

EXAMINATION OF MOLYBDENUM-CONTENT IN ROCKS OF THE VELENCE-MOUNTAIN WITH SPECTRAL ANALYTIC METHODS

BY M. FÖLDVÁRI

In 1907 a specimen of molybdenite was found by *F. Schafarzik* in the Velence-Mountain near the village Nadap. Since then thorough surveys and researches did not discover any similar occurrence. At present even the original specimen is missing due to the heavy damages the Polytechnicum of Budapest suffered in the war.

Present investigations were based on the hypothesis that molybdenum might have entered diffusely into the surrounding rocks. Field work was allotted to *A. Földvári* while laboratory examinations were the author's duty.

Quantitative determination of molybdenum was carried out with the Zeiss three glass-prisms spectrograph of 130 centimetres camera-length used in auto-collimative arrangement. Measurements were performed on the Mo-line of 3864.1 Å wave-length. Light excitation was achieved by *Pfeilsticker* alternating current arc between molybdenum-free copper electrodes. The image of the arc has been projected through two lenses to the spectrograph-slit using *Zeiss*-equipment. The two minutes exposures were interrupted each 20 seconds in order to supply the electrode with fresh test material.

The obtained photographed spectra were not appropriate to immediate photometrical comparison in spite of all accuracy in keeping exposures, electrical conditions, distances of electrodes and other circumstances uniform. The different blackening of the photographs is due chiefly to the different chemical composition of the tested rock material and inhomogeneities of the gelatine film of the photographic plates. These errors were eliminated the following way. (4.)

Spectra of Mo-quantities between 0.1—0.001 per cent were photographed in a mixture of average rock-composition. Intensities of Mo-lines of these spectra and of the tested samples could not have been compared immediately. Precisely equal quantities of a supplementary element were added in each case in order to produce a con-

venient line close to the examined Mo-line which can serve as a base for relative intensity measurements on the Mo-line. This relative intensity is free from photographic errors. Following requirements must be fulfilled at the choice of this supplementary component:

1. It may not be present in significant quantity in samples to be tested.

2. It must have a convenient line near to the examined Mo-line, the steepness of the blackening-curve being dependent from wavelength.

3. The measured tract of the spectrum must be free from any disturbing line or stripe.

4. The compared lines need to correspond to equal degrees of ionisation. If term-differences are too great, different excitation energies are required and so little variations of exciting factors may produce significant unconformities. (5.)

All these postulates were satisfactorily complied by Co having a distinct line at 3861.1 Å. To each sample and comparative test 2 per cent Co was added from the *Merck* preparation *Cobaltum metallicum puriss.*, spectrographically free from Mo.

«Perutz» orthochromatic «Silbereosin» plates of 12/10⁰ Din sensibility were employed in each case.

Blackening was measured with a registering *Zeiss* spectral-photometer. From the galvanometer deflection blackening was calculated as advised by *R. A. Lomakin* (6.)

Blackening (F) is defined with the function:

$$F = \log \frac{I_0}{I}$$

I_0 being the intensity of the light passed through the background and I of the light passed through the line itself. The blackening-curve figures the variations of the blackening as a function of illumination. The steepness of this curve is influenced by the quality of the photographic plate and developing procedure. It has a straight central section corresponding to normal exposures. The steepness of this section is varying even with the wavelength. Compared Mo and Co lines are only 3 Å apart from each other, this factor cannot involve therefore in this case any perceptible error. The variation of the steepness was controlled on each plate. Beside the unknown samples 3—4 comparative tests were photographed on the same plate.

The obtained values were graphically graduated. In the graph the relative blackening of the Mo line (ΔF) expressed as

$$\Delta F = \log \frac{I_{Mo}}{I_{Co}}$$

(taking a homogeneous background for granted) is represented in a function of \log Mo-concentrations. The values of the comparative

tests determined straight lines suitable for the interpolation of unknown Mo-concentrations.

75 samples were examined. 12 of them yielded Mo-lines of photometrically measurable intensities. Measured spectra were photographed on five plates, correspondingly five blackening curves were constructed.

