigen Daten hervorgeht, fand ich die Aktivität der Karl-Quelle ungefähr dreimal so groß, wie jene der Herkules-Quelle. Diese Erfahrung führte zu der Annahme, daß das Wasser der Herkules-Quelle mit Meteorwasser sich mengt. Es bewies dieß auch das, daß bei Beendigung meiner Untersuchungen die Temperatur des Wassers der Herkules-Quelle viel niedriger war, als jene des Wassers der Karl-Quelle. Zur selben Zeit machte ich die Erfahrung, daß die Temperatur des Wassers der Herkules-Quelle auch in kürzeren Intervallen sich ändert. Die Ursache dieser Änderung suchend, maß ich durch vier Tage hindurch oder ließ vielmehr durch den dortigen Badediener in Zwischenräumen von je zwei Stunden die Temperaturänderungen des Wassers messen. Damit die Daten der Messungen mit einander vergleichbar seien, führte die Messung immer an ein und demselben Orte, dort wo das Wasser in das Becken des Herkulesbades fließt durch.

Meine Messungsdaten sind die folgenden:

Zeit der Messung	Temperatur des Wassers				
	am 20. Aug.	am 21. Aug.	am 22. Aug.	am 23. Aug.	am 24. Aug.
<sup>3</sup> / <sub>4</sub> 1 Uhr Nachts	—	41	41	42·7	42·3
<sup>3</sup> / <sub>4</sub> 2 „ „	—	—	—	43	42·5
4 „ Früh	—	42	42	43	42·5
6 „ „	—	42	42	43·5	43
8 „ „	—	43	42	44	44
10 „ Vormittag	—	43	43	44	—
12 „ Mittags	—	43·5	44	45	—
2 „ Nachmittag	—	39	39	43	—
4 „ „	—	37	38	41	—
6 „ „	35	36	37	39	—

Ich bemerke, daß ich auf diese Messungen nicht vorbereitet war und da das Thermometer, das ich mit mir nahm, eben während der Messungen bei der Herkules-Quelle zerbrach, führte ich diese Messungen nur mit einem gewöhnlichen Badethermometer aus. Selbst aus diesen Messungen geht bestimmt hervor, daß die Temperatur des Wassers auch täglich derartig schwankt, daß das Wasser zu Mittag am wärmsten ist und sich abends abkühlt. Wenn wir außerdem die Daten der in einer und derselben Stunde vorgenommenen Messungen vergleichen, und die Betracht ziehen, daß die  $1 \frac{1}{10}$  Grade am Thermometer nicht beobachtet waren, dann geht hervor, daß die Temperatur des Wassers vom 20-ten bis 23-ten im Zunehmen war, am 24-ten aber etwas abnahm. Die Erklärung der letzteren Erscheinung gibt der Umstand, daß in dem meiner Untersuchung vorhergehenden Zeitabschnitt anhaltende Regengüsse stattfanden. Bei Beendigung meiner Untersuchungen war einige Tage hindurch trockenes Wetter, am 23-ten in der Frühe fiel ein reichlicher Platzregen. Die Temperatur des Wassers erhöhte sich also zur trockenen Zeit, am 24-ten aber ließ der Wärmegrad auf die Einwirkung des Regens vom 23-ten Morgens etwas nach. Dieser Umstand beweist, daß das Regenwasser auf ziemlich kurzem Wege zum Wasser der Quelle gelangt, da man die Einwirkung desselben schon nach einem Tage an der Temperatur der Quelle wahrnimmt. Was die tägliche Wärmeschwankung des Wassers betrifft, läßt sich dies mit der eigenartigen Gestalt des Quellbeckens erklären. Ich muß bemerken, daß ich die Einrichtung des Quellbeckens nicht genau kennen lernen konnte, das Bild desselben kann ich mir nur zum Teil aus dem Gesehenen, zum Teil nach mündlichen Mitteilungen, hauptsächlich aber aus den obigen Daten und den bei Erlangung derselben erworbenen Erfahrungen konstruieren.

Die Herkules-Quelle tritt an einem steilen Bergabfall aus einer höhlenartigen Öffnung zutage. Unmittelbar vor der Mündung der Quelle wurde das alte Herkulesbad erbaut, vor ihm zieht der aufgeschüttete Wegkörper dahin und vor diesem in einer Tiefe von beiläufig zwei und einhalb Meter das Bett des Csernabaches.

Wenn wir zur Quelle gelangen wollen, gehen wir auf den hinter dem niederen Badhaus befindlichen Treppen hinauf und erreichen ungefähr in der Höhe des Daches des Badegebäudes eine kleine Eisentüre, durch welche wir in die höhlenartige Öffnung gelangen. Die Höhle ist ungefähr anderthalb bis zwei Meter breit. Unter unseren Füßen befindet sich eine Steinwand und an diese befestigt sehen wir die Kette einer Schleusenvorrichtung. Die Höhle ist so hoch, daß man unmittelbar am Eingang darin noch aufrecht stehen kann, nach einwärts aber wird sie immer niedriger und auch die Höhle selbst wird enger. Jenseits der Steinwand hinter dem Eingang sieht man in beiläufig einem Meter Tiefe das aufgestaute Wasser, welches aus diesem Becken durch zwei besondere Röhrenleitungen mit natürlichem Gefälle einerseits in das vor der Quelle befindliche Herkulesbad und andererseits in das von diesem ungefähr 1000 Schritte entfernt gelegene Szápáry-Bad gelangt. Ursprünglich ergoß sich das Wasser der Quelle wahrscheinlich ganz frei aus der Höhle in den davor vorbeifließenden Csernabach. Das Wasser wurde aller Wahrscheinlichkeit nach künstlich aufgestaut, damit es ein genügendes Gefälle habe, um auch in das entfernter gelegene Bad mit eigenem Gefälle gelangen zu können. Vor Jahren, als man die Erfahrung gemacht hatte, daß das in der Öffnung der Höhle angesammelte Wasser sich zu regnerischer Zeit abkühlt und das hier angesammelte größere Wasserquantum neuerdings nur schwer sich erwärmt, wurde ein von der Höhle bis zum Csernabett reichender Tunnel hergestellt und mit einer Schleuse verschlossen. Bei regnerischer Zeit wird das abgekühlte Wasser jeden Abend abgelassen und damit für den Morgen eine genügende Wasserquantität für die Bäder sich wieder sammeln, wird die Schleuse gewöhnlich nach Mitternacht wieder geschlossen.

