

A MOLYBDÄNSAVSÓ BEHATÁSÁNÁL PHENYLHYDRAZINRA KELETKEZŐ TERMÉNYRŐL.

Dr. Koch Ferencztől.

Az október havi szakülésen rövid jelentést tettem azon színre-actióról, mely keletkezik, ha phenylhydrazin igen híg vizes oldatban össze lesz hozva molybdänsavas ammonium légenysavas oldatával. Az ezen reactiónál fellépő szín élénk kék volt és alkalilydrattal vagy ammoniakkal e szín átcsapott a rózsásba. Ezen reactiónál használtam az árúbeli molybdänsavas ammoniumot és a reactiót csak az anyag igen kis mennyiségével tettem.

Tovább folytatva e reactió tanulmányozását, célom volt az ezen reactiónál fellépő terményt, vegyi viselkedését illetőleg, megvizsgálni és constitutióját megállapítani. E végből a phenylhydrazin nagyobb mennyiségét kellett feldolgoznom, hogy elegendő vizsgálati anyag birtokába jussak. Még mielőtt hozzá fogtam volna ezen nagyobb mennyiségben való feldolgozáshoz az ismertetett módszer szerint, más irányban könnyebb szerrel igyekeztem a phenylhydrazin élenyítését eszközölni. Több sikertelen próba után csakugyan találtam egy, az ismertetett módszertől némileg eltérő eljárást, mely célhoz vezetett. A mig ugyanis eleinte az árúbeli molybdänsavas ammoniumot vettem kiindulási anyagúl és ezt vízben oldva, ehhez légenysavat adtam és az így elkészített oldattal élenyítettem a phenylhydrazint, addig most kiindultam az árúbeli molybdänsavból: MoO_3 , mely olcsóbb is mint a molybdänsavas ammonium.

Ezen molybdänsavat kevés vízzel összekeverve, ehhez annyi ammoniakoldat lesz lassanként adva, hogy a molybdänsav utolsó részletei is eltünjenek. Ezen eljárással szintén előáll egy molybdänsavas ammon oldat. Ehhez azonban most nem adtam légenysavat, hanem ezen oldatot directe hoztam össze a phenylhydrazin vizes oldatával.

Reactió ugyan most nem mutatkozott, az oldat legfeljebb kissé sárgás lett, ha azonban ezen oldat meg lesz savítva, akkor azonnal beáll a hatás. Itt azonban nem áll elő kék szín, hanem az oldat eleinte barnavörös átlátszó lesz és egy néhány óra múlva az egész folyadék finomul eloszlott vörösesbarna pornemű csapadéktól lesz áthatva. A légenysav helyett, a mely talán a maga részéről is befolyásolhatja a reactiót, az eczetsavat választottam és pedig használtam e célra a jégezetet, azonban nem túlságos mennyiségben, hanem csak annyit, hogy elegendő savas legyen a folyadék. Hogy a reactió itt némileg más értelemben történt, kitűnt még onnan is, hogy egy próba a bizonyos ideig állott keverékből alkalihydráttal vagy ammoniakkal összehozva igen szép meggypiros színt adott, míg a mult esetben a szín csak gyengén rózsáspiros volt. Hogy némi támpontot nyerjek az egymásra ható anyagok mennyiségét illetőleg, egy feltevésből indultam ki. Fölvettem ugyanis, hogy a molybdänsav MoO_3 a reactionál élenyt veszít és pedig a mult alkalommal említett kék molybdänoxydot Mo_3O_8 -t adná. Hogy ez előállhasson, a következő egyenlet $3 \text{MoO}_3 = \text{Mo}_3\text{O}_8 + \text{O}$ értelmében három tömecs molybdänsavat kell venni és ez egy atom élenyt adna. Ha most ezen egy atom éleny föl lesz használva a phenylhydrazin élenyítésére, akkor egy tömecs phenylhydrazinra $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}_2$ vagyis 107 súlyrészre szükséges lenne három tömecs molybdänsav MoO_3 vagyis 434 súlyrész.

