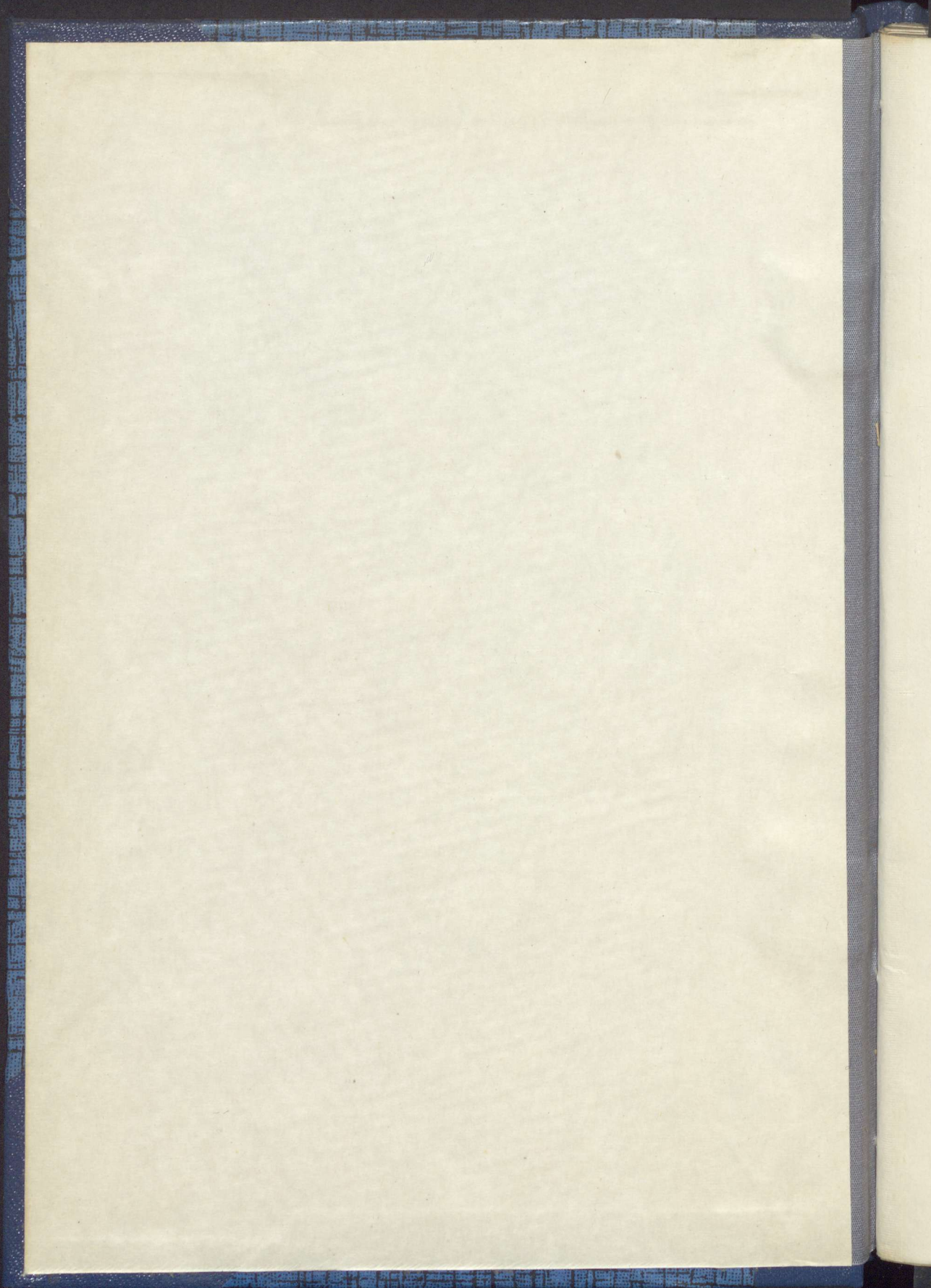
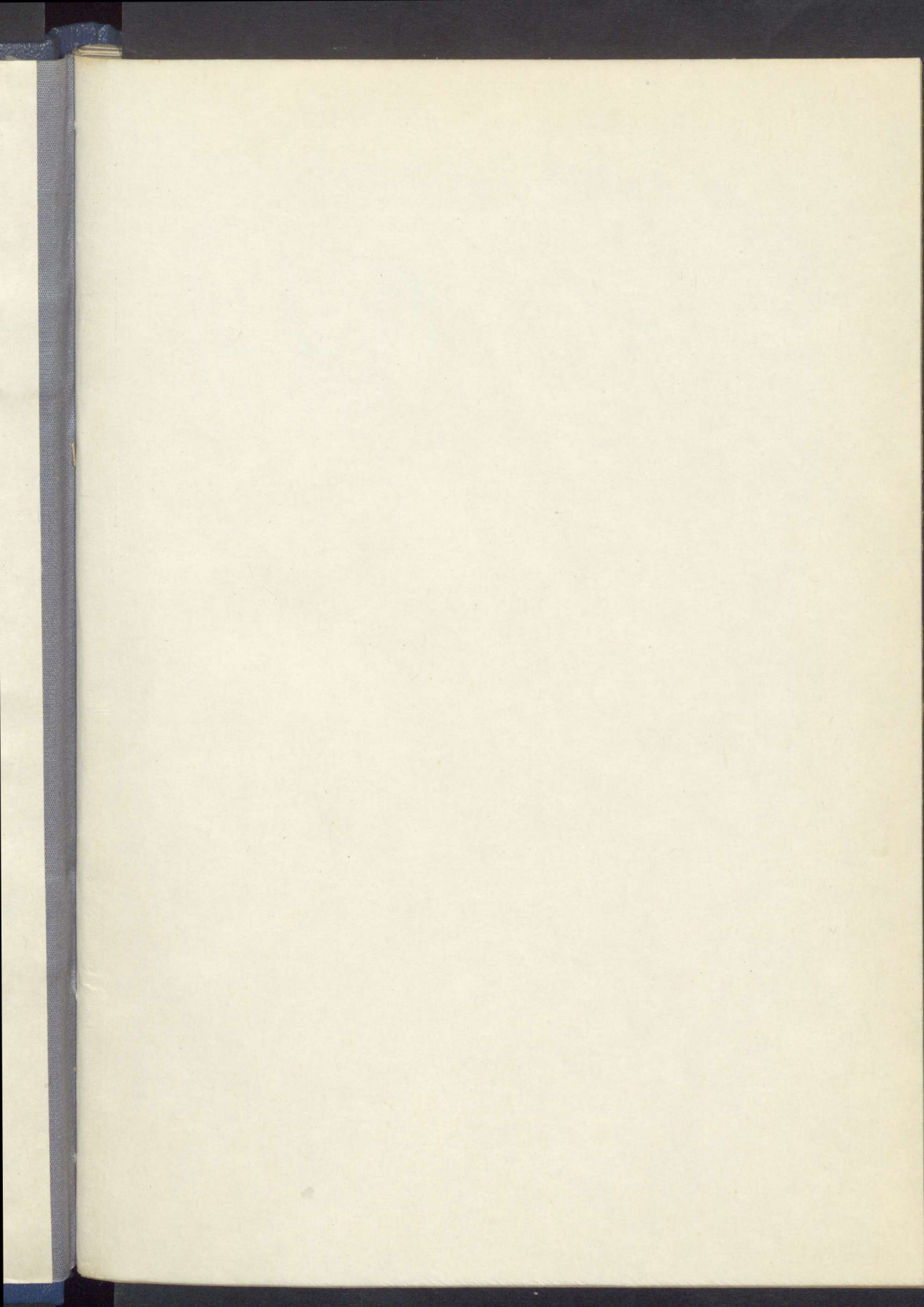
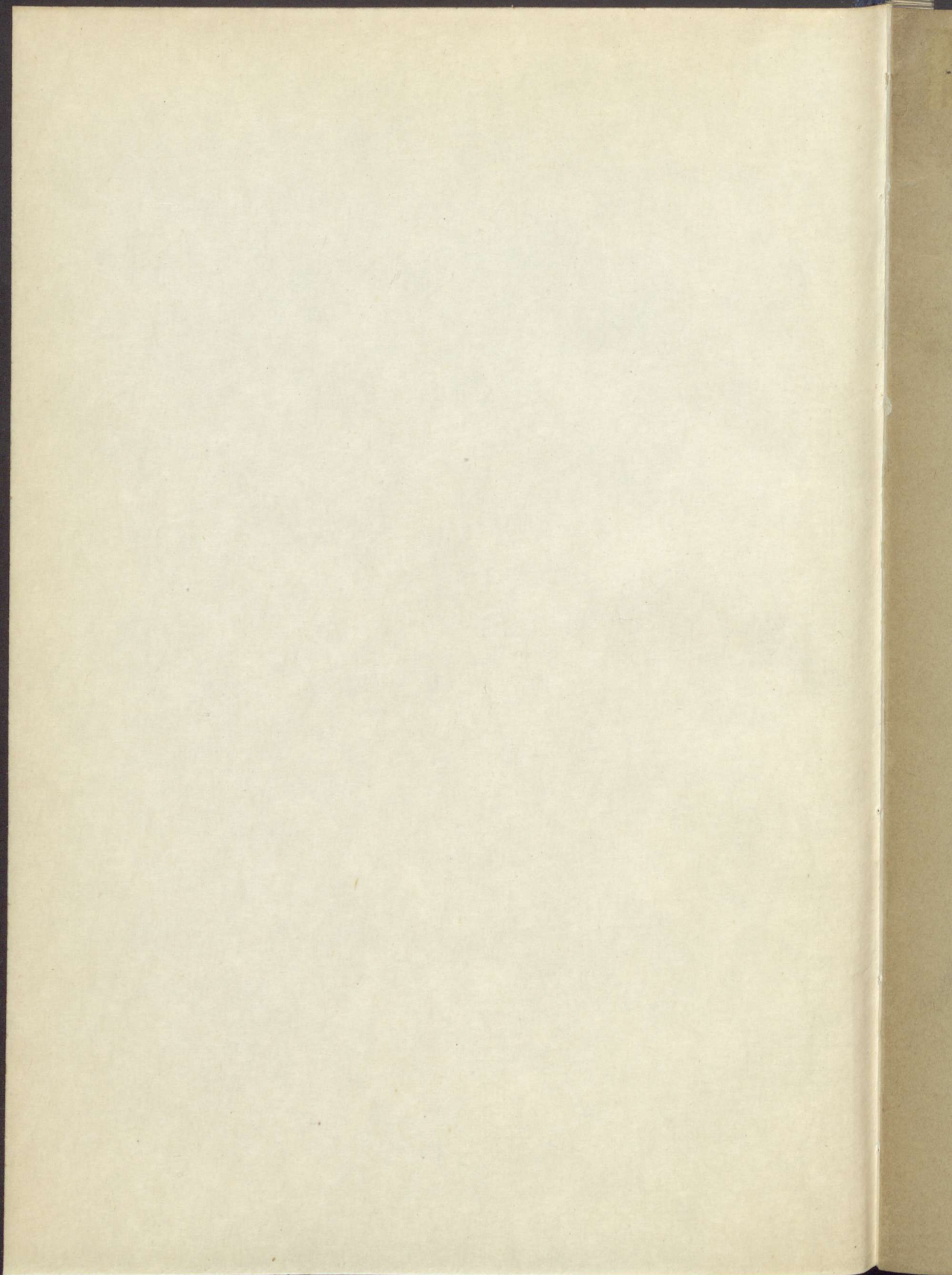


241.240







241240

A
NITROGÉNMONOXID HATÁSA
A NÁTRIUMÄTHILÁTRA

IRTA

GYÖRY ISTVÁN

EGYETEMI TANÁRSÉGÉD



BUDAPEST

PALLAS RÉSZVÉNYTÁRSASÁG NYOMDÁJA

1892

Chem.