Wie aus den obigen Daten hervorgeht, ist das in der Höhle angesammelte Wasser Abends vor Öffnung der Schleuse am kältesten. Von Abends 6 Uhr bis Mitternacht fließt das Wasser durch die Schleuse frei in den Csernabach ab. Wenn nach Mitternacht die Schleuse abgesperrt wird, steigt das Wasser in der Höhle an. Bald nach dem Absperren der Schleuse steigt das Wasser in der Höhle soweit an, daß es die Röhrenleitung erreicht, welche die Höhle mit dem Herkulesbad verbindet. Die Temperatur des Wassers ist zu dieser Zeit schon viel höher, als sie Abends war, bis Mittag aber nimmt sie noch zu und von Mittag an fängt sie an nachzulassen. Diese für den ersten Moment überraschende Erscheinung kann nur die folgende Erklärung finden:

Irgendwo im Inneren der Höhle kommt in besonderen Adern das kalte und durch besondere Spalten das warme Wasser. Die Quantität sowohl des warmen, wie des kalten Wassers, die sich in die Höhle ergießt, steht im Verhältnis mit dem Querschnitt der das Wasser liefernden Öffnungen und mit dem Druck des Wassers. Wenn der Druck des warmen Wassers nahezu konstant ist, jener des kalten Wassers hingegen bei regnerischer Zeit viel größer, als in der trockenen Zeit ist, so wird sich in regnerischer Zeit mehr, in trockener Zeit weniger kaltes Wasser dem warmen Wasser beimengen.<sup>1</sup> Wenn das Wasser bei seiner Öffnung frei heraus-

<sup>1</sup> Der obige Ausdruck, wenn ich vom Druck des kalten und warmen Wassers, wie von zwei gleichen Faktoren spreche, mag in dem Falle, wenn wir auch den unterirdischen Weg des Wassers berücksichtigen und von diesem Gesichtspunkte aus Unterschiede machen

fließen könnte, so würde sich seine Temperatur nur mit der Witterung ändern, die Tagesschwankungen würden wir an ihm nicht wahrnehmen können. Nehmen wir aber den Fall an, daß das Wasser so sehr aufgestaut ist, daß die Höhe der infolge der Aufstauung entstandenen Wassersäule mit dem Druck des warmen Wassers gleich ist. In diesem Falle hört das Anschwellen des warmen Wassers auf, jenes des kalten Wassers hingegen, wenn der Druck dieses größer ist, dauert fort, es wird also allmählig das warme Wasser aus der Höhle ganz verdrängen. Wenn wir in diesem Falle die Höhe der Wassersäule verringern, geht das Anschwellen des warmen Wassers von neuem an und zwar umso besser, je größer der Querschnitt der das warme Wasser liefernden Spalte den Querschnitt der Adern gegenüber ist, die das kalte Wasser ergeben. Ungefähr dieses ist der Fall bei der Herkules-Quelle. Am wärmsten muß das Wasser sein, welches um Mitternacht nach dem Abschließen der Schleuse bei niederstem Wasserstand in der Höhle sich sammelt. Zu diesem konnten wir aber nicht gelangen; es war uns unzugänglich. Die erste Messung erfolgte bei bis zu gewissem Grade schon aufgestautem Wasser, dem sich schon mehr kaltes Wasser beigemischt hatte und das andererseits in der Nacht hindurch abgekühlten Höhle sich ansammelte und durch die abgekühlte Leitung zum Thermometer gelangte.

Nach der obigen Annahme müßte das aufgestaute Wasser von Morgen bis Abend ständig langsam abkühlen. Die Daten der Messungen zeigen aber, daß das Wasser in der ersten Stunde nach der Aufstauung sich ein wenig erwärmt, dann eine Weile eine ständige Temperatur beibehält, hierauf im Laufe des Vormittags an einem Tag früher, ein anderesmal später sich zu erwärmen anfängt, zu Mittag am wärmsten ist und von da an fast gleichmäßig sich abkühlt. Die Erklärung dieser Erscheinung ist die folgende: Die Schleuse der Herkules-Quelle wird, wie ich erwähnte, nach Mitternacht abgesperrt. Von da an steigt das Wasser in der Höhle langsam an und erreicht den höchsten Stand ungefähr um sechs Uhr. Um sechs Uhr beginnt das lebhaftere Bäderleben, die Bäder verbrauchen bis Mittag immer mehr und mehr Wasser, die Höhe der Wassersäule in der Herkules-Quelle sinkt also und beginnt von Mittag an dann wieder zuzunehmen.

Die Temperatur des Wassers wird sich also in dem Maße ändern, als die Bäder mehr oder weniger Wasser verbrauchen. Die geringeren Wärmeschwankungen konnten wir am gewöhnlichen Badethermometer natürlich nicht beobachten, außerdem beeinflußt bis zu einem gewissen Grade die Temperatur des Wassers

wollen, unrichtig sein. Im gegenwärtigen Falle aber, wenn vom Zusammenkommen zweier Wässer verschiedenen Ursprungs an je einem gemeinsamen Orte die Rede ist und wie die Frage nur von diesem Gesichtspunkte aus untersucht werden soll, wenn das Zufließen des kalten Wassers nicht nur unmittelbar zur Regen- oder Überflutungszeit erfolgt, sondern hievon nur beeinflußt wird und auch dann weiter anhält, das Meteorwasser also auf irgend einer Weise früher aufgespeichert wird, nachdem die Geschwindigkeit des durch eine, ob aus künstlichen, oder natürlichen breiteren oder haarfeinen Spalten bestehende Leitung durchströmenden Wassers im Endresultat vom Druck und dem Querschnitt der Leitung abhängt, glaube ich nicht unrichtig vorzugehen, wenn ich der Einfachheit halber, von den unbekanntem Neben Umständen abgesehen, die Frage so erkläre, als ob ein gemeinsames Becken vom Wasser zweier von einander ganz unabhängiger Leitungen gespeist würde.

auch der Umstand, daß Morgens das Wasser in der in der Nacht abgekühlten Höhle sich sammelt und durch die abgekühlte Leitung zur Messung gelangt.