A fentebbi feltevésből indulva ki, lemértem 20 gramm phenylhydrazint, ezt feloldottam körülbelöl más fél liter vízben és ehhez adtam a 20 grammnak megfelelő 80 grammnyi molybdänsavból készített molybdänsavasammonium vízbeli oldatát. Reactió eleinte, a mint már említve volt, nem áll be, csak megsárgulás. Most ezen tiszta oldathoz conc. eczetsavból adtam körülbelöl 20—25 köbczentiméternyit. A reactió azonnal mutatkozott és kevés időre az egész lombik a kivállott csapadéktól inkább pépes, mint folyékony volt. Hogy a reactio lehetőleg be legyen fejezve, állani hagytam 4—5 napig, időről-időre kissé összerázva az anyagot.

Miután a csapadék lehetőleg leülepedett, szűrtem. Hogy a reactió már be volt fejezve, kitűnt onnan, hogy a leszűrt oldatból állásnál csapadék már nem vállott ki; míg korábban vett próbáknál ez mutatkozott. A midőn már az egész csapadék szűrőn volt, egynehány-szor utána mostam vízzel, mely a csapadékot nem oldja, de a fölös

savat eltávolítja. Erre magán a szűrőn száradni hagytam a csapadékot és nyertem egy sötét vörösesbarna pornemű testet, mely az ujjak között eldörzsölve gyengén meggyezsinűnek mutatkozott.

Ezen test vízben, alkoholban és aetherben oldhatatlan; a főzésnél is csak finomul eloszlik az oldószerben, de oldatba nem megy. Egy próba belőle kémlőcsőbe hozva és szabad lángon hevítve, következőleg viselkedik. A mint egy bizonyos hőfokra fölmelegedett, egyszerre sűrű fehér füst kilökése mellett bomlani kezd. A sűrű fehér füsttel egyszersmind egy cseppfolyó termény gőzei is képződnek, mert a kémlőcső hidegebb részein lecsapódik egy vöröses-ibolya színű folyadék, mely közönyös hatású, mert sem a kék lakmuszt, sem pedig a curcumát nem változtatja. A kémlőcsőben, még igen erős hevítés után is, visszamarad egy fekete pornemű test, mely tehát szervesetlen alkotórésznek tűnik ki. Ha az anyagot platinlemezen szabad lángon hevíttem, akkor eleinte egy darabig lánggal ég, de csakhamar ez el-tűnik és a visszamaradó rész egy ideig izzik és erre a lángot folyton gyengén sárgás-kékre festve, mindinkább összeszuzogodik és végre visszamarad egy fém kinézésű fehéresszürke fényes tömeg, mely úgy látszik molybdän. Miután az eredeti por a qualitativ módszer szerint, t. i. fém-natriummal izzítva és erre vízben oldva, kevés kálilúggal és erre levegőn gyengén elégtelt vasgáliczoldattal és végre sósavval kezelve, berlini kéket adott nagy mennyiségben, tehát légenyt tartalmaz; ebből, valamint abból, hogy szabad lángon először lánggal ég: azt következtetem, hogy ezen test a molybdänsav egyik alsóbb élenyülési terményének vegyülete valamely légenytartalmu szerves vegyülettel, mely utóbbi a phenylhydrazin élenyülésénél képződhetett.

Most ezen vegyületre oldószert kerestem, de, a mint már említettem, nem oldódott ez sem vízben, sem alkoholban, aether-chloroformban stb.; de alkalihydrat vagy ammoniak sem oldotta. Oldódik azonban, ha alkoholt és azután kevés tömény sósavat adok hozzá és főzöm. Előáll egy igen élénk, sötét rubinvörös oldat, mely a fölületen még bizonyos fémes csillámlást is mutat. Vettem tehát a nyers anyagomból nagyobb mennyiséget és ezt az oldásra elegendő mennyiségű alkohollal és egynehány köbcentiméter töményített sósavval főztem, a míg majdnem az összes mennyiség oldattá ment. Ezen oldatot szűrtem és a lombikban visszamaradó részletet még egynehányszor főztem kevés alkohollal és sósavval. Végre a szűrőn maradt részletet

is egynehányszor forró alkohollal utána öblítettem. Ily módon majdnem az egész anyagot sikerült oldatba vinni és a szűrőn csak egy kis mennyiségű kékes por maradt vissza, mely valószínűleg a már a múlt alkalommal fölemlített kék molybdänoxid volt.