242.

A
NITROGÉNMONOXID HATÁSA
A NÁTRIUMÄTHILÁTRA

IRTA

GYÖRY ISTVÁN

EGYETEMI TANÁRSEGÉD



BUDAPEST

PALLAS RÉSZVÉNYTÁRSASÁG NYOMDÁJA

1892



241.240



A NITRÓGÉNMONOXID kémiai viselkedését sokan tanulmányozták; ez érdekes vegyület karaktere az idevágó kísérletekből mégis csak kevésbé tűnik ki. Vannak, a kik kísérleteik alapján e vegyület savképző karakterét igyekeznek kimutatni és azt némiképp a chlórra emlékeztetőnek mondják, mások az ellenkező álláspontra helyezkedve, e nézet helyességét vitatják és annak indifferens viselkedését és állandóságát emelik ki.

Azok a kísérletek, melyeket a nitrogénmonoxiddal végeztek, — a mennyire ez adatok előttem ismereteseek — többnyire az anorganikus chemia körébe tartoznak; a nitrogénmonoxidnak az organikus testekre hatását csak kevés bűvár tanulmányozta.

Igy *Frankland*¹ a nitrogénmonoxid és zinkáthil hatása révén a dinitroäthilsavat állította elő.

*Ladenburg*² rézzel és salétromsavval készített nitrogénmonoxiddal néhány amidovegyületet diazoamido-vegyületté változtatott át.

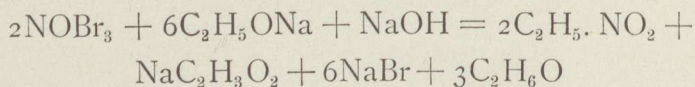
*O. Fröhlich*³ nem magával a nitrogénmonoxiddal hanem a nitrosilbromiddal kísérletezve azt találta, hogy

¹ Ann. Chem. Pharm. 99, 304.

² Ber. deutsch. ch. Ges. 8, 1212.

³ Ann. Chem. Pharm. 224, 270.

az a nátriumäthiláttal brómnátriumot, äthilnitritet, nátriumacetátot és alkoholt ad:



Fröhlich a nitrosilbromidot és az äthilátot a fent irt egyenletben kifejezett súlyviszonyok szerint alkalmazta; ha felesleges nitrosilbromiddal is kísérletezett volna, aligha más eredményre nem jut.

*Szelényi*¹ a káliumhidroxidra és káliumcarbonátra hatást vizsgálva, káliumhidroxid alkoholos oldatába is vezetett nitrogénmonoxidot. Úgy találta, hogy nitrit képződik, de a hatást behatóbban nem tanulmányozta.

Midőn az 1890-iki év őszén a nitrogénmonoxid karakterének tanulmányozását kísérletileg megkezdtem, elsőben is a nitrosilchloriddal, NOCl, végeztem néhány kísérletet, a mennyiben azt evakuált csapos csőben szilárd nátriumäthiláttal hoztam érintkezésbe. Azt vártam, hogy chlórnátrium képződvén, a nitrosilcsoport a kiválás pillanatában erélyesebb hatásokra képes, mint maga a nitrogénmonoxid. A hatás valóban igen heves volt; konyhasó képződött és — egyenlő számú molekulasúlyokat véve — nitrogénmonoxid; ellenben ez utóbbi nem képződött, ha az äthilátot feleslegben vettem. Az äthilát barnás-sárga színt öltött; hevítve hevesen égett, sőt egyes részecskéi fellobbantak.

E kísérletekből kitűnt, hogy a nitrogénmonoxid

¹ A nitrogénmonoxid hatása káliumhidroxidra és káliumcarbonátra. Doktori értekezés. 1890.

maga sem lehet hatástalan az äthilátra; a mi annál is valószínűbb, mert a nitrogénmonoxid képződési melege erősen negatív, t. i. *Thomsen*¹ legutolsó ide vágó kísérletei szerint $(N, O) = -21575^{\circ}$, *Berthelot*² szerint szintén $(N, O) = -21600^{\circ}$.

Mielőtt a nitrogénmonoxiddal végzett kísérleteimet felsorolnám, röviden jelezni kívánom a módokat, melyek szerint a nitrogénmonoxidot és az äthilátot előállítottam.

A nitrogénmonoxidot chemiai laboratóriumokban rendszerint rézzel és mérsékelt töménységű salétromsavval szokás előállítani. Az így előállított gáz nagyon tisztátalan; hogy a hozzákeveredett nitrogén-oxidtól és nitrogéndioxidtól megszabadítsák, *Carius*³ ajánlata szerint vasvitriololdatba vezetik és abból enyhe melegítéssel ismét kiűzik.

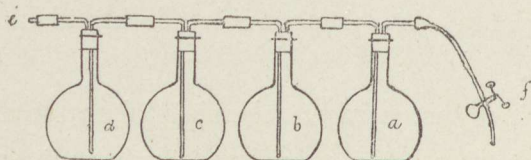
Kezdetben én is ilyen módon jártam el. 6—8 félliteres lombikot kétszer átfúrt dugóval és épszög alatt meghajlított üvegcsövekkel szereltem fel úgy, hogy az egyik cső közel a lombik tenekéig ért, a másik a dugón épen csak áthaladt, de abból nem ért ki. Ezeket a lombikokat vasvitriololdattal megtöltve, egymás után csatoltam és nitrogénmonoxiddal telítettem; a mi a gázból a lombikokban fel nem oldódott, az a végül csatolt és szintén vasvitriololdatot tartalmazó *Deville*-féle palaczkban gyűlt meg és a vasvitriololdat-

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 13, 1094.

² U. o.

³ Graham-Otto's Ausführl. Lehrbuch d. Chemie. II, 2, 240.

tal jól összerázva, időnként kibocsáttatott. A telített oldatból a gázt a következő eljárással kaptam meg. Három lombikot *a*, *b* és *c* (1. ábra) egymás után csatolva, a gázzal telített vasvitriololdattal teleszíttam úgy, hogy azokban egy buborék levegő se maradjon; az utolsót *c* fordítva összekötöttem egy negyedikkel *d*, mely csak kevés oldatot tartalmazott. *f* kaucsukcsövet

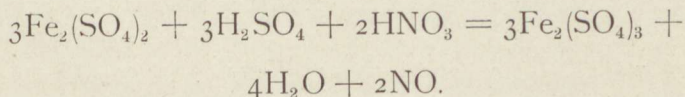


1-ső ábra.

kissé megszíva, ez szivornya módjára működni kezdett és az oldattal megtelt, mire szorítócsappal elzártam. Most *a* és *b* lombikok alá kis lángot állítva, azokból nitrogénmonoxid fejlődött, mely a folyadék egy részét *d*-be visszaszorította, mire *e* nyílást üvegbottal elzártam. *f* csőről a szorítócsapot eltávolítva, abból a folyadék a fejlődő gáztól kitolatván, a nitrogénmonoxid azonnal tisztán, levegőtől teljesen mentesen kezdett kiáramlani és Deville-féle palaczkban felfogható volt. Mihelyt a készüléket a Deville-féle palaczkkal összekötöttem, *a* és *b* alól a lángot eltávolítva, *c*-t kezdtem melegíteni és csak ha ebből a gáz már kifejlődött, a *b*-t és végül az *a*-t. Ily módon a nitrogénmonoxidot mondhatni veszteség nélkül és a levegőtől teljesen mentesen sikerült előállítani. Bármily óvatosan és figyelemmel dolgoztam is, azt tapasztaltam, hogy a gáz 2—3% nitrogént tartalmaz. Ez a levegőből nem származhatott, hanem

tapasztalatom szerint a nitrogénmonoxid redukciója folytán keletkezett; ezt bizonyítja az a tény is, hogy a vasvitriololdat a kimelegítés, kiváltképen pedig a kifőzés után a képződő bázikus ferrisulfáttól megzavarosodott.

Sokkal tisztább gázt kaptam a következő egyszerű eljárás szerint, melyet a *Gay-Lussac*-tól ajánlott és több bűvártól sokféleképen módosított eljárásra alapítottam. Csapos tölcsércsővel felszerelt frakcionáló lombikba közönséges vasvitriolt rakok és a tölcsércsővön, mely czélszerűen közel a lombik fenekéig ér, egyenlő mennyiségű vízzel meghígított és kihűlt nyers kénsavból és salétromsavból készült keveréket csepegtetek reá. 100 gr. kristályos vasvitriolra mintegy 20 gr. tömény kénsavat, 20 gr. vizet és 15 gr. salétromsavat (50%) használok. A nitrogénmonoxid, mihelyt a levegőt kiűzte a készülékből, teljesen szintelenül fejlődik és biztosság kedvéért, kevés vasvitriololdatot tartalmazó mosón átvezetve annyira tiszta, hogy vasvitriolban úgy $\frac{1}{4}\%$ -ig feloldódik. Ez eljárás szerint a melegítés teljesen elmarad és a gázfejlődés szorosan a következő egyenlet szerint megy végbe.



A nátriumäthilátot vízmentes alkoholból és fémnátriumból úgy igyekeztem szilárd és alkoholmentes állapotban készíteni, a mint az a *Fröhlich*¹ kísérletei

¹ Ann. Chem. Pharm. 202, 294.

nyomán V. Meyer Lehrbuch d. org. Chemie¹ cz. művében és egyéb organikus chemiákban is le van írva. Az alkoholt mészozáddal majd báriumoxiddal főztem és kevés fémnátriummal ismételtlen ledesztilláltam. Ez esetben a Muraközy-féle deflegmátornak² igen jó hasznát vettem. A vízmentes alkohol állandóan 78—78·2°-on desztillált át. A nátriumot, hogy a darabok belsejében mindig foglalt petróleumtól megszabadítsam, kis vaskanálban szabad lángon óvatosan megolvasztottam és a petróleum elúzése után a képződött oxidréteg alól vascsonakba kiöntöttem.³ A tiszta nátriumdarabkákat abszolút alkoholban 3—4 ízben lemosva, abszolút alkoholt tartalmazó frakcionáló lombikba dobtam, melyet hideg vízzel hűtöttem. Ily módon tömény alkoholát oldatot készítve, abból a felesleges alkoholt — a leírások nyomán — száraz hidrogénáramban homokfürdőből ledesztilláltam. Az irodalomban mindenütt az áll, hogy az alkoholát 200°-on szárítandó ki, ha teljesen alkoholmentesen kívánjuk megkapni. Tapasztala-

¹ V. Meyer. Lehrbuch d. org. Chemie. I, 160.

² Gyógyszerészi Közlöny.