Die obigen Daten zeigen also, daß das Regenwasser ziemlich unvermittelt zum Wasser der Herkules-Quelle gelangt. Dieser Umstand ist, wie das die Daten der Radioaktivität zeigen, auf die Zusammensetzung des Wassers von bedeutender Einwirkung, außerdem ist er auch für das Bad selbst unangenehm, weil man zu regnerischer Zeit die Quelle oft tagelang nicht aufstauchen kann, da sie nicht genug warmes Wasser liefert. Diesem Übelstand ließe sich zwar auch auf die Weise abhelfen, daß man das Wasser mit einer Pumpe bis zur Leitung hebt, weil die Quelle, wenn sie nicht aufgestaucht und die obige Annahme wahr ist, wärmeres Wasser liefern muß. Am gründlichsten läßt sich aber dem Übelstand auf die Weise abhelfen, wenn man das Regenwasser von der Quelle vollständig isoliert.

Die Frage ist natürlich das, ob das möglich ist und auf welche Weise es zu geschehen habe. Von den oben beschriebenen Erfahrungen ausgehend, glaube ich, daß dieß nicht große Schwierigkeiten verursachen würde. In dieser Voraussetzung bestärkt mich der Umstand, daß die Temperatur des im Quellbecken aufgestauten Wassers an der Oberfläche des Wassers höher ist, wie in den tieferen Schichten.

Welcher der Temperatur-Unterschied zwischen dem Wasser am Grunde des Quellenbeckens und an der Oberfläche desselben ist, kann ich, da der mitgenommene Thermometer eben während der Messungen zerbrach, nicht sagen, daß aber dieser Unterschied groß sein mag, beweist, daß am 23-sten August Nachmittags 6 Uhr, als bei dem Ausfluße der Leitung des Herkulesbades die Wassertemperatur  $39^{\circ}$  betrug, wir zur selben Zeit die Temperatur des Wassers an der Oberfläche des Quellbeckens mit  $44^{\circ}$  vorfanden, also nur um einen Grad geringer, als die Maximaltemperatur des Wassers beim Ausfluß betrug. Dieser Umstand spricht also dafür, daß das kalte Wasser nicht in dem Teil zur Quelle gelangt, wo das warme Wasser aufsteigt, da es sich in diesem Falle mit diesem vermengen würde, sondern an der Seite der Höhle nahe zur Höhlenmündung, weil wir bei der Höhlenmündung das warme Wasser über dem kälteren Wasser geschichtet vorfinden. Es ist also leicht möglich, daß, wenn wir die Höhle nach einwärts erschließen, wir dort die das kalte Wasser liefernden Adern auffinden und das kalte Wasser ableiten können. Ich bemerke, daß es wahrscheinlich ist, daß auf die erste, verhältnismäßig enge Öffnung der Höhle eine weitere, tiefer gelegene, mit Wasser erfüllte Höhle folgt. Wenn man nämlich die Schleuse öffnet, fließt das im sichtbaren Teile der Höhle aufgestaute Wasser aus derselben in kurzer Zeit aus. Wenn das Wasser nur hier angesammelt wäre, müßte das nach Herauslassen des angesammelten Wassers sich ergießende Wasser schon wärmer sein. Wir versuchten es, die Temperatur des in die Cserna abfließenden Wassers ungefähr eine Viertelstunde nach dem Ablassen des Wassers zu messen und fanden, daß die Wassertemperatur dann fast ebendieselbe war, wie die, welche wir beim Ausfluß der Leitung des Herkulesbades maßen. Es spricht dies also dafür, daß auch im inneren der Höhle noch ein tiefer liegendes Becken sein muß, denn beim Ausfluß wird nur allmählig nach längerer Zeit in dem Verhältnis das wärmere Wasser kommen, wie es das kältere Wasser langsam aus dem Becken verdrängt hat.

All das erwähnte zusammengefaßt, glaube ich, daß ich nicht irre, wenn ich aus den angeführten Daten folgere, daß man mit dem Aufschließen der Höhle der Herkules-Quelle gar nicht sehr weit von der Mündung der Höhle die dem Quellwasser sich beimengenden Adern mit dem kalten Wasser auffinden wird, aus denen das kalte Wasser abgesondert ableitet werden müsste. Ich bemerke, daß die Daten meiner Messungen, da ich hierauf nicht vorbereitet war, etwas mangelhaft sind und daß wenn wir dieselben ergänzen, wir auf diese Frage auch eine noch eingehendere Antwort geben könnten.

Im Zusammenhang mit der Mitteilung über meine mit dem Wasser der Herkulesbad-Quellen durchgeführten Versuche will ich noch eine Beobachtung erwähnen, welche meine Aufmerksamkeit auf die Quellen des Herkulesbades hinleitete, mit der ich mich aber bisher noch nicht befassen konnte. Als ich vor ungefähr zwei Jahren im Magazin der chemischen Anstalt No. II. der Universität etwas suchte, kamen mir zwei zugelötete Glasröhren in die Hände, deren Glas schwach blau gefärbt war. Diese Röhren waren mit der Bezeichnung Erzsébet-forrás (Elisabet-Quelle) versehen. Die Strahlen der radioaktiven Körper haben die Eigenschaft, daß sie das Glas blau färben. Obwohl ich es nicht für wahrscheinlich hielt, umso weniger, als in das Glas nur Gas eingelötet war, daß die dermassen radioaktiv sei, daß es eine solche Wirkung hervorbringe, war es doch diese Erscheinung, welche, wie ich erwähnte, meine Aufmerksamkeit auf die Quellen des Herkulesbades leitete. Ich bemerke, daß mittlerweile die eine Röhre von selbst zersprang, der darauf befindliche blaue Beschlag verschwand und statt ihm ein aus Weißschwefel bestehender Beschlag sich bildete. Die Elisabet-Quelle von Herkulesbad ist nach der Analyse Schwefelwasserstoff hältig. Ich beobachtete bisher nicht, las aber auch nicht, daß Schwefelwasserstoff für sich oder mit einem anderen Gas eingelötet ein blau gefärbtes festes Produkt gebe. Es mag sein, daß dies irgendeine polymere Modifikation des Kohlenoxydsulfides ist. Ich konnte mich aber bisher mit dieser Frage nicht befassen und weiß nicht, ob das meine Verhältnisse später zulassen werden. Darum erwähne ich diese meine Erfahrung bei dieser Gelegenheit.

