

11.536
K. Molotov
ROSTOVSKIIY NA DONU GOSUDARSTVENNYY UNIVERSTITET
IM. V. M. MOLOTOVA

THE STATE V. M. MOLOTOV UNIVERSITY OF ROSTOV-ON-DON

УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

Том X

ТРУДЫ ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Выпуск 4

TRANSACTIONS

OF THE STATE V. M. MOLOTOV UNIVERSITY
of Rostov-on-Don

v. X

Works of the Chemical faculty

issue 4

РОСТОВСКИЙ н-д. ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В. М. МОЛОТОВА

Т Р У Д Ы
ХИМИЧЕСКОГО ФАКУЛЬТЕТА

Выпуск 4

РОСТОВСКОЕ ОБЛАСТНОЕ КНИГОИЗДАТЕЛЬСТВО
Ростов н-д. — 1947

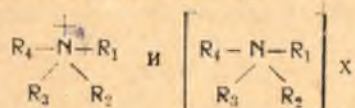
Д. Е. ДИОНИСЬЕВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ЭТИЛЕНДИАМИНА С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ АРОМАТИЧЕСКОГО РЯДА

Этилендиамин является первым членом гомологического ряда диаминов жирного ряда. Он имеет неравноценные по своей активности аминогруппы, что доказано было методом определения теплот нейтрализации обеих аминных групп. Так, Кольсон и Дарсон¹ нашли, что теплоты нейтрализации первой и последующей групп не равны, а относятся, как 12,5 : 11, а по Бертло²—как 12,4 : 10,8, и что средняя арифметическая этих теплот ниже таковой для аммиака, а именно 35,4 : 38,2. Бертло была изучена гидратация этилендиамина путем учета термодимических данных растворения в воде свободного основания и его моногидрата. Он нашел, что теплота гидратации при образовании моногидрата близко подходит к таковой аммиака (2,77 : 3,11).

Амины являются производными аммиака. Как последний, так и его производные имеют дипольный момент, а из этого следует, что азот имеет пирамидальное строение и не может лежать в одной плоскости со связанными с ним атомами³.

Если считать аммониевые соединения как соединения с пятивалентным атомом, то следует рассмотреть возможность расположения 5 атомов или групп, связанных с центральным атомом. Если же приписывать аммониевым соединениям, по Вернеру, формулу с координационным четырехвалентным атомом азота, то ионногенно связанный остаток так же, как и при всех остальных комплексных соединениях, не имеет пространственно фиксированного места, напр.:



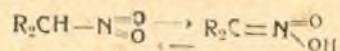
В таком случае вопрос о пространственном строении аммониевых соединений следует разрешать так же, как и для соединений четырехвалентного углерода. Так как в настоящее время нет никаких сомнений в том, что только формулировка Вернера полностью отражает свойства аммониевых соединений, то можно не касаться рассмотрения последних согласно формуле с пятивалентным атомом азота. Поэтому при аммонийных соединениях, так же, как и при соединениях углерода, мы должны разрешить вопрос между плоскосимметричным (плоскостным и пирамидальным) и пространственносимметричным, тетраэдрическим строением.

Вернер впервые предложил для аммониевых соединений тетраэдрическое строение, как и для углерода. Единственное различие состоит в том, что в соединениях четырехвалентного углерода центральный атом не заряжен, а в аммонийных соединениях атом азота является носителем положительного заряда. Положение отрицательного остатка в аммонийных соединениях можно фиксировать только при рассмотрении кристаллов этих соединений.

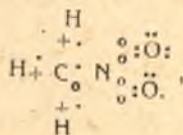
До разработки Вернером комплексных соединений проф. В. В. Курилов⁴, проводя аналогию между продуктами присоединения органических веществ, с одной стороны, и с минеральными гидратами, аммиаками и веществами, им аналогичными, с другой стороны, — пришел к выводу, что продукты присоединения подчиняются тем же законам, что и вышеперечисленные неорганические соединения. В дальнейшем Пфейфером⁵ такие соединения названы были органическими молекулярными соединениями. Амины, а в особенности диамины, легко образуют молекулярные соединения как с органическими, так и с неорганическими реагентами.

Моноамины, способные давать комплексные соединения с неорганическими солями, аналогичные по строению и свойствам комплексным солям аммиака, хорошо изучены. Диамины ароматического ряда также хорошо изучены. Диамины жирного ряда и, в частности, этилендиамина изучены слабо.

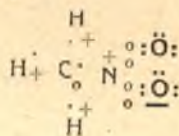
Из нитросоединений автором было изучено соединение этилендиамина с ортонитрофенолом⁶. В этом случае образуются два молекулярных соединения состава 1 : 2 и 1 : 1, окрашенные в красный цвет. По квантовой теории⁷, вещество окрашено, если его молекула находится в состоянии, из которого может перейти в другое с поглощением такого количества энергии, которое, будучи разделено на константу Планка h , дает число колебаний, соответствующее видимой части спектра. И действительно, у нитросоединений имеется переход одного состояния в другое, таутомерное превращение⁸. Известно, что нитрогруппа, как и карбонил, активирует соседнюю метиленовую группу, и получается лабильная связь C—N, рвущаяся при реакциях присоединения. Сама нитрогруппа не так способна к присоединению, как карбонил. Однако, с подвижным водородом соседнего углерода может произойти внутримолекулярная реакция с перескоком двойной связи аналогично кето-энольной таутомерии:



Такая таутомерия проявляется при солеобразовании и идет медленно. Равновесие между нитроформой и ациформой сдвинуто в сторону нитроформы: в щелочном растворе, в виде соли, ациформа является наиболее устойчивой. Двойная связь C=N доказывается присоединением брома: связь C—N, повидимому, неспособна ионизироваться в водном или спиртовом растворе. Соли образуются через ациформу, так как изомеризация идет быстрее, чем сама по себе мыслимая ионизация связи C—N. Поэтому нитросоединение называется псевдокислотой. С электронной точки зрения⁹ это значит, что ее следует изображать не как соединение с ковалентными связями, так как это противоречит октетной теории