³ Ez eljárás szerint, a laboratóriumokban rendszerint nagy mennyiségben összegyűlő s különben használhatatlan nátriumhulladék újból értékesíthető; mert ha azt szűrőpapiros között a petróleumtól jól kinyomkodjuk és 2—3 cm. átmérőjű vaskanálba tömjük, kis lángon minden veszély nélkül megolvaszthatjuk és miután a petróleum részben elégett, részben elpárolgott, a fölötte lévő széntartalmú oxidréteg alól a tiszta fémregulust könnyen kiönthetjük. A nátrium ily eljárás mellett, — hacsak szükségtelenül túlságosan nem hevítjük — soha se gyúl meg, de ha ez vigyázatlanságból meg is történnék, azonnal elalszik, mihelyt egy darabka vaspléhvel letakarjuk. A nátriumhulladék összeolvasztása — tapasztalatom szerint — petróleum alatt soha se sikerül.

tom szerint az az äthilát, melyet ilyen hőmérsékleten addig szárítottunk, míg csak valami átdesztillál, szép fehér színű készítmény ugyan, de nátriumtartalma több százalékkal emelkedett, tehát már lényegesen bomlott; ellenben a paraffin fürdőben, 150^o-ot meg nem haladó hőmérsékleten teljesen tiszta készítményt kapunk. Ez állításomat a következő kísérletekre alapítom:

1. 200 ^o -on	homokfürdőben	készült äthilát tartalmazott	38'66%	nátriumot
2. 200 ^o -on	«	«	«	38'57 «
3. 180—190 ^o -on	«	«	«	34'44 «
4. 150—160 ^o -on	paraffinfürdőben»	«	«	33'84 «
5. 140 ^o -on	«	«	«	33'61 «
A theoretikus nátriumtartalom				33'83 «

Az így előállított nitrogénmonoxiddal és nátrium-äthiláttal első kísérletemet úgy végeztem, hogy az äthilát kis mennyiségét (mintegy 0'8 gr.-ot), két egymás után csatolt tekés üvegcsőben elhelyeztem és előbb a levegő kiűzése végett száraz hidrogént hajtottam a csövön át, azután lassú áramban nitrogénmonoxidot. A hatás pár percz alatt megindult, igen erőlyesen folyt le, miközben az äthilát erősen megmelegedett, zsemlyesárga színt kapott és a teke felső részében folyadékcseppek sűrűsödtek meg. A hatás 10—15 percz alatt bevégződött. Ekkor — mint utólag kiderült — egy közelben égő gázlámpa melege folytán hatalmas explózió állott be, minek következtében a készülék porrá zúzódott. Az egyik tekéscső épen maradt és az explózió egyik termékével, fehér porral vonódott be, mely ciánnátrium tartalmúnak bizonyult.

További kísérleteimet, tekintettel a képződő vegyület exploziv természetére, kiváló óvatossággal végeztem. A hatás mindig simán és veszedelem nélkül folyt le. Kiderült ezekből, hogy a hatás egyik terméke äthilalkohol. A képződő szilárd vegyület exploziv természetét illetőleg megállapítottam, hogy az 180° -ra gyorsan felhevítve azonnal explodál, azon alúl ellenben nem. Ha azonban a hőmérsékletet igen lassan emeltem, 300° -on fölül is mehettem, explózió még sem állott be; bár a test lassacskán elbomlott, t. i. robbanó képességét elveszítette. Ütésre soha se állt be robbanás.

Most már nagyobb mennyiségű anyag készítéséhez fogtam és ez minden nehézség nélkül sikerült is. Fő törekvésem kezdettől fogva az volt, hogy a tapasztalati alkatot megállapítsam; de ez bármily könnyűnek látszik is, mégis csak sok munka árán sikerült. Minthogy a hatás szilárd terméke nem látszott homogénnek, hanem inkább keveréknek, Soxhlet-féle készülékben hosszabb ideig forró alkohollal kivontam. A szilárd maradékot megszáritva, analizáltam. A nátriumot chlornátrium vagy nátriumsulfát alakjában mértem meg, a szént, hidrogént és nitrogént az ismeretes eljárások szerint határoztam meg. A szén és hidrogén meghatározására szánt anyagot százszor annyi ólomchromát és káliumbichromát keverékével platínacsónakban helyeztem el, a rézoxiddal és rézszövettel felszerelt égetőcsőben. A nitrogént volumetrikusan mértem meg, úgy, a hogy azt. V. Meyer, tankönyvében¹ ismerteti. Az

¹ V. Meyer, Lehrbuch d. org. Chemie, I, 19–22.

analízis eredményei meglehetősen ingadoztak a szerint, a mint az anyagot több ízben állítottam elő és vontam ki alkohollal; valószínű formulát ezek alapján felállítani lehetetlen volt. Minthogy pedig az előállítás sem látszott egészen veszélytelennek, megkísértettem az anyagot más módon készíteni és kísérletem sikerült is.

Előállítás és a tapasztalati alkat megállapítása.

Jelenleg vízmentes alkoholban fémnátriumot oldok fel; a lombikot, melyben az oldat van, kétszer átfúrt dugóval és egy hosszabb meg egy rövidebb csapos csővel szerelem fel; a levegőt, illetőleg az oldáskor kifejlődő hidrogént belőle kiszívattyúzom és nitrogén-monoxiddal megtöltöm: a hatás itt is gyorsan megindul; fehér csapadék válik ki, melynek mennyisége pár nap alatt — kivált ha a gázt lassú áramban folyton átvezetem — több grammra felszaporodik és többékevésbé sárgás színt ölt fel. Ha elegendő csapadék képződött, a lombikot újra kiszívattyúzom, a csapadékot szűrőn összegyűjtöm, alkohollal nagyjából kimosom és a *Soxhlet*-féle készülékben forró alkohollal teljesen kivonom úgy, hogy abban semmi alkoholát nem marad vissza. A kivonás után a csapadékot óvatosan addig szárítom, míg az alkohol teljesen eltávozott.¹ Az így megtisztított anyag, mint az analízisből

¹ Ily szárítás alkalmával egyszer megtörtént, hogy mintegy 10 gr. anyag — valószínűleg a hőmérséklet véletlen felszökése folytán, de lehet más okból is — példátlan hevességgel felrobbant; az egy mm. vastag rézlemezről készült szárítószekrényt darabokra tépte és egyes darabjait oly erővel dobta szét, mintha puskából lőtték volna ki.

kitűnt, még mindig nem egészen tiszta. Alkoholban, ätherben stb. teljesen oldhatatlan, de vízben rendkívül könnyen oldható. Kísérleteim folyamán, a vizes oldatból, ha az közönséges hőmérsékleten és nyomás alatt lassacskán párolgott, rendkívül szépen kiképződött, víztiszta, szintelen, oszlopos kristályokat sikerült előállítanom, melyeket dr. *Schmidt Sándor* tanár úr, egyik tanítványával kristálytanilag megvizsgáltatott. Ezek monoklín (egyszimmetriás) alakok kombinációjának bizonyultak; főbb alakjai a bázis oP , két véglap $\infty P\infty$ és $\infty R\infty$, az oszlop ∞P és ∞R_2 , végre a klínodóma $R\infty$. A kristályok kedvező esetben 1—2 centimeterre is megnőnek. A levegőn csakhamar kiséfű elmállásnak indulnak, később teljesen elmállanak; zárt edényben megnedvesednek sőt részben szétfolynak.

A kristályokkal végzett hat. analízis eredménye a következő:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	5·85%	5·45%	—	—	—	—
H	2·77%	3·94%	—	—	—	—
N	—	—	26·27%	25·92%	—	—
Na	—	—	—	—	21·21%	21·21%
Kristályvíz	—	—	—	—	8·57%	—

A hidrogén mennyiségéből levonva a kristályvízben foglalt H mennyiségét és a meghatározott alkatrészek differenciájából kiadódó oxigén mennyiségéből ugyancsak levonva a kristályvízben foglalt O mennyiségét, az analízisből a következő tapasztalati formula adódik ki: $CH_4N_4O_5Na_2 \cdot H_2O$.

E formulából számított százalékos alkat, a kísérletileg találttal igen jól egyez:

	számított	talált	difference
C --- --- ---	5.56%	5.63%	+0.07%
H --- --- ---	1.85 "	1.95 "	+0.10 "
N --- --- ---	25.93 "	26.09 "	+0.16 "
O --- --- ---	37.04 "	36.55 "	-0.49 "
Na --- --- ---	21.29 "	21.21 "	-0.08 "
H ₂ O --- --- ---	8.33 "	8.57 "	+0.24 "
	100.—%	100.—%	

A kristályoknak fentebb említett ama tulajdonsága, hogy a levegőn csakhamar elmállanak, bezárt sőt beforrasztott edényekben pedig megnedvesednek, a további kísérletezésekben igen alkalmatlan. Igaz ugyan, hogy teljesen elmállott állapotban a vegyület bármeddig változatlanul eltartható és alkata ekkor a $\text{CH}_4\text{N}_1\text{O}_5\text{Na}_2$ formulának felel meg (kísérletileg talált nátriumtartalom 23.33%, számított 23.24%); de itt meg az jön tekintetbe, hogy a tökéletes elmállás csak hosszabb idő múlva következik be és a kémiai alkat folytonos ellenőrzését követeli meg. Sikertelen azonban a vegyületet teljesen változatlan és bármeddig eltartható kristályvízmentes kristályokban is előállítanom. Nevezetesen, ha az oldat elpárolgása lehetőleg lassan (üvegharanggal leborítva) történik, sokkal rövidebb, víztiszta, gyémántfényű és rendkívül szépen kiképződött egyhajlású oszlopok válnak ki, melyek tetemes nagyságra (egy cm. átm.) megnövekedhetnek és a kristályvizet tartalmazó kristályoktól egy pillantásra megkülön-

bőztethetők és azoktól különválaszthatók. Igen nevezetesen, hogy ugyanabból az oldatból gyakran mind a kétféle kristály egyidejűleg képződik ki. *Schmidt* Sándor egyetemi tanár úr ezeket a kristályokat is szíves volt kristálytanilag megvizsgálni és vizsgálatai eredményéből velem előlegesen a következőket közölni. «Az egyhajlású kristályrendszerbe tartozó kristályok termete oszlopos, a tetőzést rendszeren több jól megnövekedett lapok formálják, melyek közül a bázis, oP , mint ilyen szembe ötlő és az orientálást megkönnyíti. A kristályok formái között az első oszlop, ∞Px , továbbá a negatív első piramis, — P , valamint a bázis lapjai általában a legnagyobbak, melyekhez még a kétszeres orthopiramis, $2P_2$ lapjai is csatlakoznak; a szimmetria sík sem igen hiányzik ugyan, de lapjai rendszeren keskenyek. Igen keskeny lapokban tapasztalhatók még a ∞R_2 , valamint a $R\infty$ egyes lapjai is».

E kristályok kémiai alkatát megállapítandó, magával a nátriummeghatározással nem elégedtem meg, bár ez, mint az alábbi táblázatból kitűnik, a theoretikus számmal teljesen összevág, — hanem teljes analízist végeztem rajtuk. Az eredmény a következő:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C ---	6.06%	—	—	—	—
H ---	2.00 «	—	—	—	—
N ---	—	28.93%	—	—	—
Na ---	—	—	24.23%	24.24%	24.24%

Kristályvizet nem tartalmaz; nevezetesen 0.2101 gr. porrá dörzsölt anyag, 125°-on három órán át, 155°-on

ismét három órán át hevítve, súlyából semmit se veszített.

Ezekből az adatokból a $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_5\text{Na}_2$ legegyszerűbb formula adódik ki. E formulából számított százalékos alkat a kísérletileg találttal igen jól megegyez:

	számított	talált	differencia
C --- ---	6.06%	6.06%	0.00%
H --- ---	2.02 «	2.00 «	—0.02 «
N --- ---	28.34 «	28.93 «	+0.59 «
Na --- ---	23.24 «	23.24 «	0.00 «
O --- ---	40.34 «	39.77 «	—0.57 «
	100.00%	100.00%	

Az így megállapított tapasztalati formula helyességét a következő kísérleti tények is bizonyítják. A nátriumvegyület vizes oldatából cserebomlás útján eddig a következő vegyületeket állítottam elő.