---



# VEREINS NACHRICHTEN.

1. Fachsitzung am 28. Jan. 1914.

Vorsitzender Prof. Dr. FRANZ SCHAFARZIK.

a) Dr. A. SIGMOND: Studien über die Herstellung der heißen Salzsäurelösung für die ausführliche chemische Bodenanalyse (Földtani Közlöny Band XLIV. Pag. 376—386.). b) J. GLOETZER: Neuer Messapparat für die Schwindung von Böden. c) M. Löw: Über Genesis der Dazite von Verespatak; d) J. VIGH: Beiträge zu den Triasschichten von Esztergom (Földtani Közlöny Band XLIV. Heft 10—12.).

2. Fachsitzung am 4. März 1914.

Vorsitzender Prof. Dr. FRANZ SCHAFARZIK.

a) K. KULCSÁR: Obere Oligocän-Schichten zwischen Budafok und Törökbálint; b) M. Löw: Tridymit von Nagyszöllös.

3. Fachsitzung am 1. April 1914.

Vorsitzender: Prof. Dr. FRANZ SCHAFARZIK.

a) HEINRICH TAEGER sprach über Bau und Bild der Esztergom—Buda—Piliser Gebirgsgruppe. Nach einer kurzen Würdigung der großen Verdienste, die sich die ungarische Wissenschaft bereits vor Jahrzehnten in der Erforschung dieses Gebirgsstückes erworben hat, schildert der Vortragende die Gestaltung des Berglandes nach geographischen Grundlinien und hebt hervor, daß wir hier ein mehrzyklisches Schollengebirge aus der Zeit des Altmiozäns, des Postsarmatikums und des Postpaktikums vor uns haben, bei dem die Charaktere des Jugendstadiums und reiferer Zerschneidung sich innig mischen. Die Wasserläufe folgen den Brüchen entlang dem Gefälle, das durch die Schrägstellung der Landblöcke erzeugt wird, also konsequent zur Urform. Redner hebt endlich die Hauptelemente hervor, in die sich die Esztergom—Buda—Piliser Gebirgsbildung gliedern läßt, Landschaftstypen, die nun in folgendem, an Hand von ca. 60 Lichtbildern eine kurze Charakteristik nach Bau und Bild erfahren. Bei der Besprechung der Mulde von Budakeszi, die als ein gegen das Budaer Schild und die Kovácsier Berge abgebrochene von Alttertiär erfüllte Senke geschildert wird, kommt auch die Frage zur Behandlung, in welcher Weise der Hárshegyer Sandstein, der Budaer Mergel und Bryozoenmergel zueinander in Beziehung stehen. Redner spricht sich nicht nur aus faunistischen, sondern auch aus tektonischen Gründen und nach Erfahrungen an Tiefbohrungen in diesem Gebiete dahin aus, daß der Hárshegyer Sandstein und Budaer Mergel zeitlich einander äquivalent (Kiesstrand der flachen — Schlammbildungen des tieferen Litorals), ferner dass der Ofener Mergel und Bryozoenmergel identische Bildungen sind, dem Priabonien angehören, also bereits oligozänes Alter haben, wenn auch ihre innige Beziehung zum Eozän in manchen Gebieten nicht geleugnet werden darf. Es werden alsdann die Bruch-

schollen bei Nagykovácsi tektonisch gewürdigt und ihr Bau an Hand von Profilen entwickelt. Auch der Einbruchskessel von Pesthidegkút erfährt eine Beschreibung, als eine von Horstmauern allseitig umgürtetes Senkungsfeld, das mit einer dritten Stufe sich nur nach Norden, gegen die Solyimärer Ebene öffnet. Recht anschaulich bleiben nicht nur in tektonischen Kartenskizzen, sondern auch auf den Panoramalandschaften die Bruchbildungen, wie sie in dem weiter behandelten Pilis—Solyimärer Senkungsfeld vorgeführt werden und dieses Gebiet, als eine von Brüchen zerschnittene Grabensenke schildern. Der Anstieg von dieser Senke gegen Norden zum Piliser Zug wird in den treppenartig aufstrebenden Schollen bei Csobánka und dem durch Nordwest—Südostbrüche geschaffenen Stufenlande von Pilisborosjenő und Uröm hervorgehoben. Nach Westen entwickelt sich das Bergland zu einer von Querbrüchen stark zertrümmerten Gebirgsmauer, die brückenartig das Kovácsier Bergland mit dem Pilis Zuge verbindet, ein Höhenrücken, der von dem allseitig mit scharfen Brüchen begrenzten Horst des Pilishegy im Norden überragt bleibt. Nach Westen öffnet sich jetzt das Gebirge gegen ein von jungen, tertiären Massen aufgebautes Hügelland, gegen welches das Grundgebirge entlang von Brüchen in drei Pfeilern vorspringt, die die Buchten von Pilisesaba und Csév umgürten. Das nur von Hárshegyer Sandstein überkleidete Grundgebirge aus Hauptdolomit und Dachsteinkalk ist hier in zwei Senken eingebrochen und darüber hinaus folgt südwestwärts das junge Hügelland, welches im Norden aus mit Löß bekleideten Wellen von Pectunculussanden besteht, nach Süden aber in eine von sarmatischen Kalken gebildete Hochfläche übergeht, aus der einsam entlang von Brüchen sich der Dolomithorst des Spitzberges bei Szomor heraushebt. Ostwärts bricht diese sarmatische Hochfläche entlang von postsarmatischen Brüchen zu einer weiten Niederung ab, dem Zsáméker Neogenbecken, das durch Brüche mit ganz ähnlicher Tendenz auch im Osten gegen die Mulde von Budakeszi und die Kovácsier Berge geschieden wird. Nach Nordwesten, im Gebiete der Ortschaften Bajna und Epöl tritt der triadische Untergrund neuerlich mehr in Erscheinung mit dem Bruchfeld zwischen dem Zsáméker und Nagysáp—Sárisáper Alttertiärbecken, ein von Nordwest—Südostbrüchen stark zertrümmertes Gebiet, dessen einzelne Schollen sich wie eine leicht aufeinander geschobene Bücherreihe aneinander lehnen. Zahlreiche recht instruktive Bilder und Profile ergänzen die Ausführungen. Nordost—südwestliche und auch etwas Nord—Südgestellte Längsbrüche begrenzen das Bruchfeld nach Westen gegen das Alttertiärbecken von Nagysáp—Sárisáp, das eine kurze Charakteristik erfährt. Eine im Zentrum bis 800 m Tiefe und vielleicht noch mehr von Oligozän und Eozän erfüllte Senke ist hier entwickelt, die im Norden und Osten durch eine schmale, aber viele Kilometer weit in der Landschaft verfolgbare Horstmauer mit einer höchsten Erhebung im Nagy-Gete von dem Land der jungen Schollen und Kohleninseln am südlichen Donaulauf geschieden wird. Auch dieses Gebiet, das durch den Bergbau so reich aufgedeckt ist, wird in Wort und Bild skizziert, als ein von Dorog bis Piszke entwickeltes alttertiäres Vorland. Endlich folgt eine kurze Beschreibung der Graner Bucht und eine Zusammenfassung der tektoni-