Following tables show the values of line-intensities (viz. proportional galvanometer deflections in millimetres), calculated relative blackening (ΔF) and corresponding Mo-concentrations or numbers of the samples respectively.

I_{Co}	I_{Mo}	$F = \log \frac{I_{Mo}}{I_{Co}}$	No. of the sample or Mo percentage of the comparative test
----------	----------	----------------------------------	--

Measurements on the plate No. 1.

47.7	54.2	0.056	0.006 per cent Mo (I.)
67.5	85.1	0.101	0.004 " " Mo (II.)
63.6	96.5	0.181	0.002 " " Mo (III.)
67.3	122.0	0.252	0.001 " " Mo (IV.)
48.6	102.0	0.322	Sample No. 45
21.8	45.5	0.320	" No. 74.
29.2	89.3	0.484	" No. 60.
32.0	68.9	0.333	" No. 59.
25.9	75.1	0.462	" No. 32.
42.7	72.8	0.232	" No. 33.

Measurements on the plate No. 2.

62.7	75.7	0.082	0.004 per cent Mo (II.)
55.0	92.4	0.226	0.001 " " Mo (IV.)
58.6	82.2	0.147	0.002 " " Mo (III.)
53.5	81.4	0.182	" " No. 65.
62.4	80.4	0.110	Sample No. 64.

Measurements on the plate No. 3.

43.0	48.0	0.048	0.006 per cent Mo (I.)
51.4	67.2	0.116	0.004 " " Mo (II.)
41.9	68.7	0.215	0.002 " " Mo (III.)
23.8	77.0	0.412	Sample No. 63.

Measurements on the plate No. 4.

42.2	45.5	0.033	0.006 per cent Mo (I.)
45.2	56.5	0.097	0.004 " " Mo (II.)
43.5	65.1	0.175	0.002 " " Mo (III.)
43.4	81.0	0.270	0.001 " " Mo (IV.)
45.7	79.5	0.240	Sample No. 54.

Presented four blackening curves were constructed on the base of (Fig. 2.)

Sample No 58. needed comparatives of higher Mo-concentrations, therefore it was photographed extra. (Fig. 3.)

I_{Co}	I_{Mo}	$F = \log \frac{I_{Mo}}{I_{Co}}$	No. of the sample or Mo percentage of the comparative test
----------	----------	----------------------------------	--

Measurements on the plate No. 5.

46.8	19.9	0.371	0.1 per cent Mo (V.)
46.0	22.8	0.304	0.08 „ „ Mo (VI.)
36.3	19.4	0.272	0.06 „ „ Mo (VII.)
42.3	44.0	0.017	0.02 „ „ Mo (VIII.)
48.3	23.5	0.313	Sample No. 58.

In the rocks of the Velence-Mountain generally Mo-concentrations of 0.001—0.0001 per cent were measured. Alone sample No. 58. showed 0.008 per cent Mo-content. Mo-lines of samples No. 36. and 38. were perceptible but their intensity was not measurable. (see. p. 30.)

Measurable Mo-quantities are bound to two formations, the ferric quartzites and lead ores and their ferrous wall-rock. The well-known siderophil character of Mo is manifested even here.

Errors of the measurements were determined by comparing parallels. Divergences did not attain 10 per cent of the measured value.

IDÉZETT IRODALOM. — REFERENCES.

1. Kayser: Tabelle der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente, Berlin, 1926.
2. Balz I.: Quantitative Spektralanalyse von Zink- und Aluminiumlegierungen mit dem Abreissbogen nach Pfeilsticker, Ztschr. f. Metallkunde 33, 1941 Nr 7. 260—267.
3. Szelényi T.: A mennyiségi színeképelemzés módszereiről. Magyar Mérnök-és Építészegylet Közlönye, 1938. 1—3. sz.
4. Gerlach, W.: Qualitative und quantitative Spektrographische Analyse, Trabajos del IX. Congreso Internacional de Química Pura y Aplicada, Madrid, 1934.
5. Habitz, P.: Beiträge zur Quantitativen Spektralanalyse von Stählen (Mo, Cr, Ti) Doktordissertation, Bonn, 1939.
6. Lomakin, R. A.: Z. anorg. u. allg. Chem. 187, 75. 1930.
7. Werner u. Rudolph: Fehlerquellen der quantitativen Spektralanalyse unter bes. Berücksichtigung der Bleilegierungen, Angewandte Chemie, 51, 899. 1938.