Chlórbariummal igen szép fehér, selyemfényű, kristályos csapadékot kaptam, mely kénsav fölött kiszáritva 42.06% báriumot és 11.21% kristályvizet tartalmazott; a $\text{BaCH}_4\text{N}_4\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ képletből számított báriumtartalom 42.13%, a kristályvíz 11.08%. E só alkata tehát $\text{BaCH}_4\text{N}_4\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Hevítve hevesen explodál.

Chlórcaecium oldattal fehér, nem kristályos csapadékot kaptam 19.02% caecium tartalommal; ez tehát megfelel a $\text{CaCH}_4\text{N}_4\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ összetételnek ($\text{Ca} = 19.05\%$). Exploziv.

Ólomnitráttal vajsárga színű, gyengén exploziv csapadékot kaptam 58.03% ólomtartalommal. $\text{PbCH}_4\text{N}_4\text{O}_5$ formulából számított ólomtartalom 57.62%.

Rézsulfáttal világoskék színű nem kristályos csapadékot kaptam. E vegyület nem exploziv, de hevítve gyorsan elbomlik; 29·78⁰/₀ rezet tartalmaz. $\text{CuCH}_4\text{N}_4\text{O}_5$ képletből számított réztartalom 29·40⁰/₀.

Mercurichloriddal vajsárga amorf csapadék képződött; nem exploziv; hevítésekör barna gáz fejlődik; lúggal leöntve megfeketedik. Nem analizáltam.

Ferrichloriddal narancsvörös csapadék vált ki, mely felesleges vaschloridban vérvörös színnel feloldódik; vízzel forralva, pezsgés közben ferrihidroxiddá változik át. Hevítve sziporkázva ég el.

Mindezek a sók híg savakkal szemben úgy viselkednek, mint a nátriumvegyület (l. alább). Ütésre nem robbannak.

E sókon kívül nagyobb mennyiségben az ezüstvegyületet állítottam elő és vizsgáltam behatóbban.

Az ezüstvegyület a nátriumsóból és az aquiválens ezüstnitráttól cserebomlás útján előállítva, tiszta-fehér csapadékot képez, mely vízben úgyszólván oldhatatlan. Kénsav fölött vákuumban kiszárítva, fehér színét sötétben hetekig megtartja vagy alig változtatja. Szétszórt napfényben lassan, napsütött helyen igen gyorsan elbarnul. Vízzel melegítve szintén elbarnul. Hevítve explodál, de nem olyan hevesen, mint a nátrium, bárium vagy calciumvegyület; az explóziókor tiszta fém ezüstöt hagy hátra. Ütésre ez sem explodál.

Az ezüsttartalmat nem találtam benne állandónak; az előállításra következő nap azt egy ízben 59·36⁰/₀-nak, más alkalommal 59·44⁰/₀-nak, ismét máskor 59·85⁰/₀-nak

találtam; tíz napi állás alatt $60.24-60.86\%$ -ra emelkedett. Egy hónapi állás után csekély mértékben megszürkült, de ezüsttartalma többé nem növekedett. Ugyanakkor az ezüstsóval teljes analizist végezve, úgy találtam, hogy chemiai alkata az $\text{Ag}_2\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_5$ képletnek többé nem felelt meg. A képletből számított ezüsttartalom 58.63% , holott én, mint a fentebbi adatokból kitűnik, az ezüsttartalmat a legjobb esetben is 59.36% -nak, vagyis a theoretikusnál 0.7% -kal magasabbnak találtam. Úgy látszik tehát, hogy az ezüstsó már az előállítás, illetőleg a kiszáritás alatt csekély mértékben bomlik. Hogy a bomlás nem nagy fokú és hogy a vegyület nagyobb része változatlan, annak bizonyítására az ezüstsót cserebomlás útján a nátriumsóvá visszaalakítani igyekeztem. Valóban ez minden nehézség nélkül sikerült úgy, hogy azt aquivalens mennyiségű jódnátrium vizes oldatával állni hagytam. Rövid idő alatt elsárgult, t. i. jódezüstté alakult, míg az erről leszűrt oldatból a lassú elpárologtatáskor a fent leírt nátriumsóval minden tekintetben megegyező kristályok váltak ki és pedig egyidejűleg mind a két módosulatban. A hosszú oszlopos kristályok a levegőn csakhamar elmállottak, míg a rövidek változatlanok maradtak. Hevítésre mind a kettő hevesen explodált. Nagyobb biztosság okáért a rövidebb kristályokat összegyűjtve és lemérve, sósavval chlornátriummá változtattam át és így a nátrium mennyiségét meghatároztam. A meghatározásból az 23.21% -nak adódott ki, a mi a theoretikussal, 23.24% -kal összevág.

Az ezüstsó bomlékonyságát a következő észleletem is bizonyítja. Az ezüstvegyület már 40° hőmérsékleten gyorsan barnulni kezd. Kis porcellán tégelyben vízfürdőn melegítve, igen rövid idő alatt szintén megbarnul, majd megfeketedik, mi közben a tégely barna gázzal (NO_2) telik meg. Az így elfeketedett és elbomlott vegyület, szabad lángon hevítve, bámulatos erővel explodál és már 1—2 decigrammja is porrá zúzza a nyitott tégelyt, melyben foglaltatik. Útésre robbanás egy ízben sem következett be. Megkísértetem a fekete vegyületet úgy előállítani, hogy a bomlásakor kiszabaduló gázt is megmérhessem és megvizsgálhassam. E célból 0,3233 gr. ezüstsót kis frakcionáló lombikba tettem, melyet széndioxiddal megtöltöttem és tömény lúgot tartalmazó abszorpciósóval összekötöttem, épen úgy, mint az organikus analízisben a nitrogén meghatározásakor. Az ezüstsót tartalmazó lombikot vízfürdőben a víz forráspontjáig melegítettem. Alig gyűlt össze pár köbcentimeter gáz az elnyelő csőben, midőn explózió állt be, mely azonban nem volt nagyon heves, úgy hogy a lombik épségben maradt és az explózió folytán kivált és apró gömbökké összeolvadt ezüsttel bevonódott. Ismételve a kísérletet, 0,3131 gr. ezüst vegyületet lemértem és csak $80-90^{\circ}$ -ra melegítettem. 20 órai hevítés után a gázfejlődés csaknem teljesen megszűnt és súlyveszteség többé alig mutatkozott. Most még 5—6 óráig a víz forráspontján hevítettem. A barna-fekete maradék súlya 0,2104 gr. volt, a súlyveszteség tehát 0,1027 gr. ($32,8\%$). A mara-

dékban az ezüstartalom számítás útján $90\cdot48\%$ -nak adódik ki. A többi $9\cdot52\%$ vajjon miből áll, az anyag kis mennyisége miatt nem dönthettem el, de szívet biztosan sikerült abban kimutatnom. Nevezetesen, ha a maradék kis részét nyitott kémlelőcsőben explodáltattam, fémezüst mellett szén kiválását és széndioxid képződését figyeltem meg; utóbbi mészvízzel biztosan kimutatható volt. Ellenben az explóziókor nitrogénmonoxid vagy nitrogéndioxid képződését nem vettem észre. Egyébiránt az elnyelő csőben felfogott gáz vizsgálata is oda mutat, hogy a hevítéskor a nitrogén összes vagy túlnyomó mennyisége, mint NO , N_2O és N_2 szabadul ki. E mellett a lombik felső, hidegebb részén, mely a vízfürdőből kinyúlt, igen kevés harmat képződését figyeltem meg. Ez alig lehetett más, mint a bomláskor képződő víz. A felfogott gáz összes szabályos térfogata $50\cdot9$ c. c. volt; ebből vízben oldható volt (N_2O) = $14\cdot9$ c. c., továbbá vasvitriolban oldható volt (NO) = $12\cdot0$ c. c.; visszamaradt és az égést nem táplálta (N_2) = $24\cdot0$ c. c.

Föltéven, hogy az ezüstsóból az összes hidrogén ($1\cdot07\%$) mint víz távozott el, ennek mennyisége:

$$1\cdot07 \times 9 = 9\cdot63\%, \text{ vagyis } 0\cdot0301 \text{ gr.}$$

$$14\cdot9 \text{ c. c. } \text{N}_2\text{O} \text{ súlya } 0\cdot0293 \text{ „}$$

$$12\cdot0 \text{ „ „ NO „ } 0\cdot0161 \text{ „}$$

$$24\cdot0 \text{ „ „ N}_2 \text{ „ } 0\cdot0301 \text{ „}$$

$$\text{összesen } 0\cdot1056 \text{ gr.}$$

$$\text{a tényleges súlyvesztés } \text{--- --- } 0\cdot1027 \text{ „}$$

Úgy látszik tehát, mintha az exploziv maradék 90·48⁰/₀ ezüstöt és 9·52⁰/₀ szenet tartalmazna. Mint-hogy az eredeti ezüstvegyület az analízis szerint 60·80⁰/₀ ezüstöt és 4·39⁰/₀ szenet tartalmazott, föltévé, hogy e két alkatrész együtt (65·19⁰/₀) alkotná a maradékot, a maradék súlyának $0·3131 \times \frac{65·19}{100} = 0·2041$ gr.-nak kel-lene lenni, a mi a kísérletileg talált eredménynyel (0·2104 gr.) közel összeesik. Ilyen okoskodás útján arra jövünk, hogy a maradék CAg vagy C₂Ag₂ stb. összetételű volna, a mi természetesen ezzel az egy kísérlettel még távolról sincs bebizonyítva; sőt e föl-tevés jogos voltát erősen megingatja az a kísérlet, melyet ugyancsak a fekete színű, ezüsttartalmú test-tel következőleg végeztem. Kis mennyiségét erős falú, evakuált és leforrasztott üvegcsőben explodáltattam. Az explóziókor világos-szürke fémezüst vált ki és a cső falát ibolyába hajló fekete színű szublimátum vonta be, mely egészben véve koromra emlékeztetett. A cső-vet forró víz alatt felnyitva, kevés gázt (1·5 c. c.) kap-tam, mely hideg vízben jobbára feloldódott és így nitrogénoxidul lehetett; a kiszáritott cső falán mutat-kozó sötét ibolya futtatási szín hevítésre eltűnt és e közben széndioxid képződött. Nincs kizárva tehát, sőt valószínű, hogy az ezüstsóból kapott exploziv maradék ezüst és szén mellett még kevés nitrogént és oxigént is tartalmaz. A dolog bővebb vizsgálatot kíván.

A molekulasúly megállapítása.

Az előállított és röviden ismertetett vegyületek között több oknál fogva az ezüstvegyület látszott legalkalmasabbnak arra, hogy benne a fémet alkilgyöökkel helyettesítsem. Előleges kísérlettel meggyőződtem róla, hogy az ezüstsóra az äthiljodid energikusan hat és jódezüst képződik. E kísérletben explózió nem állott elő, a mi arra indított, hogy a két vegyületet közvetlen érintkezésbe hozzam. E célból mintegy 2 gr. ezüstsót kis lombikba tettem, ezt csapos tölcsércsővel felszereltem és evakuáltam. Hogy a hatást mérsékeljem, a lombikot sós hűtőkeverékbe állítottam. Az æquivalens äthiljodidot a legnagyobb elővigyázattal csak cseppenként engedtem a tölcsércsőön beszivárogni, melyről az a vákuumban azonnal elpárolgott. A kísérlet ily óvatos elbánás mellett is balúl ütött ki, mert alig jutott a lombikba pár csepp äthiljodid gőze, rendkívül heves robbanás folytán a készülék porrá zúzódott.