а как соединение, которое имеет и семиполярную (полуполярную) связь между азотом и одним кислородом:



Формально такой кислород имеет на один электрон больше, чем это соответствует его заряду ядра, а азот — на один электрон меньше. Кислород будет отрицательным, а азот — положительным элементом. К этому электроотрицательному кислороду перескакивает водород от соседней метиленной группы, образуя ациформу. Итак, нитросоединение прежде, чем вступить в реакцию с этилендиамином, изомеризуется и в виде ациформы соединяется с последним, давая окрашенные соединения, при чем температура плавления продукта присоединения может быть и ниже температур плавления составных компонентов и выше, как это имело место при исследовании проф. В. В. Куриловым¹⁰ системы бета-нафтол — пикриновая кислота. Кроме того, сам бета-нафтол бесцветен, пикриновая кислота — желтого цвета, молекулярное же соединение, называемое им продуктом присоединения, окрашено в красный цвет. Степень электролитической диссоциации в водных растворах сохраняется для продукта присоединения в полной мере, как если бы присутствовала в растворе только одна пикриновая кислота, т. е. в свободном виде бета-нафтол — не электролит, а пикриновая кислота — электролит.

Представляет интерес исследование взаимодействия этилендиамина с нитросоединениями ароматического ряда, в которых, кроме нитрогруппы, имеется циклическое ядро, обладающее резонансом между разными электронными его конфигурациями. Для бензольного ядра резонансовая энергия равна 39 ккал/моль, для нафталина — 75 ккал/моль¹¹.

Экспериментальная часть

Для исследования взаимодействия этилендиамина с нитросоединениями — нитробензолом, паранитроанилином, нафталином и альфанитро-нафталином применялся прибор, состоящий из пробирки и вставленных в нее термометра и мешалки для равномерного распределения одного компонента в другом. Для избежания перегрева и переохлаждения пробирка вставлялась в стеклянную муфту. К 1 г. (1,109 мл.) этилендиамина прибавлялось все возрастающее количество второго компонента (от 0 до 100 мол.%) и отсчитывалась температура выделения первых кристаллов из расплавленной смеси при остывании. Полученные результаты изображались в виде кривых, указывающих, что при определенных процентных отношениях обоих компонентов появлялись характерные точки на химической диаграмме.

Этилендиамин — нитробензол. Исследование системы этилендиамин — нитробензол проводилось в двух направлениях:

1. Исследовалось влияние возрастающих количеств нитробензола на t -ру плавления смеси при постоянном количестве этилендиамина.
2. Исследовалось влияние возрастающих количеств этилендиамина на t -ру плавления смеси при постоянном количестве нитробензола.

Для этого в первом случае к 1 ч. этилендиамина прибавлялось микропипеткой рассчитанное количество нитробензола, во втором — к 1 ч. нитробензола прибавлялось возрастающее количество этилендиамина. Применялись химически чистые этилендиамин — кальбаумский препарат с t -рой плавления 8,5°, t -рой кип. 116,5°C и $d_{15} = 0,902$ и нитробензол — светложелтая жидкость с сильным запахом горького миндаля. Его t -ра плавл. 8,7°, t -ра кип. 210,85°C и $d_{20} = 1,2033$.

Результаты исследования приведены в табл. 1.

Этилендиамин и нитробензол взаимно влияют друг на друга, и в точке M (рис. 1) образуют молекулярное соединение в отношении этилендиамина к нитробензолу, как 1 : 1, с температурой плавления ниже, чем они сами плавятся. Согласно теории физико-химического ана-

лиза, точки E_1 и E_2 — эвтектические точки образования легкоплавких смесей. Точка M , соответствующая температуре плавления молекулярного соединения при -5°C , максимальная, дистектическая, которая имеет только одну касательную и соответствует молекулярному соединению этилендиамина с нитробензолом состава: $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot C_6H_5NO_2$, окрашенного в темнооранжевый цвет.

Табл. 1.

№ п.п.	$C_6H_5NO_2$ мол. %	$C_2H_4(NH_2)_2$ мол. %	Т-ра выделения первых кристаллов	Цвет раствора
1	0	100	8,5	бесцветн.
2	10	90	0	соломенно-желт.
3	20	80	-5	светлокорицн.
4	25	75	-6	янтарн.
5	33	67	-8,5	корицн.
6	40	60	-5,5	оранжев.
7	50	50	-5	темнооранж.
8	60	40	-6,6	оранжев.
9	67	33	-5	оранжев.
10	75	25	-2	кирп.-красн.
11	80	20	0	
12	90	10	6	корицн.
13	100	0	8,7	корицн.

В точке M замечается самая яркая окраска, остальные точки в окраске являются переходными. В этих точках реакция между компонентами до конца не доходит, но образуется равновесие между образовавшимся сложным соединением и компонентами (ME_1 и ME_2). Над AE_1 и ME_2 находится жидкий раствор этилендиамина и нитробензола. По линии AE_1 выпадают кристаллы этилендиамина, в точке E_1 — кристаллы смеси этилендиамина и сложного соединения, при чем получают очень мелкие кристаллы, так как один компонент мешает выкристаллизовываться другому. В точке M — молекулярное соединение этилендиамина и нитробензола с определенной температурой кристаллизации (-5°C), как если бы это было чистое вещество. Линия E_2ME_1 соответствует выкристаллизовыванию этого вещества в зависимости от прибавок этилендиамина (ME_1) и нитробензола (ME_2).

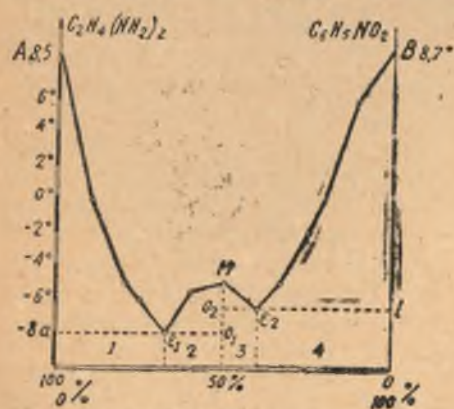


Рис. 1.