schen Daten. Der erdgeschichtliche Werdegang dieses Gebietes wird endlich in den Hauptzügen zum Abschluß des Ganzen entwickelt.

Vorsitzender dankt für den hochinteressanten Vortrag: Was wir soeben vernommen ist das Resultat eingehender Untersuchungen, die Vortragender unter günstigen Umständen durchgeführt hatte. Der Vortragende beging ein großes Gebiet, wodurch er einen viel besseren Überblick gewann, als die bisherigen Forscher, die nur einige Einzelheiten studiert hatten. Außerdem lieferten ihm die Ergebnisse des Kohlenbergbaues und einer Reihe von Tiefbohrungen manche Daten, die den älteren Forschern nicht zur Verfügung standen. Jedenfalls war aber zur Entzifferung der äußerst verwickelten Verhältnisse ein großer Scharfblick und sehr geübtes Urteilsvermögen notwendig, weil zumeist gerade die wichtigsten Stellen am mangelhaftesten aufgeschlossen sind.

Ehrenmitglied v. Lóczy: Die Verhältnisse sind in dem besprochenen Gebirge nicht so einfach, wie im Gerece oder vielleicht auch im Bakony. Vortragender erwähnte zwar die nordsüdlichen Brüche, hatte jedoch ihre Wichtigkeit nicht genügend hervorgehoben. Die bedeutendste von allen ist die Thermallinie von Budapest, am Ufer der Donau, deren Fortsetzung sich auch im Eruptivgebiet von Szentendre und weiter gegen Norden bis ins Börzsönygebirge verfolgen läßt.

Die Umgegend unserer Hauptstadt kann mit einem Eissstoß verglichen werden, deren Schollen tausendfach zerbrochen und gegen einander gestaut sind.

Große Niveauveränderungen erfolgten auch nach dem pontischen Zeitalter, und zwar können stellenweise vertikale Verwerfungen bis zu 400 m beobachtet werden. Die Frage des Bryozoenmergels steht noch immer offen. Im Pálvölgy oberhalb Óbuda geht z. B. der Orbitoidenkalk in den Bryozoenmergel über, dieser scheint sich also hier dem Eozän anzuschließen, während in der Óbudaer Zementfabrik der Bryozoenmergel in den Budaer Mergel übergeht, also dem Oligozän anzugehören scheint.

Redner gratuliert dem Vortragenden zu den schönen Ergebnissen seiner Untersuchungen, die sehr wertvolle Beiträge zur Kenntnis der geologischen Verhältnisse unserer Hauptstadt und ihrer Umgebung geliefert haben, deren detailliertes Studium Redner schon seit Jahren urgiert, aber aus Mangel an finanziellen Mitteln bisher noch nicht durchführen lassen konnte.

b) A. Kovách: hält einen Vortrag unter dem Titel «Petrographische Mitteilungen aus dem Norden Paraguays». Er studierte 120 Gesteine aus Paraguay, die von Prof. Anisits in Asunción gesammelt wurden und sich jetzt im Besitz der technischen Hochschule in Budapest befinden. Die Sammlung besteht zum größten Teil aus Graniten, außerdem kommen Aplite, verschiedene Gneise, sodann Quarzite, bituminöse kristallinische Kalksteine, Sandsteine, Tone, Mergel, Laterite vor.

c) J. Vigh bespricht ein neues Vorkommen von Acanthicum-Schichten im ungarischen Mittelgebirge. An der NO-Lehne des Berges Velka-Szkála bei Esztergom befinden sich im Hangenden der Liasschichten dichte rote Kalksteine, die auf Grund ihrer Fauna als Acanthicum-Schichten betrachtet werden müssen. Sodann stellt er einen Vergleich mit den Verhältnissen im Gerece-Gebirge und bei Tata an, und kommt zu dem

Schluß, daß im Pilis-Gebirge — also bei Esztergom — ebenso wie bei Tata sämtliche Horizonte des Malm vertreten sein mußten.

4. Fachsitzung am 6. Mai 1914.

Vorsitzender: Prof. Dr. FR. SCHAFARZIK.

a) R. BALLÓ hält einen Vortrag unter dem Titel «Beiträge zur Theorie der Entstehung von Dolomiten.» Seine neueren Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß zu einer stichhaltigen Erklärung der Entstehung von Dolomiten vor allem die Gleichgewichtsverhältnisse des Kalziums und Magnesiums geklärt werden müssen; ferner muß ermittelt werden, in welcher Modifikation die den Dolomit zusammensetzenden Komponenten in dem Gesteine vorhanden sind. Bei dieser Gelegenheit berichtet er über seine Studien betreffs der Gleichgewichtsverhältnisse. In der Natur mußten bei der Entstehung der Dolomite Faktoren mitgewirkt haben, die bei den Experimenten nicht vorhanden waren, da sich Dolomit experimentell erst bei 80—200° C herstellen ließ, während sich der Dolomit in der Natur jedenfalls bei einer viel tieferen Temperatur gebildet hat. Welches nun diese Faktoren sind, konnte noch nicht ermittelt werden.