A következő eljárás mégiscélhoz vezetett. Megmért mennyiségű ezüstvegyületet tágasabb kémlelőcsőben öt annyi ätherrel leöntöttem; az æquivalens mennyiségű jódäthilt ugyancsak öt annyi ätherrel hígítottam és az ezüstsóra részletenként ráöntöttem. Az edényt hideg vízbe állítva, a hatás igen símán, elég gyorsan, minden veszély nélkül folyt le. Az edény gondosan bedugaszolva egy éjen át még úgy maradt, hogy az átalakulás biztosan végbe menjen. Ekkor a jódezüstről az ätheres oldatot leszűrtem, a jódezüstöt még forró ätherrel párszor kivontam; az äther elpárologtatásakor

hosszú, igen finom, színtelen, túalakú kristályokat kaptam, melyeket újból átkristályosítottam. A kristályokat kénsav fölött vákuumban kiszárítva, a következő kísérletekre használtam fel.

Elsőben is azt vizsgáltam, vajjon a vegyület nem robbanó-e s ha az, milyen körülmények között; azután oldhatósági és egyéb tulajdonságait igyekeztem megállapítani. Úgy találtam, hogy vízben, alkoholban, ätherben, benzolban stb. oldható; 74° -on megolvad és 200° fölött forr, gőze könnyen explodál. Ez okból alig gondolhattam arra, hogy molekulasúlyát a gőzsűrűségből tudjam meg; az oldatok fagyáspontjának depressziójára alapított eljárást sokkal előnyösebbnek véltem. Oldószerül a benzolt választottam, melyet tiszta állapotban *Kahlbaum*-tól szereztem be. A készüléket úgy állítottam össze, a mint azt *Beckmann* ajánlotta¹ és $0\cdot01$ fokokra beosztott *Geissler-Nachfolger*-féle hőmérővel láttam el. A molekuláris fagyáspont-depresszió meghatározásában még ez ideig kísérleti jártassággal nem bírván, elsőben is *Kahlbaum*-tól beszerzett naftalinnal végeztem kísérleteket. $13\cdot45$ gr. benzolban $0\cdot1528$ gr. naftalint feloldva, a mutatózó csökkenés $0\cdot465^{\circ}$ volt; $0\cdot3369$ gr. naftalin pedig $1\cdot01^{\circ}$ csökkenést eredményezett. A benzolra vonatkozó konstáns értékét, t. i. a 100 gramm oldószerben feloldott gramm-molekulasúly anyagtól előidézett depressziót 49 -nek véve², a következő eredményre jutottam:

¹ Zeitschrift für phys. Chemie 7, 324.

² U. o. 2, 716.

százalékos tartalom	fagyáspont-csökkenés	molekulasúly
1'136 --- ---	0'465 ⁰ --- ---	$\frac{1'136}{0'465} \cdot 49 = 120$
2'505 --- ---	1'010 ⁰ --- ---	$\frac{2'505}{1'01} \cdot 49 = 122$

*Beckmann*¹ ugyancsak benzollal és naftalinnal a következő értékeket kapta:

százalékos tartalom	fagyáspont-csökkenés	molekulasúly
1'078 --- ---	0'440 ⁰ --- ---	120
2'620 --- ---	1'050 ⁰ --- ---	122

Kísérleteim eredménye tehát a *Beckmann*-ével teljesen azonos és a naftalin molekulasúlyához (128) igen közel áll.

Az äthilvegyület molekulasúlyát megállapítandó, egészen hasonló módon jártam el. Kísérleti adataim a következők:

1. Benzol	13'30	gr.	
Äthilvegyület	0'1591	gr.; depresszió	0'295 ⁰
2. Benzol	13'60	gr.	
Äthilvegyület	0'2536	gr.; depresszió	0'430 ⁰
«	0'5032	« ; «	0'775 ⁰
«	0'7193	« ; «	1'040 ⁰

tehát

százalékos tartalom	fagyáspont-csökkenés	molekulasúly
1'1963 --- ---	0'295 ⁰ --- ---	199
1'8647 --- ---	0'430 ⁰ --- ---	212
3'700 --- ---	0'775 ⁰ --- ---	233
5'289 --- ---	1'040 ⁰ --- ---	249

¹ Zeitschrift für phys. Chemie, 2, 734.

A $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_5$ képletből számított molekulásúly = 210.

E kísérlet alapján jogosan feltehető, hogy a nátriumsó és a többi, fentebb ismertetett vegyületek molekulája is e típusz szerint van alkotva, nevezetesen $\text{Na}_2\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_5$ stb.

A hidrogénvegyület előállítását célzó kísérletek.

Azok a kísérletek, melyekkel a hidrogénvegyület előállítására törekedtem, eddigelé sikertelenek.

Több ízben megkísérlettem azt híg savakkal (sósav, kénsav) leválasztani, de eredmény nélkül. Ha a nátriumvegyület híg vizes oldatát äquivalens vagy fölösleges híg sósavval stb. kevertem, az oldatban hidegen 1—2 perczig semmi változás nem volt észlelhető, de állás közben gyenge pezsgéssel nitrogénmonoxid tartalmú gáz fejlődött és az oldat fokozatosan megkékült. E kék szín napokig is állandó, csak lassan halványodik, sőt pár perczig tartó forralásra is csak lassacskán sápad el, miközben az oldatból nitrogénmonoxid, nitrogénoxidul és nitrogén távozik el. Töményebb oldattal, vagy erősebb savval dolgozva, a bomlás sokkal gyorsabb; úgy hogy esetleg a kék szineződés nem is mutatkozik. A vízben nem oldható és fentebb leírt egyéb vegyületek egészen hasonlóan viselkednek.

A nátriumvegyületet sósavgázzal is igyekeztem cserebomlásra birni. A cserebomlás meg is történt, de

a hidrogénvegyület — úgy látszik — annyira bomlékony, hogy megkapni eddigelé nem sikerült. A porrá tört nátriumsóra száraz sósavgáz oly hevesen hat, hogy egy fél — egy percz alatt explózió áll be és chlórnátrium marad vissza. Ha a nátriumvegyületet e közben vízzel hűtjük, explózió nem áll be, bár a só ez esetben is elbomlik; a hidrogénvegyületet itt sem kaptam meg. Ätherrel leöntött nátriumsó a sósavgázzal szintén azonnal elbomlik, de e közben az äther megkékül és erősen pezseg. Alkohollal sem voltam szerencsésebb.

Megkísérlettem a dolgot úgy is, hogy az ezüstvegyületet ätherrel leöntve, száraz kénhidrogént vezettem hozzá. Az ezüstsó azonnal megfeketedett, ezüstsulfid képződött és a leszűrt ätheres oldat elpárolgásakor egy ízben igen kevés kristályos maradékot kaptam, mely vízben oldva, erősen savanyú kémhatásúnak bizonyult. Vajjon ez maga a hidrogénvegyület, vagy annak valami (talán kéntartalmú) származéka vagy bomlási terméke, azt az anyag csekélyisége miatt eldönteni lehetetlen volt. Az tény, hogy ha a kénhidrogén húzamosabb ideig hatott, még nagyobb mennyiségű (pár gramm) ezüstsóból sem kaptam semmi szilárd származékot.

Ez adatok nyomán valószínűséggel mondhatni, hogy a hidrogénvegyület, ha létezik is, mindenesetre igen bomlékony. Szándékom, előállítását újból egyéb módokon is megkísérteni.

A konstitúcióra vonatkozó kísérletek.

A kémiai szerkezet megállapítására több kísérletet végeztem. E kísérletek alapján a szerkezetre mindenestre lehet némi valószínűséggel következtetni, mind a mellett annak kétségtelen megállapítása olyan kísérleti nehézségekbe ütközik, melyeket teljesen legyőzni ez ideig nem volt lehetséges. Ez esetben a feladat annyival is nehezebb, mert a molekulát ($\text{H}_2\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_5$) alkotó részben magas vegyértékű atomok száma meg lehetős nagy és a legtágabb spekulációkra alkalmat ad. Ehez járul még az a körülmény, hogy a nitrogénatomok kapcsolódása, tekintettel azoknak nagy számára, nagyon sokféle lehet; továbbá figyelembe veendő, hogy a szóban forgó vegyületek, minden valószínűség szerint, a kémiai vegyületeknek, már a képződési módnál fogva is új, eddig nem ismert csoportját képezik, úgy hogy itt analógia alapján nem boldogulhatni. Végül e vegyületeknek meglehetősen bomlékonysága és explózióra való hajlandósága is tekintetbe veendő.

A szerkezetre, a vegyület bomlási termékeiből nem ritkán következtetni lehet. Mint értekezésem elején megemlítettem, a hőmérséklet lassú emelésével el lehet érni azt, hogy a nátriumvegyület exploziv képességét elveszti. De hogy az ily módon kapott maradékot vizsgálhassuk, nem centigrammokra van szükségünk; már pedig nagyobb mennyiségű anyag ily módon való elbontására, tekintettel arra, hogy ilyenkor a legnagyobb elővigyázat mellett is alig lehet a veszedelmet

elkerülni, körülményeim között nem gondolhattam. Tény azonban, hogy a nátriumvegyület explóziójakor cian-nátrium képződik. Az ezüstvegyület lassú bomlásáról már fentebb számot adtam; itt csak azt emelem ki, miszerint a lassú bomláskor a szén összes vagy legalább túlnyomó mennyisége az ezüsstel együtt visszamarad, míg a nitrogén legnagyobb vagy elég hosszas hevítéskor talán összes mennyisége, mint nitrogén-monoxid, nitrogénoxidul és nitrogén lép a molekulából ki; a hidrogén valószínűleg vízzé lesz. A lassú bomlás termékeiből, minthogy azok mind nem ismeretesek, a konstitúcióra következtetni alig lehet; azon az alapon mégis, hogy az explóziókor cianid képződik, némi valószínűséggel mondhatni, hogy a szénatóm nitrogénnel van direkt összefüggésben.

Híg savak, mint már fentebb említettem, sajátos módon hatnak. A hatás hidegen nem momentán; csak fokozatosan áll be. — Az oldat megkékül; egyidejűleg pezsgés mutatkozik és nitrogénmonoxidot tartalmazó gáz távozik el. A kék szín csak huzamosabb forralásra sápad el, feltéve, hogy az oldat és a sav eléggé híg. Tömény savakkal a hatás igen heves, sőt kevés tömény kénsavval vagy sósavgázzal explózió áll be. A híg savakkal végbe menő hatást tanulmányozandó, a következő kísérleteket végeztem. Megmért mennyiségű kristályos nátriumvegyületet kis frakcionáló lombikba tettem, melyet csapos tölcsercsővel szereltem fel. Az elvezető csövet szintén csappal láttam el. Ez utóbbi révén a lombikot evakuáltam és a csapos cső-

vön át felesleges mennyiségű híg kénsavat vagy só-savat bocsátottam a lombikba. A hatás csakhamar megindult és ha a nátriumsó teljesen feloldódott, eleintén enyhe melegítéssel, később forralással segítettém azt elő. A kifejlődő és kiforralt gázt mérőcsőben higany fölött fogtam fel, a lombikban maradt oldatot pedig külön megvizsgáltam.