В треугольнике AaE_1 находится гетерогенная смесь жидкого сплава этилендиамина и нитробензола и кристаллы этилендиамина. В треугольнике E_1MO_1 — жидкая смесь этилендиамина, молекулярного соединения и кристаллы последнего. В треугольнике E_2MO_2 — жидкая смесь нитробензола, молекулярного соединения и кристаллы последнего. В треугольнике BbE_2 находится смесь жидкой фазы этилендиамина с нитробензолом и кристаллы нитробензола. Ниже линии aE_1oE_2b солидуса сплавы этилендиамина и нитробензола находятся в твердом состоянии. В 1-м прямо-

угольнике — кристаллы этилендиамина и эвтектической смеси этилендиамина с соединением этилендиамин — нитробензол. Во 2-м прямоугольнике — кристаллы молекулярного соединения и эвтектики E_1 ; в 3-м — те же кристаллы молекулярного соединения и эвтектики E_2 ; в 4-м — кристаллы нитробензола с эвтектикой E_2 . Точки E_1 , E_2 , M обладают, согласно правилу фаз, нулевой степенью свободы, т. е. они инварианты (ни одного фактора химического равновесия нельзя менять, не изменяя самого равновесия). В точке M состав твердой и жидкой фаз одинаков.

Таким образом, диаграмма плавкости показывает, что этилендиамин с нитробензолом образует молекулярное соединение между компонентами состава $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot C_6H_5NO_2$.

Этилендиамин — паранитроанилин. Паранитроанилин был очищен перекристаллизацией из горячей воды и высушен в сушильном шкафу при 105°C . Он имеет т-ру плавл. 147°C и $d_{20} = 1,424$ и представляет собой светлокорицневые игольчатые кристаллы. При добавлении навесок паранитроанилина к этилендиамину замечается, во-первых, моментальное окрашивание смеси в красный цвет, в отличие от системы этилендиамин — нитробензол, где усиление окраски до оранжевого цвета происходит постепенно, а, во-вторых, обнаруживается понижение т-ры кристаллизации этилендиамина при увеличении концентрации паранитроанилина до эвтектики E_1 (-5°C), затем повышение т-ры кристаллизации до максимальной точки M (107°C) с содержанием этилендиамина 33,3 мол. % и паранитроанилина с 66,7 мол. %, далее вновь падение т-ры кристаллизации до эвтектики E_2 (98°C).

При дальнейшем увеличении концентрации паранитроанилина происходит повышение т-ры кристаллизации до т-ры плавления чистого паранитроанилина. Результаты исследования представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Табл. 2.

№ п.п.	$pC_6H_4NH_2NO_2$ мол. %	$C_2H_4(NH_2)_2$ мол. %	Т-ра выделения первых кристаллов	Цвет раствора
1	0	100	8,5	бесцветн.
2	10	90	5	красн.
3	20	80	0	.
4	25	75	-3	.
5	33,3	66,7	-4	темнокрасн.
6	40	60	-5	.
7	50	50	80	.
8	60	40	96	.
9	66,7	33,3	107	яркокрасн.
10	75	25	98	.
11	80	20	104	.
12	90	10	132	.
13	100	0	147	желт.

Из рис. 2 видно, что в точке M образуется молекулярное соединение этилендиамина с паранитроанилином состава $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2pC_6H_4NH_2NO_2$ в отношении этилендиамина к паранитроанилину, как 1 : 2, с т-рой плавл. 107°C . Прибавление к этому соединению того или другого компонента соответственно понижает температуру его плавления. Образовавшееся соединение имеет то свойство, что т-ра его плавления лежит ниже т-ры плавления паранитроанилина и выше т-ры плавления этилендиамина. Точки E_1 и E_2 на рис. 2 — эвтектические точки лег-

Табл. 3.

№ п-п.	$C_{10}H_8$ мол. %	$C_2H_4(NH_2)_2$ мол. %	Т-ра выделе- ния первых криста- лов	Т-ра эвтек- тики
1	0	100	8,5	
2	4	96	7,5	7,5
3	7,3	92,7	18	
4	11	89	28	
5	14,5	85,5	36	
6	17,8	82,2	40	
7	25	75	47	
8	31,2	69,8	53	
9	33,3	66,6	54	
10	41	59	57	
11	43,6	56,3	60	
12	47,7	52,3	62	
13	50	50	63	
14	52,3	47,7	64	
15	55,6	44,4	65	65
16	58,5	41,5	67	
17	66,7	33,3	70	
18	75	25	65	
19	82	18	75	
20	85	15	76	
21	90	10	77,5	
22	95	5	78	
23	98	2	79,5	
24	100	0	80,1	

обих компонентов. По линии AE_1 выкристаллизуется этилендиамин, по линии E_1ME_2 —молекулярное соединение этилендиамина с нафталином, по линии E_2M выкристаллизуется нафталин из жидкой смеси.

В эвтектической точке E_1 одновременно выпадают кристаллы этилендиамина и молекулярного соединения (кристаллы мелкие, так как оба компонента мешают друг другу полностью выкристаллизовываться). В эвтектической точке E_2 выпадают кристаллы нафталина и молекулярного соединения. Таким образом, углеводород—нафталин образует с этилендиамином молекулярное соединение состава $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2C_{10}H_8$.

Этилендиамин—альфанитронафталин. Альфанитронафталин получен прямым нитрованием нафталина. Его т-ра пл. $61^\circ C$. Если система этилендиамин—нафталин при кристаллизации дает белые кристаллы, то нитронафталин при прибавлении к нему даже минимальных количеств этилендиамина моментально окрашивается в темнокрасный цвет, и окраска усиливается при приближении к 50% мол. содержанию смеси обоих компонентов. Появление окраски можно объяснить изомеризацией нитросоединений, о чем указывалось выше. Кристаллы в данной системе выпадают мелкие и чуть светлеют пред тем, как выпасть.