Vorsitzender spricht seinen Dank für den Vortrag aus, und fordert Vortragenden auf, seine Versuche fortzusetzen, da sie schließlich doch zu befriedigenden Resultaten führen werden.

b) ST. MAJER spricht über die Sedimente des nördlichen Teiles des Börzsönyer Gebirges. Die früher als untermediterran betrachteten Anomien-sande dieses Gebietes erwiesen sich als obermediterran, was umso interessanter ist, als sie sich im Liegenden der Andesiteruptionen befinden. Diese Eruptionen sind demnach in der II. Mediterranstufe erfolgt.

ST. v. GAÁL bestätigt die Ausführungen des Vortragenden in allen Punkten.

Vorsitzender spricht sich anerkennend über die Resultate der Untersuchungen MAJER's aus: obwohl Vortragender nachweisen konnte, daß die Hauptmasse der Eruptionen im II. Mediterran erfolgt ist, so muß doch betont werden, daß geringere Eruptionen auch im I. Mediterran zu verzeichnen sind.

5. Fachsitzung am 3. Juni 1914.

Vorsitzender Prof. Dr. FR. SCHAFARZIK.

a) L. v. LÓCZY spricht über die Entstehung von Dreikantern. An den auf lockerem Sande ruhenden Geröllen schleift der Sand durch Windeskraft getriebenen Flächen. Sodann wird der Sand unter dem Gerölle fortgeweht, wobei das Gerölle umkippt, so daß nun eine und nacheinander mehrere Flächen angeschliffen werden.

Vorsitzender fügt dem Vortrag hinzu, daß er bei Nürnberg Dreikanter in einer Lage sah, die die Erklärung v. Lóczy's vollkommen bestätigten.

b) L. v. LÓCZY berichtet sodann über den Uferbruch bei Kenese am Balatonssee. Am 15. Mai 1914 stürzte das 64 m hohe Steilufer bei Kenese ab und verschüttete die Eisenbahnlinie auf einer Strecke von 230 m. Unter dem lockeren Sand, tonigen Sand und den harten sandigen Tonbänken liegt weicher Ton; dieser wurde durchnäßt und bewirkte den Absturz der darüberliegenden Schichten.

Vorsitzender bemerkt, daß hier wohl das interessanteste Beispiel für eine Rutschung vorliegt, obwohl Rutschungen von geringerem Umfange in Ungarn auch anderwärts vorkommen.

c) TH. KORMOS legt die Resultate seiner neueren Ausgrabungen bei Baltavár vor. Er fand hier eine neue Bärenart, eine neue Hipparionspezies. Die in der Gesellschaft dieser Säugetierreste auftretende Molluskenfauna beweist, daß die Tiergesellschaft in ein oberes Niveau der pannonischen pontischen Stufe gehört.

Vorsitzender spricht sich anerkennend über diese schönen Erfolge der Forschungen des Vortragenden aus.

d) ST. v. GAÁL legt eine Arbeit ST. FERENCZY's über die Tertiärschichten der Umgebung von Zalatna vor. FERENCZY unterscheidet in dem Becken von Zalatna-Nagyalmás einen unteren Horizont, bestehend aus einem roten, Rhyolittuff führenden Sandstein, bezw. Konglomerat; einen mittleren Horizont, der aus schlammigem Ton mit Gipslinsen besteht, und schließlich zu oberst Andezit- und Dazittuffe. Letztere sind nachweisbar obermediterran.

•

---

# A MAGYARHONI FÖLDTANI TÁRSULAT

## *tisztviselői*

az 1913—1915. évi időközben.

### FUNKTIONÄRE DER UNGARISCHEN GEOLOGISCHEN GESELLSCHAFT.

**Elnök (Präsident):** SCHAFARZIK FERENC dr., m. kir. bányatanácsos, a kir. Józsefműegyetemen az ásvány-földtan ny. r. tanára, a hadi díszítményű katonai érdemkereszt tulajdonosa, a Magy. Tud. Akadémia levelező tagja, Bosznia Hercegovina bányászati szaktanácsának tagja.

**Másodelnök (Vizepräsident):** IGLÓI SZONTAGH TAMÁS dr., királyi tanácsos és m. kir. bányatanácsos, a m. kir. Földtani Intézet aligazgatója.

**Első titkár (I. Sekretär):** PAPP KÁROLY dr., m. kir. osztálygeológus.

**Másodtitkár (II. Sekretär):** MAROS IMRE, m. kir. I. oszt. geológus.

**Pénztáros (Kassier):** ASCHER ANTAL, műegyetemi kvesztor.

### A Barlangkutató Szakosztály tisztviselői.

*Funktionäre der Fachsektion für Höhlenkunde.*

**Elnök (Präsident):** LENHOSSÉK MIHÁLY dr., m. kir. udvari tanácsos, egyetemi ny. r. tanár, a Magyar Tudományos Akadémia r. tagja.

**Alelnök (Vizepräsident):** BELLA LAJOS, nyug. főreáliskolai igazgató.

**Titkár (Sekretär):** KADIĆ OTTOKÁR dr., m. kir. osztálygeológus.

### A választmány tagjai (Ausschußmitglieder)

*I. A Magyarországon lakó tiszteletbeli tagok:*

*(In Ungarn wohnhafte Ehrenmitglieder.)*

1. ILOSVAY LAJOS dr., m. kir. vallás- és közoktatásügyi államtitkár, a Lipótrend lovagja, m. kir. udvari tanácsos, országgyűlési képviselő, a M. Tud. Akadémia r. tagja és a királyi magyar Természettudományi Társulat elnöke; a Magyarhoni Földtani Társulat örökítő tagja.
2. PALLINI INKEY BÉLA földbirtokos, a Magyar Tudományos Akadémia levelezős a Magyarhoni Földtani Társulat pártoló tagja.
3. PUSZTASZENTGYÖRGYI és TETÉTLÉNYI DARÁNYI IGNÁC dr., v. b. t. t., nyug. m. kir. földművelésügyi miniszter, országgyűlési képviselő és a Magyar Gazdaszövetség elnöke.