A leszűrt alkoholos oldatot egy jegecsízító tálban szabad levegőn hagytam állani, hogy az alkohol elpárlása után megkapjam a sósavas vegyületet. Egynehány napi állás után csakugyan visszamarad, egy kevés a fölös sósavat tartalmazó folyadék mellett, egy igen sötét barnavörös, majdnem fekete, kissé csillámló, gyengén kátrányos kinézésű anyag, melyet, miután a folyadékot róla leöntöttem, szűrőre hoztam. Miután a szűrőn a hozzátapadó folyadék lehetőleg lecsepegett, egynehányszor hideg vízzel, mely a vegyületet nem oldja, utána mostam, hogy a fölös sósavat lehetőleg eltávolítsam. A szárulás után a szűrőn levő anyag egy sötét, vörösbarna port képezett, mely könnyen eldörzsölhető és finom poralakban majdnem meggygypiros színű.

Ezen port vizsgáltam chlortartalomra, légenysav- és légenysavas ezüsttel. Kissé melegítve nyertem egy túrós csapadékot, melyet leszűrtem és ammoniakban oldottam. Ezen ammoniakos oldatból légenysav ismét kicsapta a chlorezüstöt. Az alkoholtól és sósavtól ily módon a nyers anyagból nyert termék tehát csakugyan sósavas vegyület.

A míg a nyers anyag, a mint említve volt, nem oldható vízben, alkoholban, aetherben stb.; addig azon sósavas vegyület vízben ugyan nem, de alkoholban a legnagyobb könnyűséggel oldódik és pedig igen szép, sötét rubinvörös színnel. Nemcsak alkoholban, hanem többékevésbé könnyen oldódik még aetherben, chloroformban, amylalcoholban, benzolban stb.

Ezen sósavas vegyület festőképességét megítélendő, készítettem alkoholos oldatot egynehány centigrammnyi mennyiségből és ezen sötét oldatot körülbelől ugyanannyi lepárolt vízzel felhígítva, ezen oldatba fehér selyem-köteget mártottam. Az oldatot gyengén fölmelegítettem, s azután állani hagytam egynehány óráig. Kivéve a selymet az oldatból, a fölös festőanyagot hideg vízzel való egynehányszori mosással eltávolítottam, utoljára a víz már nem színeződött. Miután a selyem megszáradt, szép cseresznye- vagy újpiros színt mutatott, a mely az eddigi tapasztalat után ítélve meglehetősen állandó. A gyapotot szintén festi, azonban nem oly könnyen és szépen, mint a selymet. Gyapjuval még nem tettem kísérletet.

Ezen sósavas vegyületet, hogy még tisztábban nyerhessem, ismét feloldottam abs. alkoholban, az oldatot szűrtem és ezen szűrt oldatot ismét a levegőn hagytam állani, hogy az alkohol elpárologjon. Visszamaradt egy az edény falaira erősen tapadó, fényes, vörösesen átesilámló, szürkés-fekete kéreg, mely platinspatulyával lekaparva, lepatogzó csillámló lemezeket alkotott. Ezek alkoholban és a már említett oldószerekben még könnyebben oldódtak, mint az alkoholból és sósavból nyert első termény. Ebből a már meglehetősen tiszta anyagból még nem nyertem annyit, hogy összetételét tanulmányozhattam volna.

Egyéb savak viselkedését tanulmányozandó, összehoztam a nyers anyagot alkohollal és conc. kénsavval. A hatás azonban itt nagyon erélyes, úgy hogy az anyag maga bomlást szenved és egy sárgásbarna oldat áll elő. Adtam tehát az anyaghoz alkoholt és hígított kénsavat. A főzésnél előáll itt is vörös oldat, a mely szintén igen szépen fest. Nem választottam azonban mégsem ezen savat, mert az alkohol elpárlása után a visszamaradó csekély folyadékban a kénsav igen tömény lesz és ez által bontólag hat az anyagra. Egy másik sav, a légenysav nem alkalmas, hogy oldatba vigyem az anyagot, mért ez már a gyengébb hevítésnél is élenyítőleg hatva az anyagra, előáll egy sárgásbarna színű folyadék.