Результаты исследования данной системы представлены в табл. 4 и на рис. 4.

Из полученных данных видно, что в этой системе имеются две эвтектики: E_1 , при $6^\circ C$ и содержании 96 мол.% этилендиамина и 4 мол.% альфанитронафталина, и E_2 при $30^\circ C$ и содержании 44,4 мол.% этилендиамина и 55,6 мол.% альфанитронафталина. Макс. М образуется при содержании по 50 мол.% этилендиамина и альфанитронафталина, и в

коплавких смесей. В точке E_1 происходит выделение кристаллов этилендиамина и молекулярного соединения, образованного в точке М; в точке E_2 —выделение одновременно кристаллов паранитроанилина и молекулярного соединения. Над линией ликвидуса AE_1ME_2B находится жидкая смесь этилендиамина и паранитроанилина. По линии AE_1 выкристаллизовываются чистые кристаллы этилендиамина; по линии E_1ME_2 —кристаллы молекулярного соединения; по линии E_2B —кристаллы паранитроанилина.

В треугольнике AaE_1 имеется гетерогенная смесь кристаллов этилендиамина и жидкого расплава смеси обоих компонентов. В треугольнике E_1MO_1 —жидкая смесь обоих компонентов и кристаллы молекулярного соединения. В треугольнике MO_2E_2 —жидкая смесь и кристаллы паранитроанилина. Ниже

линии солидуса $aE_1O_1O_2E_2B$ находится только твердая фаза. В 1-м треугольнике—кристаллы этилендиамина и эвтектики E_1 , во 2-м—кристаллы молекулярного соединения и эвтектики E_1 , в 3-м—кристаллы молекулярного соединения и эвтектики E_2 , в 4-м—кристаллы паранитроанилина и эвтектики E_2 . Таким образом диаграмма плавкости системы этилендиамин—паранитроанилин указывает на образование молекулярного соединения состава $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2pC_6H_4NH_2NO_2$.

Этилендиамин—нафталин. Очистка нафталина производилась возгонкой. Получен был нафталин, имеющий темп. плавл. $80,1^\circ C$, темп. кип.— $217,68^\circ C$ и $d_{20} 1,145$. При исследовании системы этилендиамин—нафталин получены данные, представленные в табл. 3 и на рис. 3.

Исследование системы этилендиамин—нафталин показало, что в точке М образуется молекулярное соединение состава $C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 2C_{10}H_8$ с содержанием 33,3 мол.% этилендиамина и 66,7 мол.% нафталина в отношении этилендиамина к нафталину, как 1 : 2. Т-ра плавления этого молекулярного соединения $70^\circ C$ и лежит выше т-ры плавления этилендиамина и ниже температуры плавления нафталина. При прибавлении к 1 г. этилендиамина возрастающих количеств нафталина замечено, что при содержании в смеси 4 мол.% нафталина образуется в эвтектической точке E_1 легкоплавкая смесь обоих компонентов. При дальнейшем увеличении концентрации нафталина т-ра появления первых кристаллов постепенно увеличивается до дистектической точки М, затем происходит падение т-ры кристаллизации до точки E_2 , где образуется легкоплавкая смесь нафталина и молекулярного соединения. Сам нафталин представляет собой чешуйчатые белые кристаллы, и молекулярное соединение этилендиамина с нафталином представляет белое кристаллическое вещество. На рис. 3 над линией ликвидуса AE_1ME_2B находится жидкая фаза



Рис. 2

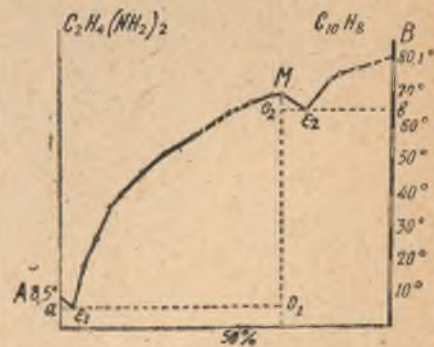


Рис. 3

Табл. 4.

№№ п.п.	$\alpha\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ мол. %	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ мол. %	Т-ра выделени- я первых кристал- лов	Цвет раствора
1	0	100	8,5	бесцветный
2	4	96	6	оранж.-красн.
3	7,6	92,4	8	.
4	11,5	88,5	10,5	красный
5	14,7	85,3	12	.
6	18	82	13	.
7	36,9	62,1	28	.
8	44,4	55,6	31	.
9	47,7	52,3	32	.
10	50	50	33	темнокрасный
11	55,6	44,4	30	.
12	63,1	36,9	32	.
13	68	32	34	красный
14	82	18	40	.
15	100	0	61	.

этой дистектической точке образуется молекулярное соединение этилендиамин с альфанитронафталином состава $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$ в отношении этилендиамина к альфанитронафталину, как 1 : 1. При прибавлении к этому соединению отдельно этилендиамина или альфанитронафта-

лина наблюдается падение т-ры плавления соответствующих смесей. Из рис. 4 видно, что выше линии ликвидуса $\text{AE}_1\text{ME}_2\text{B}$ лежит область жидких р-ров этилендиамина и альфанитронафталина. По линии AE_1 кристаллизуется этилендиамин; по линии E_1ME_2 кристаллизуется молекулярное соединение; по линии E_2B — альфанитронафталин. Ниже линии ликвидуса во всех 4-х треугольниках находится гетерогенная смесь жидкой фазы и соответствующего компонента.