4. KOCH ANTAL dr., tudomány-egyetemi nyug. tanár, a M. T. Akadémia rendes tagja, a Geological Society of London kültagja.
5. KRENNER J. SÁNDOR dr., m. kir. udvari tanácsos, tud. egyetemi nyug. tanár és nemzeti múzeumi osztályigazgató, a M. T. Akadémia rendes tagja.
6. LÓCZI LÓCZY LAJOS dr., tud. egyetemi ny. r. tanár s a magyar kir. Földtani Intézet igazgatója; a Magy. Tud. Akadémia rendes tagja, és a Magyar Földrajzi Társaság tb. elnöke; a román királyi Koronarend II. oszt. lovagja.
7. TELEGGI ROTH LAJOS, m. k. főbányatanácsos, földtani intézeti nyug. főgeológus, az osztrák császári Vaskoronarend III. osztályú lovagja.
8. SEMSEI SEMSEY ANDOR dr., a Szent István-rend középkeresztese, főrendiházi tag, nagybirtokos, a m. kir. Földtani Intézet tb. igazgatója.
9. SÁRVÁRI és FELSŐVIDÉKI gróf SZÉCHENYI BÉLA, v. b. t. t., főrendiházi tag, nagybirtokos, m. kir. koronaőr, s a Magyarhoni Földtani Társulat pártoló tagja.

## *II. Választott tagok.*

### *(Gewählte Mitglieder.)*

1. EMSZT KÁLMÁN dr., m. k. osztálygeológus és vegyész.
2. FRANZENAU ÁGOSTON dr., nemzeti múzeumi igazgatóőr, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagja.
3. HORUSITZKY HENRIK, m. kir. agro-főgeológus.
4. KORMOS TIVADAR dr., egyetemi magántanár, m. kir. I. osztályú geológus.
5. LIFFA AURÉL dr., műegyetemi magántanár, m. k. osztálygeológus.
6. LŐRENTHEY IMRE dr., egyetemi ny. r. tanár, a M. T. Akad. levelező és a Magyarhoni Földtani Társulat örökítő tagja.
7. MAURITZ BÉLA dr., a tudományegyetemen az ásvány- s kőzettan ny. rk. tanára, a M. Tud. Akadémia levelező tagja.
8. PÁLFY MÓR dr., m. kir. főgeológus.
9. SCHRÉTER ZOLTÁN dr., okl. középiskolai tanár, m. k. geológus, a Magyarhoni Földtani Társulat örökítő tagja.
10. TIMKÓ IMRE, m. kir. főgeológus.
11. TREITZ PÉTER, m. kir. agro-főgeológus.
12. ZIMÁNYI KÁROLY dr., nemzeti múzeumi őr, a M. Tud. Akadémia levelező- s a Magyarhoni Földtani Társulat örökítő tagja.

# A SZABÓ JÓZSEF-EMLEKÉREMMELEL KITÜNTETETT MUNKÁK JEGYZÉKE.

## VERZEICHNIS DER MIT DER SZABÓ-MEDAILLE AUSGEZEICHNETEN ARBEITEN.

1900. I. Adatok az Izavölgy felső szakasza geológiai viszonyainak ismeretéhez, különös tekintettel az ottani petroleumtartalmú lerakódásokra.  
II. A háromszékmegyei Sósmező és környékének geológiai viszonyai, különös tekintettel az ottani petroleumtartalmú lerakódásokra.  
Mindkettőt írta BÖCKH JÁNOS. Megjelent a m. kir. Földtani Intézet Évkönyvének XI. és XII. kötetében, Budapestben 1894 és 1895-ben. (Arbeiten J. Böckh's über ungarische Petroleumgebiete).
1903. Die Geologie des Tátragebirges. I. Einleitung und stratigraphischer Teil. II. Tektonik des Tátragebirges. Írta dr. UHLIG VIKTOR. Megjelent a Denkschriften der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien LXIV. és LXVIII. kötetében. Wienben 1897 és 1900-ban.
1906. I. A szovátai meleg és forró konyhasóstavakról, mint természetes hőakkumulátorokról.  
II. Meleg sóstavak és hőakkumulátorok előállításáról.  
Mindkettőt írta KALECSINSZKY SÁNDOR. Megjelent a Földtani Közlöny XXXI. kötetében, Budapestben 1901-ban. (Abhandlungen A. KALECSINSZKY's über die heissen Kochsalzseen von Szováta in Siebenbürgen).
1909. Die Kreide (Hypersenon-) Fauna des Peterwardener (Pétervárad) Gebirges (Fruska-Gora).  
Írta dr. PETHŐ GYULA Megjelent a Palaeontographica LII. kötetében, Stuttgart, 1906-ban.
1912. Az Erdélyrészi Érchegység bányáinak földtani viszonyai és ércfelérei.  
Írta dr. PÁLFY MÓR. Megjelent a m. k. Földtani Intézet Évkönyvének XVIII. kötetében, Budapestben, 1911-ben. (Montangeologische Arbeit M. PÁLFY's über das siebenbürgische Erzgebirge).
-



## Szerkesztői üzenetek.

A Magyarhoni Földtani Társulat választmánya 1910 április hó 6-án tartott ülésén kimondotta, hogy nem szívesen látja azt, ha a szerző ugyanazt a munkáját, amely a Földtani Közlönyben megjelenik, ugyanabban a terjedelemben más hazai vagy külföldi szakfolyóiratban is kiadja.

Felkérem tehát a Földtani Közlöny tisztelt munkatársait, hogy a választmánynak ezt a határozatát figyelembe venni, s esetleges kívánságaikat munkájuk benyújtásakor velem közölni sziveskedjenek.