HOZZÁSZÓLÁSOK FÖLDVARINÉ ELŐADÁSÁHOZ

Gedeon Tihamér: Magyarországon, az ajkai alumíniumgyár laboratóriumában és a Műegyetem fizikai-kémiai intézetében is van kvarc-spektrográf. Ajkán a bauxitok timföld-tartalmának megállapítására használják. Mivel a módszer 6%-os hibahatárral dolgozik, a bauxitok felhasználhatóságának eldöntésére nem alkalmas. Az előadásban említett csekély Mo-mennyiségek meghatározásánál a 10%-os hibahatár nem kifogásolható. Érdeklődik, hogy a Co-t fém vagy sója és milyen készítmény alakjában keverte előadó a vizsgálati anyaghoz. Az előadás

legérdekesebb pontjának azt tartja, hogy számottevőbb Mo-mennyiséget limonitos, mállott kőzetekben sikerült kimutatni. A Mo-tartalom ezekbe szulfidként rakódhatott le és a mállás folyamán oxidálódott és dúsult fel. Érdekes adat, hogy az amfibolandezitek is tartalmazznak Mo-t.

Szeiényi Tibor: A színképelemzési meghatározás módszeréhez kíván hozzászólni. A Mo-meghatározások két nagyságrenden keresztiül, sőt annál tágabb határok, 0,01 és 0,0001% között történtek. A 10%-os hibahatár, mely a parallel elemzések ellenőrzéséből kiadódik, igen jó eredmény. Tekintetbe kell vennünk ugyanis a meghatározás nehézségeit. Igen kis mennyiségek meghatározásáról van szó elektromosságot nem vezető kőzetben. Szerinte az eljárás leglényegesebb pontja a helyes gerjesztés módjának kiválasztása. Különösen nehéz probléma nemvezető vizsgálati anyagot fénykibocsátásra gerjeszteni. Amint az előadásból kivette, az előadó *Pfeilsticker*-féle váltóáramú ívet használt, amelyet *Tesla* árammal gyújtott. Ez biztosítja, hogy az ívbe jutó anyag csekély mennyiségű és az elektromos ívben eloszlott kőzetanyag mélyreható változás nélkül (salakképződés, megolvadás) elpárolog s így az elemzés pontosabbá válik. Az elektródokra a felvételek alatt ismételtelen friss anyagot juttatott.

Maga részéről örömeinek és elismerésének ad kifejezést, hogy a színképelemző laboratórium újra üzemben van és jó, pontos eredményekkel lehet a gyakorlati kutatás segítségére.

Földvári Aladárné: A *Co-t Merck*-féle purissimum fémkészítmény alakjában keverte a vizsgálati anyaghoz. Tudomása van arról, hogy az említett két helyen van egy-egy kvarc-spektrográf, azonban az *Inézet* laboratóriumában nemcsak egy kvarc-spektrográf van, hanem egy három üvegprizmás spektrográf változtatható kamarahosszúságokkal, tehát nemcsak az ultraióblya, hanem a látható és vörös színkép területén is tudunk dolgozni. A színképvonalak pontos kimérésére *Abbé*-komparátorral rendelkezünk, *Feussner* szikragerjesztőkhöz *Pfeilsticker* féle berendezést is beszereztünk és végül a vonalak feketeledésének kimérése regisztráló színképvonal-fotométerrel történik, úgyhogy fentartja azt az állítását, hogy az itteni felszerelés az országban egyedüláll.