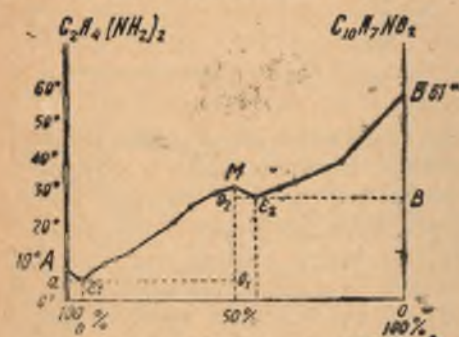
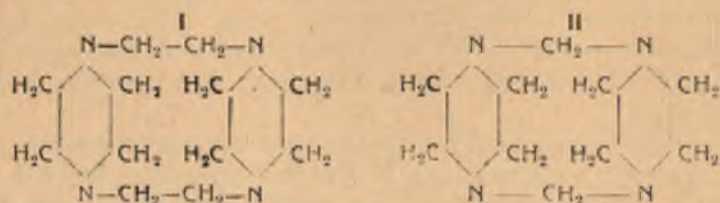


Рис. 4

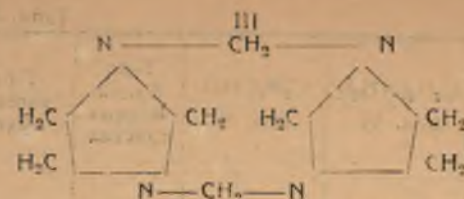
Этилендиамин—бензойный альдегид. Изучением взаимодействия водного раствора этилендиамина с формалином занимался Бишоф¹². При взбалтывании этилендиамина с формалином выпадают кристаллы, плавящиеся при т-ре 196°C. Они легко растворимы в воде, алкоголе, эфире, хлороформе и бензоле.

Бишоф дает им такие формулы строения:



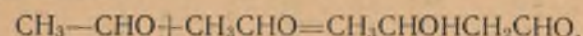
Дикетазэтилентетрамин

Пентазэтилентетрамин

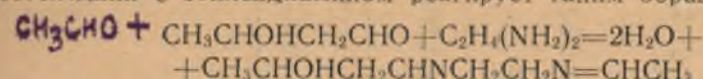


Диэтилентетрамин

Согласно исследованиям Эдмунда Колда¹³, при действии этилендиамина на ацетальдегид сначала уксусный альдегид превращается в альдоль по уравнению:

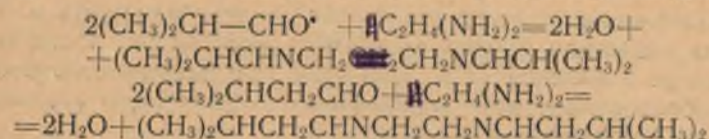


Последний с этилендиаминном реагирует таким образом:



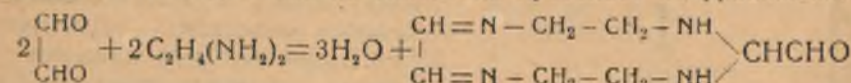
При кипячении этого соединения с водой ощущается запах кротонового альдегида и ацетальдегида.

При действии этилендиамина с изобутиловым и изовалерьяновым альдегидом из двух молекул альдегида и двух молекул этилендиамина выделяются две молекулы воды и получаются следующие соединения:



Кристаллы легко растворимы в эфире и бензоле.

Действие этилендиамина на глиоксаль протекает по уравнению:



Кристаллы плавятся при 145—146°C.

Arthur Mazon и M. Alphonse Combes^{14, 15} нашли, что при действии одной молекулы этилендиамина на две молекулы ароматического альдегида или кетона выделяется вода и получаются кристаллические соединения, легко разлагающиеся водой и кислотами на свои компоненты.

В отличие от вышеперечисленных исследований мы пользовались химически чистым безводным этилендиаминном. Бензальдегид был взят с т-рой кипения 170°C и $d_{40} = 1,0869$.

По одним литературным данным¹⁶ т-ра плавления бензальдегида — 56°C, а по другим¹⁷ — 26°C.

Изучение взаимодействия этилендиамина с бензойным альдегидом проведено было термическим методом физико-химического анализа, как указано выше. Результаты исследования приведены в табл. 5 и на рис. 5.

Как видно из данных табл. 5 и рис. 5, по мере прибавления к этилендиамину бензойного альдегида т-ра выделения первых кристаллов понижается и доходит до эвтектической точки — минус 13°C, соответствующей 83 мол. % этилендиамина и 17 мол. % бензойного альдегида. При дальнейшем прибавлении бензойного альдегида кривая выделения первых кристаллов постепенно повышается, а затем круто идет вверх.

Табл. 5.

№ п.п.	$C_2H_4(NH_2)_2$ мол. %	C_6H_5CHO мол. %	Т-ра выдел. первых кристал.	Т-ра эвтек- тики
1	100	0	8,5	
2	98	2	5	
3	95	5	1	
4	92	8	-2	
5	85	15	-11	
6	83	17	-13	-13
7	68	32	-9	
8	63	37	-8	
9	56	44	-6	
10	53	47	22	
11	50	50	77	
12	40	60	38	
13	33	67	26	
14	25	75	2	
15	20	80	-9	
16	10	90	-10	
17	7	93	-12	
18	5	95	-14	
19	2	98	-19	
20	0	100	-56	

При содержании в системе 50 мол. % этилендиамина и 50 мол. % бензойного альдегида кривая выделения кристаллов достигает максимума при т-ре плавления $77^\circ C$. При этой т-ре плавится химическое соединение, образованное из этилендиамина и бензойного альдегида в отношении этилендиамина к альдегиду, как 1:1.

Вторая ветвь кривой рис. 5 представляет менее резко падающую вниз линию. В этой половине не удалось определить эвтектическую точку, так как т-ра плавления бензойного альдегида низка ($-56^\circ C$), а эвтектика должна быть еще ниже. Точке Д на кривой рис. 5 соответствует хим. соединение, образованное из этилендиамина и бензойного альдегида в отношении 1:1. Эта точка является сингулярной, где резко пересекаются обе ветви кривой. Она указывает, что образовавшееся соединение отличается прочностью, при плавлении неспособно диссоциировать на составные компоненты.