Ugyancsak a választmány 1911 május hó 4-i ülésén engemet arra utasított, hogy ezentúl különnyomatot csak a szerző határozott kívánságára készíttessenek. A különnyomatok költsége 50 példányonként és ívenként 5 korona; a feliratos boríték ára pedig külön térítendő meg. Egyebekben a társulat választmányának a régi határozatai érvényesek.

Az írói díj 16 oldalas nyomtatott ívenként eredeti dolgozatért 60 korona, ismertetésért 50 korona. Az angol, francia vagy olasz nyelvű fordítást 50, s a német nyelvűt 40 koronával díjazzuk. Az 1904 április hó 6-án tartott választmányi ülés határozata értelmében a két ívnél hosszabb munkának — természetesen csak a két íven fölül levő résznek — nyomdai költsége a szerző 120 K-t kitevő tiszteletdíjából fedezendő.

Minden zavar kikerülése céljából ajánlatos, hogy a szerző úgy az eredeti kéziratot, mint a fordítást pontos kelettel lássa el. A kéziratot vissza nem adjuk.

Végül felkérem a Földtani Közlöny tisztelt munkatársait, hogy kézírataikat tiszta ív papiroson, s csak az egyik oldalra, olvashatóan írni vagy gépeltetni sziveskedjenek, úgy azonban, hogy azon a korrigálásokra is maradjon hely. A helyesírásra irányadó a Földtani Közlöny 1911 évi 41. kötetének 578—590. oldalain közölt helyesírási szabályzat, amelyet az érdeklődő munkatárs uraknak szívesen megküldök.

Kelt Budapesten, 1914 szeptember 20-án.

A Szerkesztő Bizottság nevében:

*Papp Károly dr.*  
elsőtítkár.

## Zur gefälligen Kenntnissnahme.

Der Ausschuß sprach in der Sitzung am 6. April 1910 aus, daß er es nicht gerne sieht, wenn ein Verfasser eine Arbeit, die im Földtani Közlöny erschien, in demselben Umfange auch in einer anderen Zeitschrift publiziert. Es werden deshalb die p. t. Mitarbeiter höflichst ersucht, diesen Beschluß beachten zu wollen.

Separatabdrücke werden fortan nur auf ausgesprochenen Wunsch des Verfassers geliefert, u. zw. auf Kosten des Verfassers. Preis der Separatabdrücke 5 K à 50 St. und pro Bogen. Die Herstellungskosten eines allenfalls gewünschten Titelaufdruckes am Umschlage sind besonders zu vergüten.

Das Honorar beträgt bei Originalarbeiten 60 K, für Referate 50 K pro Bogen. Englische, französische (oder italienische) Übersetzungen werden mit 50 K, deutsche mit 40 K pro Bogen honoriert. Für Arbeiten, die mehr als zwei Bogen umfassen, werden die Druckkosten des die zwei Bogen überschreitenden Teiles von dem 120 K betragenden Honorar des Verfassers in Abzug gebracht.

Manuskripte werden nicht zurückgegeben.

Budapest, den 20. September 1914.

*Dr. K. v. Papp*  
erster Sekretär.

*A „Földtani Közlöny“ havi folyóirat Magyarország földtani, ásványtani és őslénytani megismertelésére s a földtani ismeretek terjesztésére. Megjelenik havonként öt ívnyi tartalommal. A Magyarhoni Földtani Társulat rendes tagjai 10 K évi tagsági díj fejében kapják. Előfizetési ára egész évre 10 K.*

---

**A díjak a Társulat titkárságának (Budapest, VII., Stefánia-út 14.) küldendők be.**

---

A Magyarhoni Földtani Társulat 1850-ben alakult tudományos egyesület, amelynek célja a geológiának és rokontudományainak művelése és terjesztése. Tagjaink a társulattól oklevelet kapnak, amelynek alapján magukat a Magyarhoni Földtani Társulat rendes, (örökítő, pártoló) tagjainak nevezhetik; részt vehetnek összes szakülésünkön és évi közgyűlésünkön. Tagjainknak a tagsági díj fejében küldjük a Földtani Közlöny 12 füzetét, s a m. kir. Földtani Intézettel kötött szerződésünk alapján ezen intézet nagybecsű Évkönyveit, Évi Jelentéseit és Népszerű Kiadványait, évenként körülbelül 30 korona értékben. Összes kiadványaink magyarul s ezenkívül német, francia vagy angol fordításban jelennek meg.

Rendes tagjaink évenként 10 korona tagsági díjat, s a belépéskor 4 koronát fizetnek az oklevélért. Azonban személyek 200 kor. lefizetésével — mint örökítő tagok; — míg hivatalok, intézetek, testületek vagy vállalatok 400 koronával — mint pártoló tagok — egyszersmindenkorra is leróhatják tagsági kötelezettségüket.

---

Die Ungarische Geologische Gesellschaft ist ein 1850. gegründeter wissenschaftlicher Verein, dessen Zweck die Pflege und Verbreitung der Geologie und ihrer verwandten Wissenschaften ist. Die Mitglieder erhalten von der Gesellschaft ein Diplom, welches sie berechtigt den Titel «ordentliches (gründendes, unterstützendes) Mitglied der Ungarischen Geologischen Gesellschaft» zu gebrauchen; auch können die Mitglieder an den Fachsitzungen und der jährlichen Generalversammlung teilnehmen. Für den Mitgliedsbeitrag erhalten die Mitglieder jährlich einen Band (12 Hefte) des Földtani Közlöny und infolge einer Vereinbarung mit der kgl. ungar. geol. Reichsanstalt auch die Jahrbücher, Jahresberichte und die Populären Schriften dieser Anstalt, in einem Werte von etwa 30 Kronen. Sämtliche Publikationen erscheinen in ungarischer Sprache, ausserdem in deutscher, französischer oder englischer Übersetzung.

Ordentliche Mitglieder entrichten jährlich einen Mitgliedsbeitrag von 10 K und beim Eintritte eine Diplomtaxe von 4 K. Private können jedoch als gründende Mitglieder durch Einzahlen von 200 K, Ämter, Korporationen, Anstalten oder Unternehmungen aber als unterstützende Mitglieder durch Entrichten einer Summe von 400 K ihren Verpflichtungen ein für allemal nachkommen.