A szerves savak közül eddig vizsgáltakból igen alkalmasnak mutatkozott az oxalsav az oldásra. Ha oxalsavból keveset feloldok alkoholban és ezen oldatba adva a nyers anyagot, egy ideig hevitem; akkor majdnem az egész mennyiség oldatba megy és pedig ismét a szép meggypiros színnel. Ebből is készítettem nagyobb mennyiséget, az oldatot szűrtem és a szűrt oldatot állani hagytam a levegőn, a míg az alkohol teljesen eltávozott. Itt ugyanis nem maradt vissza semmi folyadék, hanem csak egy sötét, majdnem fekete, csillámló és az edény falaira erősen odatapadó festőanyag, mely a lekaparásnál fényes lemezeket adott. Ezen, úgy látszik, oxalsavas vegyület szintén a legnagyobb könnyűséggel oldódik alkoholban, sötét meggypiros színnel; oldódik azon kívül többé-kevésbé könnyen mindama oldószerekben, a melyekben a sósavas vegyület, tehát: aetherben, chloroformban stb. Az alkoholos oldat szintén directe festi a selymet élénk meggypirosra. Ezen oxalsavas vegyületet alkoholból való másodszori tisztításnak még nem vettem alá. Összetételének megállapítására azonban szükséges lesz ez is.

Megkísérlettem most a nyers anyag alkalihydratok és ammoniák iránti viselkedését tanulmányozni. Már maga a folyadék is, a melyben összekevertem a phenylhydrazin vizes oldatát molybdánsavas ammonoldattal és eczetsavval, pár napi állás után, a midőn egy próbát vettem kémlőcsőbe, natronlúggal élénkebb megygyvörös színt adott. Az állásnál pedig leválasztatott egy pirosas por. Ugyanezt mutatta a kalihydrat és az ammoniák is. Én azonban nem ezen eredeti folyadékot vettem további vizsgálatra, hanem a leírt módon előállítottam a nyers anyag alkohol-sósavas oldatát és ezt vizsgáltam meg alkalihydratok és ammoniák irányában. A mint a vizsgálatokból kitűnt, kalihydrat vagy natronhydrat a vízzel fölhígított alkoholos oldathoz adva, adja ugyan a világosabb megygypiros pornemű testet, azonban nem találtam czélszerűnek ez útát követni, mert kevés ideig állva, a pornemű test bomlani kezdett. Előállott egy szürkés-fekete tömeg és a fölötte levő folyadék sárgásbarna lett. Sokkal czélszerűbbnek találtam az ammoniák alkalmazását. Ha a felhígított alkoholos oldathoz egy kevés ammoniákat adok, akkor a színnek az élénk megygypirosba való átcsapása mellett, előáll egy sűrű csapadék, mely kevés időre leülepedik és a fölötte levő folyadék egészen víztiszta marad. Ezen leülepedett élénk megygypiros testet szűrtem és a szűrőn többször tiszta vízzel utána mostam. A megszáradás után egy könnyen eldörzsölhető pornemű testet nyertem, mely vízben nem, de alkoholban és még az említett oldószerek egynémelyikében oldódik és pedig élénkebb megygypiros színnel. Ezen testet is a további vizsgálatra teljesen tiszta állapotban fogom előállítani.

Végül fölemlíthetem még, hogy úgy az eredeti nyers anyag, valamint a sósavas, oxalsavas vegyületek és az ammoniákkal lecsapott test is még számos más indifferens anyagban oldódnak. Így a többek között anilinben, toluidinben, xylidinben, chinolinban, carbolsavban, α . naphtolban stb.

Vizsgálataimat folytatva, a nyert vegyületek összetételéről egy következő alkalommal fogok értekezni.