Диаграмма данной системы состоит из нескольких полей, резко отличающихся друг от друга. Кривая A_1CDV_1 — линия ликвидуса, выше которой находится область жидких расплавов этилендиамина и

бензойного альдегида. Кривая A_1C характеризуется выделением в каждой ее точке кристаллов чистого этилендиамина, где происходит

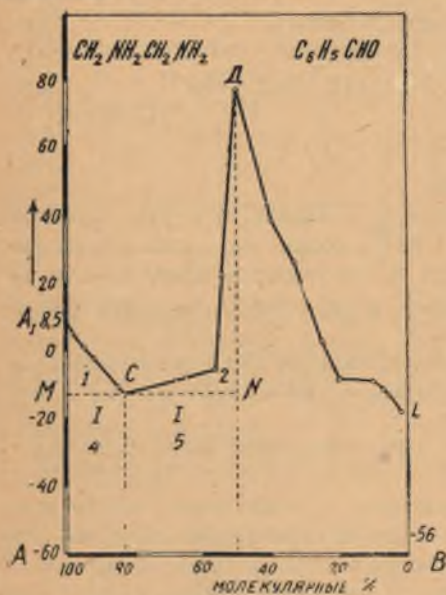


Рис. 5

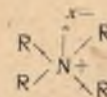
превращение однофазной системы в двухфазную (жидкий расплав и кристаллы чистого этилендиамина).

По мере увеличения содержания в системе бензойного альдегида образуется смесь плавящаяся при еще более низкой температуре, и в точке С выкристаллизовываются одновременно этилендиамин и химическое соединение и образуется эвтектика. — тонкая смесь кристаллов этилендиамина и химического соединения. Точке С соответствуют три фазы: 1) кристаллы этилендиамина, 2) кристаллы химического соединения и 3) расплав, все вместе образующие смесь — эвтектику. По кривой СД из расплава выпадают кристаллы химического соединения. В точке Д имеет место двухфазная система с фазами одного и того же состава. В данной точке система из двухкомпонентной превращается в однокомпонентную.

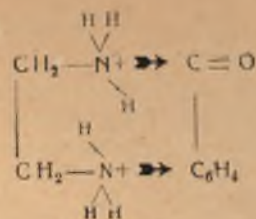
Линия MN является линией солидуса. Выше ее находятся две гетерогенных области (1 и 2). Любой точке этих гетерогенных областей, соответствуют две фазы: твердая и жидкая. В 1-й области находятся кристаллы этилендиамина и жидкий расплав из этилендиамина и химического соединения. Во 2-й области — кристаллы химического соединения и тот же расплав. Ниже линии MN — области 4-я и 5-я. Область 4-я представляет собой твердую фазу. Это твердый расплав, представляющий собой кристаллы чистого этилендиамина в смеси с эвтектикой 1. В области 5-й также смесь эвтектики, но с кристаллами химического соединения.

При исследовании данной системы было обнаружено, что, в зависимости от состава, система обладает разной вязкостью. Начиная с содержания 33 мол. % бензойного альдегида, вязкость резко увеличивается, и система представляет густую стекловидную массу. Кристаллы, выпадающие из такой жидкости, окрашены в желтоватый цвет. Наибольшая вязкость наблюдалась в отношении компонентов 1:1, когда происходит образование химического соединения. Образование данного соединения 1:1 объясняется наличием в молекуле альдегида радикала C_6H_5 , заряженного отрицательно, и карбонильной группы — СНО, у которой отрицательный заряд выражен много слабее. Эти части молекулы альдегида притягиваются электроположительными аминогруппами этилендиамина.

Квантово-механический расчет показывает¹⁸, что в молекуле более устойчивы состояния, где возможно большее число уровней внешнего слоя, занятого одиночными электронами. Энергия, затрачиваемая при таком переходе электронов на более высокие уровни, заимствуется от энергии, освобождающейся при образовании связей. Типичная высшая валентность азота — 3. Атом азота может отдать партнеру электрон и превратиться в ион N^- с одной ионной валентностью. Но при этом у него остается лишь 4 валентных электрона, и он получает ту же оболочку, что и нейтральный атом углерода. Подобно последнему, он тогда становится четырехвалентным; в итоге ион N^+ получает одну ионную и 4 ковалентных валентностей. Тетрааммониевые соли имеют строение:



где стрелкой обозначена ионная связь. Сообразно с этим строение химического соединения бензальдегида с этилендиамином может быть выражено так:



Этилендиамин—ацетофенон. Ацетофенон, называемый иначе метилфенилкетон, принадлежит к ряду жирноароматических кетонов и встречается в каменноугольной смоле. Он плавится при 20,5°C, кипит при 201,5°C (при 746 мм.) и $d_{20} = 1,03$. Обладает довольно сильным приятным запахом и действует на организм усыпляющим образом. Раньше он применялся в медицине под именем гипнона.

Результаты исследования системы этилендиамина — ацетофенон приведены в табл. 6 и на рис. 6.

Табл. 6.

№ п.п.	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ мол. %	$\text{CH}_3\text{COC}_6\text{H}_5$ мол. %	Т-ра выдел. первых кристалл.	Т-ра эвтектики
1	100	0	8,5	
2	98	2	4	
3	96	4	3	
4	94	6	2	
5	92	8	-1	
6	90	10	-4	
7	80	20	-9	-9
8	75	25	-7	
9	67	33	50	
10	60	40	54	
11	50	50	56	
12	40	60	42	
13	33	67	-9	
14	25	75	-12	-12
15	20	80	-10	
16	10	90	-7	
17	8	92	-6	
18	6	94	-2	
19	4	96	-1	
20	2	98	-2	
21	0	100	+20,5	