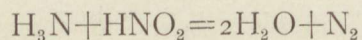
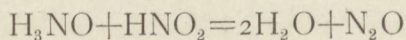
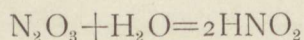
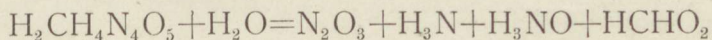
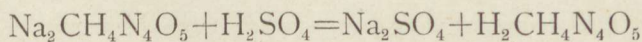
	nátriumsó súlya	a gáz szabályos térfogata
I. (kénsavval)	0.1966 gr.	44.6 c. c.
II. «	0.2010 «	46.8 «
III. «	0.2060 «	45.4 «
IV. «	0.1559 «	34.8 «
V. (sósavval)	0.2021 «	43.8 «

A felfogott gáz igen kevés nitrogénmonoxidot tartalmazott; e mellett még nitrogént, de legnagyobb része (fele) nitrogénoxidul volt. Tekintettel arra, hogy a nitrogénmonoxid a gáznak csak kevés százalékát teszi ki, mondhatni, hogy híg savak hatására főképen nitrogénoxidul és nitrogén szabadul ki.

Az oldatban hangyasavat találtam. Nevezetesen, ha a kénsavtól savanyú oldat nagyobb részét desztilláltam, savanyú desztillátumot kaptam, melyet nátronlúggal pontosan telítettem és vízfürdőn beszárítottam. A maradék kénsavval lecseppentve, a hangyasav jellemző, szúrós szagát mutatta és tömény kénsavval tiszta szénoxidot fejlesztett, vizes oldata ferrichloriddal megvörösödött. Abban a maradékban pedig, melyből a hangyasavat desztilláltam, hidroxilamint találtam; nevezetesen nátronlúggal túltelítve, az ammóniás rézoldatot

elszintelenítette, sőt abból már hidegen is vörös réz-oxidult redukált. Biztosság kedvéért a nátronlúggal túltelített oldat egy részét desztilláltam és a desztillátumban csekély hidroxilamint és ammóniát biztosan sikerült kimutatni. Egyébiránt a hidroxilamint abban a folyadékban is megtaláltam, melyet akkor kaptam, midőn az ezüstsót sósavval chlórezüstté átváltoztattam.

Mind ezeket összevéve és mérlegelve, úgy látszik, hogy az erősen hígított savak hatása abban áll, miszerint a cserebomlás útján szabaddá tett hidrogénvegyületből a nitrogén fele mint N_2O_3 kilép, mely a vízzel természetesen salétromossavvá HNO_2 változik át; innen a kék szín. Egyidejűleg a nitrogén másik fele, részben mint hidroxilamin, részben mint ammónia válik ki; ezeket a salétromossav melegítésre tovább bontja; a szén pedig hangyasavvá oxidálódik. E közben, tekintve az oldat tetemes hígítását, talán disszociáció vagy egyéb mellékes hatás folytán igen csekély mennyiségű nitrogénmonoxid is képződik; a hidroxilamin s talán az ammónia kis része pedig bontatlanul visszamarad. A hatást nagy valószínűséggel a következő egyenletekkel fejezhetni ki:



Ha ez egyenletek alapján, eltekintve a csekély mértékben képződő nitrogénmonoxidtól és bomlatlanul

maradó, szintén csekély hidroxilamintól, elfogadjuk, hogy a nitrogén fele mint oxidul, fele mint nitrogén jön ki és e számítást a fentebbi I—V. kísérletekre megejtjük, úgy találjuk, hogy a számítás a kísérlettel közel megegyez:

	nátriumsó súlya	talált gáz szab. térf.	számított térfogat
I.	0'1966 gr.	44'6 c. c.	44'4 c. c.
II.	0'2010 «	46'8 «	45'4 «
III.	0'2060 «	45'4 «	46'4 «
IV.	0'1559 «	34'8 «	35'1 «
V.	0'2021 «	43'8 «	45'5 «
5 kísérlet összes értéke		215'4 c. c.	216'8 c. c.

E kísérletekből arra lehet következtetni, hogy a nitrogénatómok a molekulában nincsenek egyenlő módon elhelyezve, hanem közülök kettő az oxigénatómokkal, a másik kettő inkább a hidrogénatómokkal áll szorosabb viszonyban; az a körülmény, hogy hangyasav keletkezik, valószínűvé teszi, hogy a szén egy atom oxigénnel direkt összefüggésben áll.

Lúgokkal vagy nem jön létre hatás, p. o. nátriumsó esetében, vagy egyszerű cserebomlás megy végbe, a mint azt az ezüstvegyületen megfigyeltem, mely nátronlúggal ezüstoxiddá és az exploziv nátriumvegyületté változott át.

A hidrogén redukáló hatását a kiválás pillanatában szintén megfigyeltem. Minthogy a savak a vegyületet az ismertetett módon elbontják, redukciót csak lúgos oldatban végeztem. Úgy találtam, hogy a nátriumsó vizes oldatából a nátriumamalgam hatására

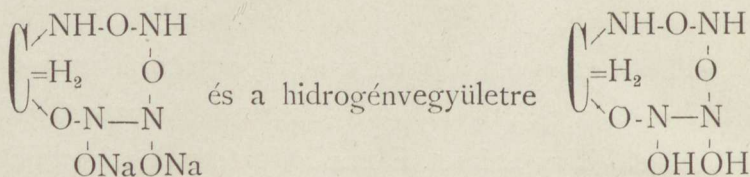
primäramin, minden valószínűség szerint methilamin keletkezik, a mi ismét oda mutat, hogy a szén részben hidrogénatómokkal, részben nitrogénnel áll közvetlen összeköttetésben.

Fölvetettem azt a kérdést is, vajjon nem lehetne-e a hidrogénatómokat halogén elemmel helyettesíteni és ha igen, hány atómot. E célból brómmal végeztem egy pár qualitativ kísérletet, de eddig minden eredmény nélkül. — Azt tapasztaltam, hogy a nátriumsó brómmal lecseppentve vagy brómgőzzel érintkezve, brómnátriummá változik át. Vizes oldatban a nátriumsó a brómmal szintén brómnátriumot ad, de egyúttal nagyobb fokú bomlás áll elő; az oldat pezsgés közben előbb kék, majd zöld és végre sárga-barna színt ölt. A porrá tört nátriumsó, chloroformban feloldott brómmal is elbomlott és ez esetben is nátriumbromid keletkezett. — Talán eredményesebb volna, az organikus származékokkal p. az áthilvegyülettel hasonló célú kísérleteket végezni.

A chemiai konstitúció megállapítását tehát semmiképen sem tekinthetem befejezettnek; oly fáradságos és sok időt kívánó munka ez, melyet a jövőben szándékozom tovább folytatni, ha erre több idővel rendelkezem.

Kitűnik azonban az eddig végzett kísérletekből is, mint már fentebb a megfelelő helyeken útaltam rá, hogy a négy atóm nitrogén szerepe a molekulában nem egyenlő, a szén pedig sok valószínűség szerint részben hidrogénhez, részben pedig nitrogénhez és

oxigénhez van kapcsolva; úgy hogy egyelőre a következő szerkezeti formulát, mint a vegyület karakterének leginkább megfelelőt elfogadhatjuk:



Feltehető, hogy savak hatására, a széntől legtávolabb lévő két atóm nitrogén a velök összefüggő három atóm oxigénnel, mint N_2O_3 kívánnak; a szénhez kapcsolt NH csoport a szomszédos nitrogénatomon kapcsolt hidrogénnel és a szenen kapcsolt egyik hidrogénnel ammoniakot alkot; a szénnel oxigén révén kapcsolt nitrogénből, a hozzá kapcsolt hidroxilból, továbbá a szomszédos nitrogénen kapcsolt hidrogénből és a vízből származó egy atóm hidrogénből hidroxilamin keletkezik; a szén pedig a vele kapcsolt oxigénnel és egyik hidrogénnel, továbbá a vízből felvett hidroxillal hangyasavat alkot.

Ebből a konstitúcióból az is könnyen megmagyarázható, hogy redukció folytán primär amin t. i. methilamin, explóziókor pedig cianid keletkezik.

A nitrogénmonoxid és nátriumäthilát közt vége menő hatás egyéb termékei.

Értekezésem elején megemlítettem, hogy a szilárd äthilát és nitrogénmonoxid egymásra hatásakor folyadékcseppek is keletkeznek. E folyadékot több ízben össze-

gyűjtve, abban az äthilalkoholra ismertem reá. Íze, szaga, gyúlékonysága mind arra vallott. A jodoform reakziót minden esetben adta. Mégis teljes bizonyosságot szerzendő, nagyobb mennyiségű szilárd äthilátból és nitrogénmonoxidból e folyadék több grammját állítottam elő és fogtam fel. Forráspontját meghatározva, azt az äthilalkoholával teljesen megegyezőnek találtam.

Az äthiláton átvezetett gázból a fölösleges nitrogénmonoxidot vasvitrioldattal elnyelve, nitrogénoxidult és kevés nitrogént kaptam, mint a hatás termékeit.

A szilárd termékben nátriumcarbonátot is találtam sőt annak mennyiségét is meghatároztam, a mint az alább le van írva.

Végül az anyalúgot, melyből az exploziv nátriumvegyületet kristályosítás útján lehetőleg leválasztottam, borszeszszel kevertem; ily módon sikerült a még benne foglalt és borszeszben oldhatatlan nátriumsót teljesen eltávolítani és a leszűrt borszeszes oldat elpárologtatása útján nátriumformiátot, mint a hatás egyik termékét kapni. E maradék ugyanis mérsékelt töménységű kénsavval leöntve, szűrös, a hangyasavra igen jellemző szagot terjesztett, tömény kénsavval pedig tiszta szénmonoxidot fejlesztett és a hangyasavnak egyéb kevésbé jellemző reakcióit mutatta.

E mellett még részben a hatáskor, de alkoholban oldott äthilát esetében főleg a leszűréskor, a felesleges äthilát oxidációja folytán csekély mennyiségben valami gyántás barna test is keletkezett, mely a vizes oldatot

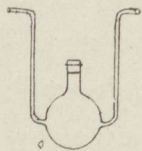
sárgára festette; valószínűen ugyanaz a test ez, mely az alkoholát oxidációjakor mindig szokott keletkezni.

A hatás termékei tehát az exploziv vegyületen kívül, hangyasav, carbonát, äthilalkohol, nitrogénoxidul és kevés nitrogén.

A hatást quantitative kifejező chemiai egyenlet megállapítása végett számos kísérletet végeztem. E kísérletek arra irányultak, hogy megállapítsam egyfelől azt, vajjon a nátriumäthilátból fölösleges nitrogénmonoxid hatására hány százalék szilárd anyag és alkohol keletkezik; másfelől, hogy a képződő nitrogénoxidul és nitrogén mennyisége egymáshoz hogy aránylik.

E célhoz képest két különböző kísérlet-sorozatot végeztem.