Чистый этилендиамин имеет т-ру плавл. 8,5°C. Однако, уже при наличии в смеси 2% ацетофенона т-ра плавления смеси понижается. При дальнейших добавках к этилендиамину ацетофенона т-ра плавления понижается равномерно и при составе смеси 80 мол.% этилендиамина и 20 мол.% ацетофенона т-ра выделения первых кристаллов достигает -9°C. При этой т-ре плавится самая легкоплавкая смесь из этилендиамина и молекулярного соединения, образующегося при смешении 50 мол.% этилендиамина и 50 мол.% бензофенона. При прибавлении к этилендиамину свыше 20 мол.% ацетофенона т-ра плавно повышается и в точке, где имеется 33 мол.% ацетофенона, резко поднимается вверх, достигая максимума при содержании в смеси 50 мол.% этилендиамина и 50 мол.% ацетофенона. Далее по мере увеличения процента содержания в смеси ацетофенона кривая отвесно снижается до значения т-ры выде-

ления первых кристаллов—12°C при содержании в смеси 75 мол.% ацетофенона. Затем т-ра выделения первых кристаллов снова повышается и достигает 20,5°C, что соответствует 100 мол.% ацетофенона.

Кривая 6, построенная по данным молекулярного состава и т-р выделения первых кристаллов смеси, представляет собой кривую, проходящую через максимум в точке Д, которому соответствует отношение взятых компонентов в отношении 1:1. Переход постепенный, плавный, следовательно, это указывает на образование молекулярного соединения непрочного, могущего диссоциировать. Это соединение молекулярного характера, хотя т-ра плавления гораздо выше, чем у его компонентов.

Кривая имеет две эвтектические точки С и С₁, из которых в точке С, соответствующей 80 мол.% этилендиамина и 20 мол.% ацетофенона, затвердевают сразу этилендиамин, молекулярное соединение и расплав их, а в точке С₁, соответствующей 25 мол.% этилендиамина и 75 мол.% ацетофенона, — ацетофенон, молекулярное соединение и их жидкий расплав.

В этих точках имеет место присутствие трех фаз: двух твердых и одной жидкой. По кривой А₁С выделяются чистые кристаллы этилендиамина; по кривой В₁С₁ происходит выделение ацетофенона. Молекулярное соединение, состав которого определяется дистектической точкой Д, имеет т-ру плавления 56°C. При прибавлении к нему того или другого компонента данной системы т-ра плавления его плавно падает, данное молекулярное соединение начинает плавиться при более низких т-рах. По кривой В₁С₁ выделяются кристаллы чистого ацетофенона. По мере увеличения в смеси процентного содержания ацетофенона, т-ра кристаллизации его становится все выше и достигает, наконец, в точке В₁ 20,5°C, т. е. т-ры плавления чистого ацетофенона.

Диаграмма системы этилендиамин — ацетофенон имеет несколько полей, получаемых проведением линий MN и M₁N₁ параллельно оси состава через эвтектические точки С и С₁. Самое большое поле, находящееся выше кривой А₁СДС₁В₁, представляет собой жидкий расплав обоих компонентов. Здесь имеется только одна жидкая фаза. По кривой в каждой ее точке образуется двухфазная система. В областях 1, 2, 3, 4 существуют две фазы: твердая, кристаллы соответственно этилендиамина, молекулярного соединения и бензофенона и жидкая — расплав, состоящий в левой части из жидких этилендиамина и молекулярного соединения, а в правой части диаграммы — из жидких молекулярного соединения и ацетофенона.

Ниже линий MN и M₁N₁ существует твердая фаза. Область 5-я представляет твердую смесь кристаллов этилендиамина и эвтектики С. В области 6-й существует смесь кристаллов молекулярного соединения и эвтектики С. Область 7-я представляет смесь кристаллов молекулярного соединения и эвтектики С₁. В 8-й области находятся в смеси кристаллы бензофенона и эвтектики С₁. Смесь компонентов, взятых в экви-

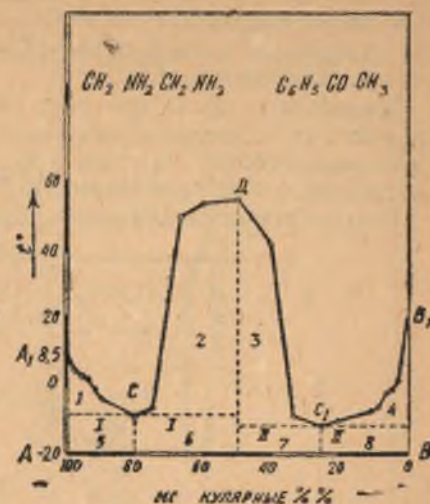
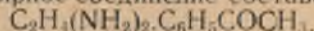


Рис. 6.

валентных количествах, образует очень стойкую эмульсию, исчезающую только при нагревании. Таким образом, система этилендиамин—ацетофенон образует молекулярное соединение состава:



Этилендиамин—бензофенон. Бензофенон $C_6H_5COC_6H_5$ существует в двух модификациях, одна из которых очень неустойчива, кристаллизуется в моноклинической системе и плавится при $27^\circ C$. Вторая модификация отличается полной устойчивостью и образует ромбические кристаллы, плавящиеся при $49^\circ C$.

Бензофенон кипит при $305,44^\circ C$, $d_{20}^{20} = 1,0869$. Бензофенон был несколько раз перекристаллизован из водного горячего раствора для получения максимально чистого вещества в виде белоснежных игольчатых кристаллов с т-рой плавления $48,5^\circ C$.

Результаты исследования представлены в табл. 7 и на рис. 7.

Табл. 7.