Az első helyen említett cél elérésére megmért mennyiségű szilárd äthilátot U alakban meghajlított és tubulált tekés csőbe téve (2. ábra) lassú áramban áthaj-



2-ik ábra.

tott, teljesen száraz nitrogénmonoxiddal átalakítottam. A hatás megszűnte vagyis a lombik lehűlése után, nitrogénmonoxid áramban víz vagy paraffin-fürdőben 100° illetve 130° -on melegítettem mindaddig, míg csak a képződő folyadék teljesen át nem desztillált. Ez utóbbi mennyiségét megtudandó, a kis lombik után egyes esetekben chlórcaesiumot, más esetekben foszforpentoxidot tartalmazó csöveket iktattam és ezek súlyszaporodásából következtettem a képződő alkohol mennyiségére. A kis lombikon kísérlet előtt és után mutatkozó súlykülönbségből a szilárd termé-

kek mennyiségét tudtam meg. Kísérleteim eredménye a következő:

nátriumáthilát mennyisége	szilárd termékek mennyisége	alkohol mennyisége	össz. term. menny.
1. 0'3933 gr. = 100%	0'4283 gr. = 108'9%	0'1710 gr. = 43'5%	152'4%
2. 0'7376 " = "	0'8108 " = 109'9 "	0'3050 " = 41'4 "	151'3 "
3. 7'4060 " = "	8'0030 " = 108'1 "	—	—
4. 1'2642 " = "	1'3624 " = 107'8 "	0'5054 " = 40'0 "	148'8 "
5. 1'0244 " = "	1'0884 " = 106'3 "	—	—
közép értékben	108'2%	41'7%	149'9%

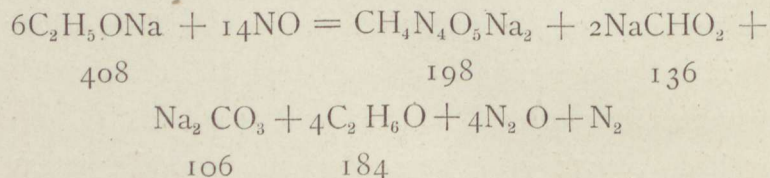
A 3. kísérletben kapott szilárd termékben a nátriumtartalmat meghatároztam; 0'2990 gr-ból 0'2378 gr. chlórnátriumot kaptam, a mi 31'32% nátriumnak felel meg. Az 5. kísérletben kapott szilárd termékben 31'20% nátriumot találtam; ez közép értékben 31'26% nátrium.

A carbonát mennyiségét megtudandó, az 5. kísérletben kapott szilárd terméket vízben 100 c. c.-re feloldottam. 10—10 c. c.-t tíz annyi vízzel meghígítva 0'1 szabályos sósavval forrón titráltam; indikátorul egyszer, érzékeny lakmuszt, másszor, phenolphtaleint használtam; a szénsav elűzése végett a folyadékot 5 perczig forraltam. Lakmusszal elhasználtam 6'6 c. c. sósavat, phenolphtaleinnel 6'5 c. c.-t; közép értékben 6'55 c. c.-t. Az összes szilárd termékre (1'0884 gr.) tehát 65'5 c. c.-t. Előbbi kísérleteimből tudtam, hogy maga a nitrogéntartalmú vegyület is gyengén alkalikus, vízzel forralva pedig még inkább az lesz. Mint az alább következő egyenletből kitűnik, 1'0884 gr. szilárd termékben 0'4971 gr. exploziv nátriumsó képződik; ennek tizedrésze 0'0497 gr. foglaltatik tehát a carbonát titrálására használt 10 c. c. oldatban. Lemértem tehát a 0'0497 gr. tiszta exploziv nátriumsót és 110 c. c. víz.

ben feloldva, öt perczig tartó forralás közben szintén 0.1 szabályos sósavval titráltam; elfogyasztottam 1.5 c. c-t. Ennek tízszeres mennyisége tehát levonandó a fön-
tebb elhasznált 65.5 c. c.-ból és a különbség vagyis 50.5 c. c. esik csak a carbonátra. A carbonát mennyi-
sége e szerint 1.0884 gr. szilárd termékben 50.5.
 $0.0053 = 0.26765$ gr. Na_2CO_3 . Ez 1.0244 gr. äthilát-
ból keletkezett. 106 s. r. vagyis egy molekula nátrium-
carbonát e szerint 406 s. r. äthilátból vagyis 6 mole-
kulából keletkezett; mert $0.26765 : 1.0244 = 106 : x$;
 $x = 406$ s. r. Ez osztva az äthilát molekulasúlyáva
68-al, $\frac{406}{68} = 6$ molekula äthilát adódik ki.

Végül, hogy a képződő nitrogénoxidul és nitrogén
viszonyos mennyiségét is megtudjam, az äthiláton áthaj-
tott gázt higany felett felfogtam. Elsőben jeges vízzel
a nitrogénoxidult, azután ferrosulfát jeges oldatával a
változatlanul átment nitrogénoxidot elnyelettem; a mara-
dék nitrogénnek bizonyult. Több kísérletben ily módon
30 cc nitrogénoxidulra 7—8 cc nitrogént találtam,
vagyis 4 térfogat oxidulra egy térfogat nitrogént.

E kísérletek alapján a hatást a következő egyen-
lettel fejezhetjük ki:

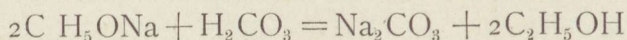
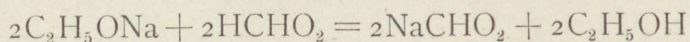
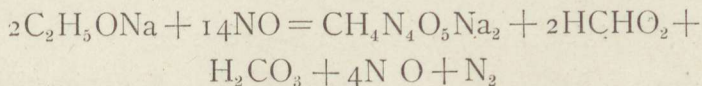


Hogy ez egyenlet helyességét ellenőrizzük, szá-
mítsuk ki a képződő szilárd termékek, úgyszintén az
alkohol mennyiségét százalékokban, továbbá az összes

szilárd termék százalékos nátriumtartalmát és e számokat a kísérlet adataival vessük egybe:

	100% äthilátból szilárd termék	100% äthilátból alkohol	100% äthilátból nátriumcarb.	aszilárdterm. nátrium
számított	107.9%	45.1%	26.0%	31.3%
talált	108.2%	41.7%	26.1%	31.26%

A nitrogénoxid és nátriumäthilát közt végbe menő hatást czélszerű két szakaszban felfogni. Valószínű, hogy két molekula äthilátban az egyik alkohols csoportból (CH_2ONa) egy molekula $\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}_5\text{Na}_2$ és a másiktól egy molekula szénsav, a methyl csoportokból pedig két molekula hangyasav keletkezik, mely utóbbiak azután négy molekula äthilátból egyszerű cserebomlás útján négy molekula alkoholt tesznek szabaddá:



E felfogás helyessége mellett bizonyít az is, hogy nátriummethyláttal hasonló hatás nem áll be, mert ennek molekulájában nincs két szénatóm.

Nem kétkem, hogy ez értekezésemben ismertetett hatás azonkívül, hogy a nitrogénmonoxid oxidáló képességét bizonyítja, a nitrogénmonoxid karakterének tanulmányozására egyébként is becses adatokat szolgáltat, a mennyiben igen érdekes és eddigelé ismeretlen nitrogéntartalmú vegyületek előállítására módot szolgáltat. E reakciót sokkal általánosabbnak tartom, mint az értekezésem tartalmából kitünik; hiszem, hogy

a reakció nemcsak a nátriumäthilátra érvényes, hanem egyéb äthilatokkal sőt más alkoholokból leszármazó alkoholátokkal is sikerül analóg hatásokat megállapítanom.

Eddigelé a káliumäthiláttal, illetőleg alkoholban oldott káliumhidroxiddal szintén igen hevesen robbanó káliumvegyületet készítettem, de ezt közelebbről még nem tanulmányoztam. Továbbá megállapítottam, hogy a methilalkohollal a reakció nem áll be, míg nátriumamiláttal igen.

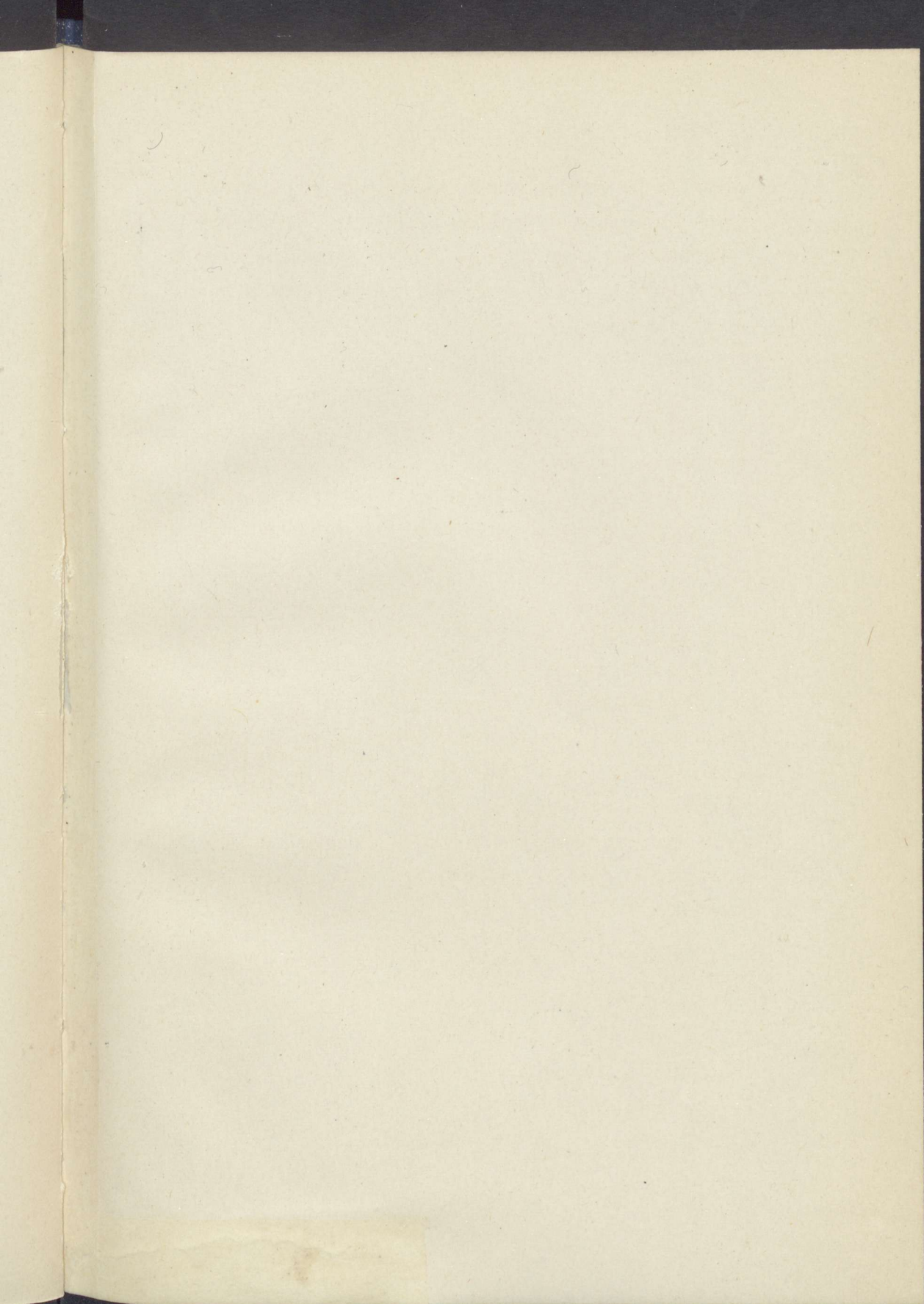
Ehez képest feladatomnak tekintem, hogy a jövőben vizsgálataimat propilalkoholra, amilalkoholra sőt egyéb alkoholokra és származékaikra kiterjesszem.

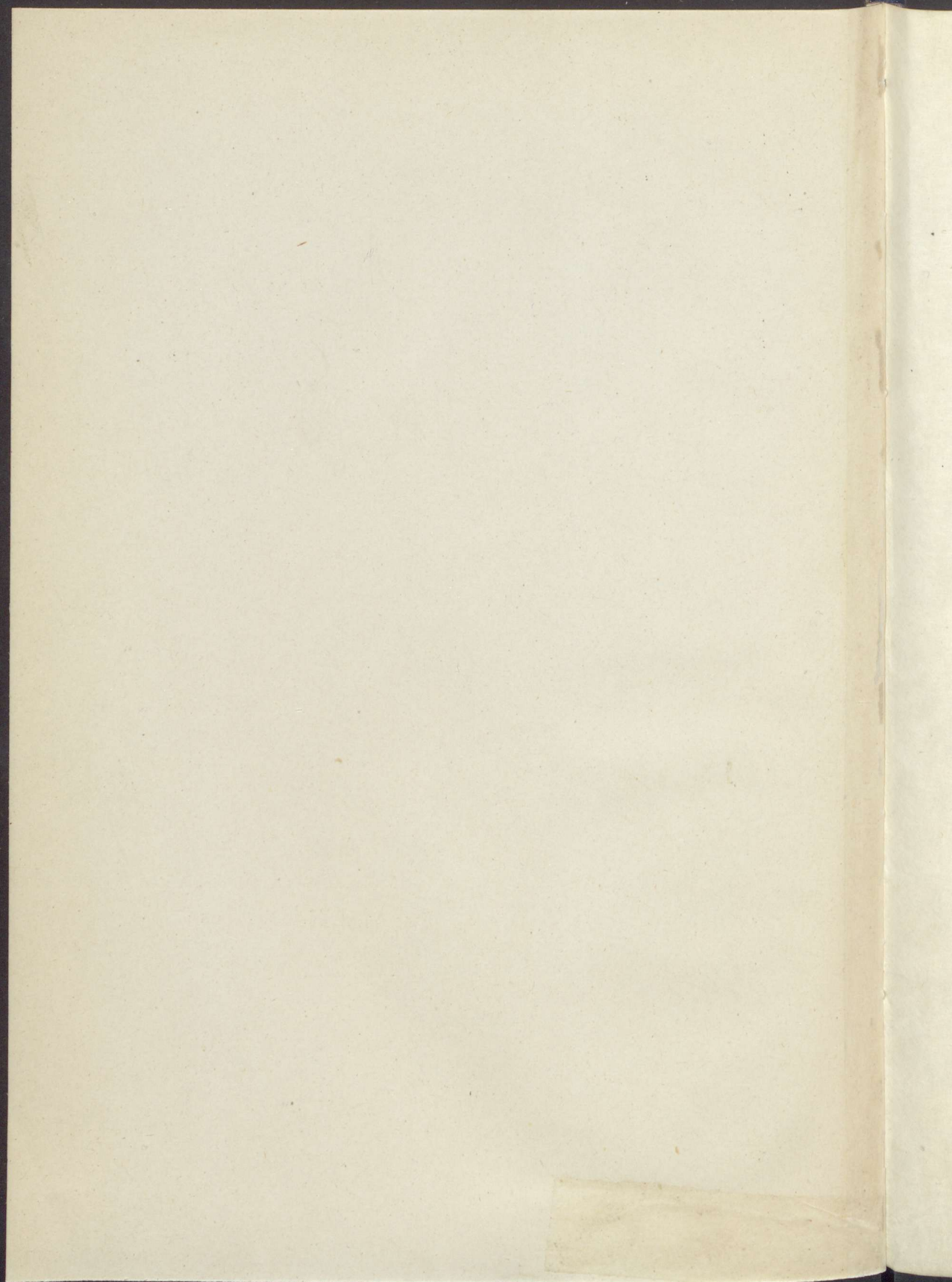
* * *

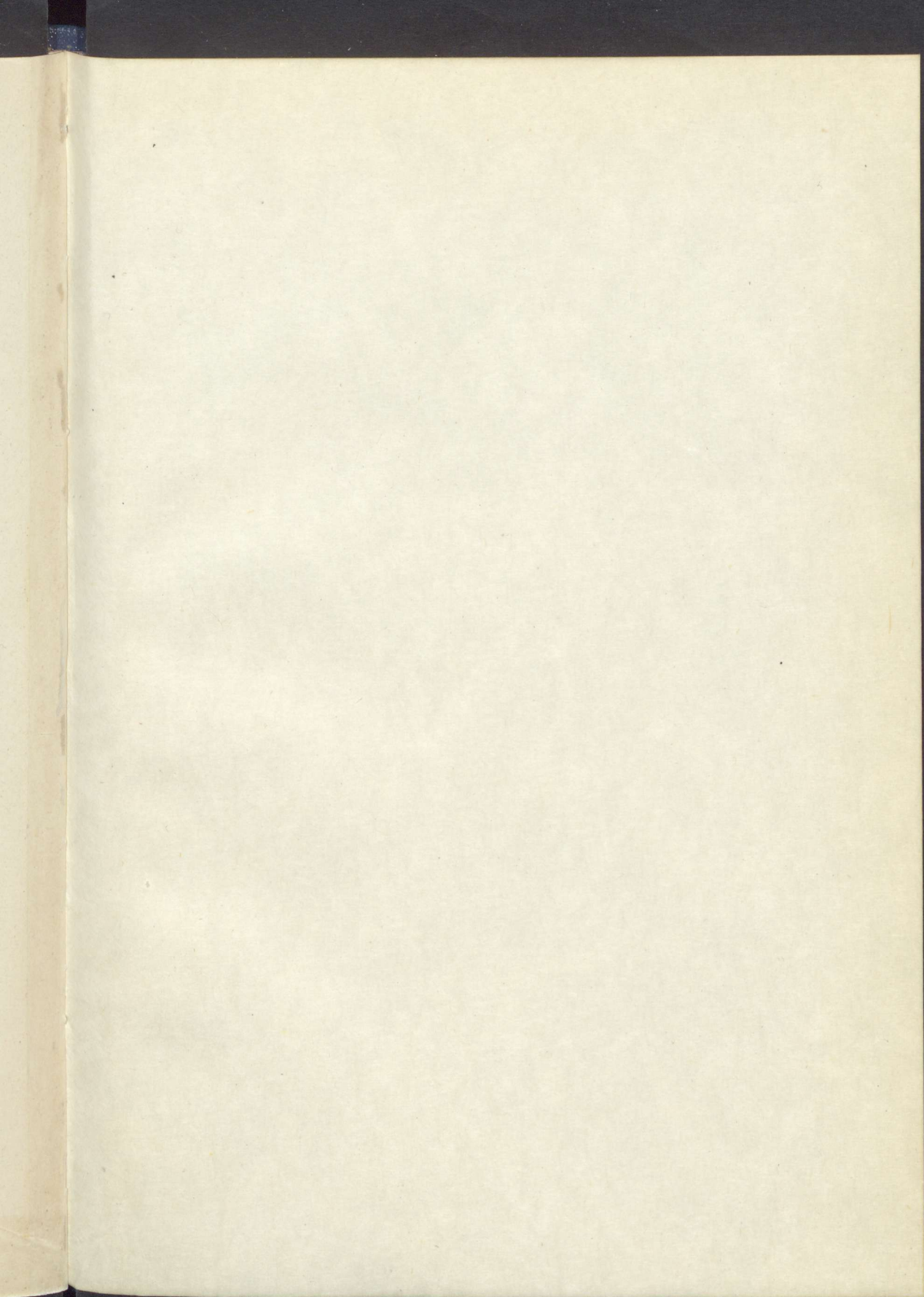
E dolgozatomat az 1890—1892-iki években a budapesti kir. m. tud. egyetem II. chemiai intézetében készítettem. Az intézet igazgatótanára, dr. Lengyel Béla úr, munkálataim iránt folyton érdeklődve, mindig szives volt buzdítani és támogatni. Engedje meg azért tisztelt tanárom és főnököm, hogy nagybecsű támogatásáért és kiváló jóindulataért hálás köszönetet mondjak.

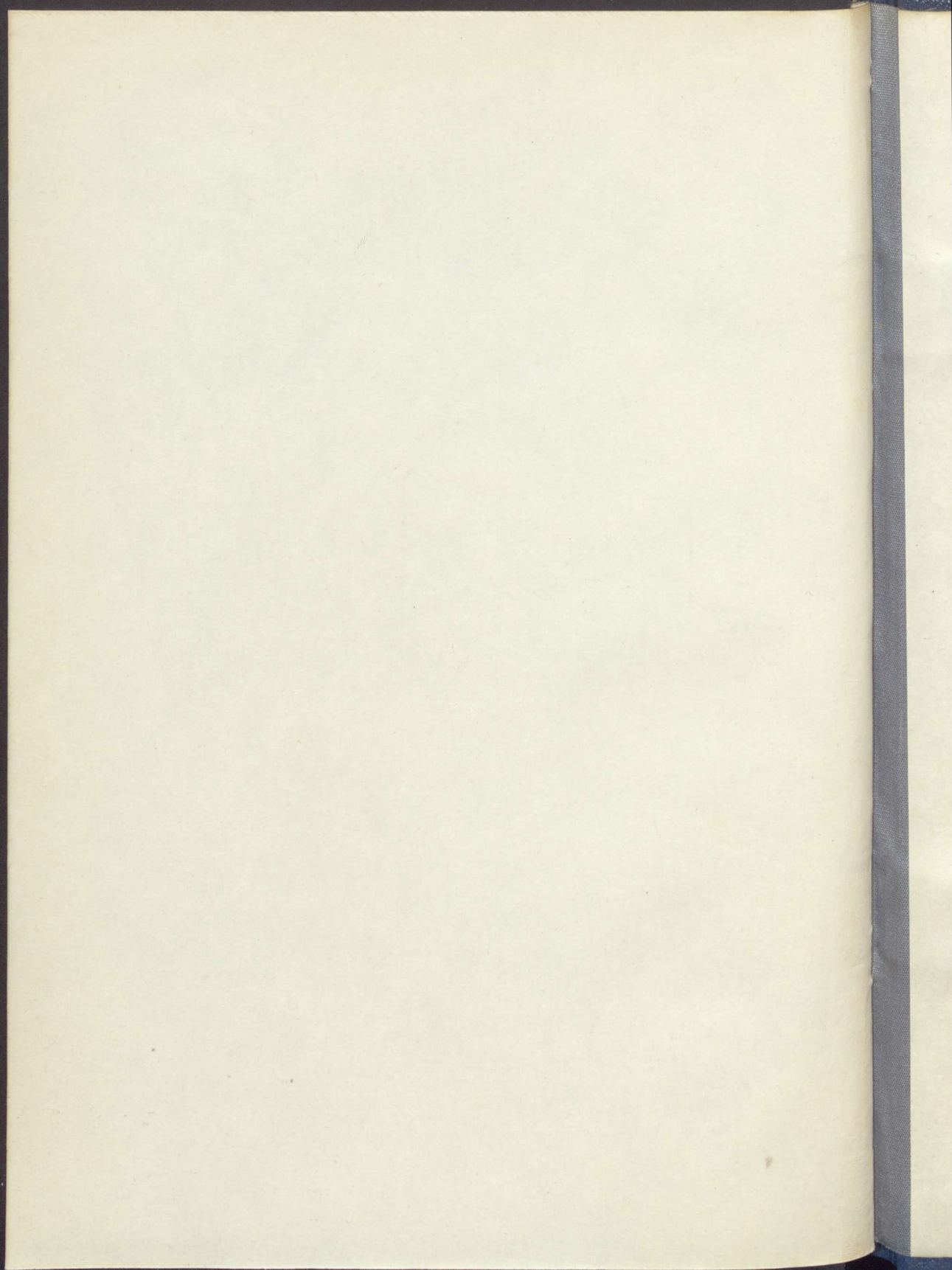
Budapest, 1892 márczius havában.











1974 OKT 02