№ п.п.	$C_2H_4(NH_2)_2$ мол. %	$(C_6H_5)_2CO$ мол. %	Т-ра выдел. первых кристал.	Т-ра эвтектики
1	100	0	8,5	
2	96	4	4	
3	92,4	7,6	3	
4	88	12	2	
5	85,3	14,7	1	1
6	82	18	3	
7	68	32	12	
8	62,6	37,4	23	
9	55,8	44,2	33	
10	52	48	40	
11	50	50	42	
12	48	52	38	
13	44	56	33	33
14	37,5	62,5	34	
15	32	68	36	
16	18	82	40	
17	14,7	85,3	41	
18	11	89	42	
19	7,6	92,4	43	
20	4	96	46	
21	0	100	48,5	

При добавлении к этилендиамину соответственно рассчитанных количеств бензофенона т-ра выпадения первых кристаллов понижается и падает до $+1^\circ C$, а затем постепенно повышается. Т-ре в $1^\circ C$ соответствует состав системы: 85,3 мол. % этилендиамина и 14,7 мол. % бензофенона. Это—т-ра плавления самой низкоплавкой смеси, эвтектической смеси. При дальнейшем добавлении бензофенона т-ра выпадения кристаллов, достигнув максимума в $42^\circ C$, падает до 33° , что указывает на вторую эвтектическую точку, где образуется низкоплавкая смесь из бензофенона и молекулярного соединения, состав которого определяется дистектической точкой на кривой Д и соответствует 50 мол. % этилендиамина и 50 мол. % бензофенона, т. е. в отношении этилендиамин к бензофенону, как 1 : 1, с т-рой плавл. $42^\circ C$. Кривая, построенная по данным состава и т-р выделения первых кристаллов, имеет две эвтектические точки—С и C_1 , которые указывают на образование в них низкоплавких смесей. В точке С тонкая смесь кристаллов этилендиамина и молекулярного соединения с т-рой плавления $+1^\circ C$. По кривой А₁С выделяются кристаллы чистого этилендиамина, по кривой СД—кристаллы молекулярного соединения. В дистектической точке Д состав твердой и

жидкой фаз одинаков, и здесь система однокомпонентная: твердая и жидкая фазы содержат только молекулярное соединение, совершенно чистое, с т-рой плавления $42^\circ C$. По кривой С₁Д выделяются кристаллы молекулярного соединения, т-ра выделения первых кристаллов которого падает при увеличении в системе бензофенона, и в точке С₁, являющейся второй эвтектической точкой, затвердевает вся масса при $33^\circ C$.

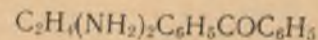
По кривой С₁В₁ выделяются из жидкого расплава кристаллы чистого бензофенона. По мере приближения к точке В₁ увеличивается содержание в системе бензофенона, и т-ра выделения первых кристаллов повышается вплоть до точки В₁, соответствующей температуре плавления чистого бензофенона. Кривая показывает, что добавление этилендиамина или бензофенона понижает т-ру плавления молекулярного соединения.

При исследовании было обнаружено, что система, содержащая 50 мол. % этилендиамина и 50 мол. % бензофенона, имеет наибольшую вязкость. Смеси с преобладающим количеством одного или другого компонента были менее вязкими. Изменения окраски раствора не наблюдалось.

На кривой 7 линии MN и M₁N₁, проведенные через эвтектические точки параллельно оси состава, выделяют целый ряд полей. Ниже этих линий существуют только твердые растворы. Области 1-я и 2-я слева и 3-я и 4-я справа гетерогенны по своей структуре. В 1-й области существуют кристаллы чистого этилендиамина и жидкий расплав, состоящий из смеси жидкого этилендиамина и молекулярного соединения; 2-я область содержит кристаллы молекулярного соединения и расплав жидких этилендиамина и молекулярного соединения. Аналогично в правой части диаграммы области 3 и 4 гетерогенны. В 3-й области находятся кристаллы молекулярного соединения и жидких расплавов, состоящих из смеси жидких бензофенона и молекулярного соединения.

В 4-й области находятся кристаллы чистого бензофенона и тот же расплав. Области твердых фаз различны по составу. Так, область 5-я представляет собой смесь кристаллов этилендиамина и эвтектики С. Область 6-я—смесь кристаллов молекулярного соединения с эвтектикой С. Область 7-я состоит из смеси кристаллов молекулярного соединения и эвтектики С₁. В 8-й области в смеси находятся кристаллы бензофенона с эвтектикой С₁.

Таким образом на основании изучения системы этилендиамин—бензофенон приходим к заключению, что этилендиамин с бензофеноном образует молекулярное соединение состава:



В выполнении данной работы принимали участие Е. П. Пивоварова и М. Ковалева.

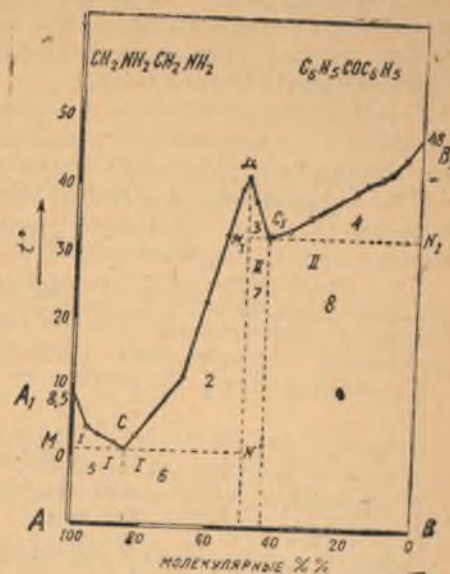


Рис. 7

Выводы

1. Произведенные методом термического анализа исследования взаимодействия этилендиамина с ароматическими нитросоединениями показали, что этилендиамин с нитробензолом дает молекулярное соединение в отношении этилендиамина к нитробензолу, как 1 : 1.

2. Этилендиамин с паранитроанилином дает молекулярное соединение в отношении этилендиамина к паранитроанилину, как 1 : 2. Очевидно, аминная группа уменьшает реакционную способность этого соединения по отношению к этилендиамину.

3. Как с анилином, так и с паранитроанилином этилендиамин дает молекулярное соединение в отношении этилендиамина к данным реагентам, как 1 : 1.

4. С бензойным альдегидом этилендиамин дает прочное химическое соединение, на что указывает характер кривой, имеющей ярко выраженный максимум.

5. С бензофеноном и ацетофеноном этилендиамин дает молекулярное соединение в отношении этилендиамина к кетону, как 1 : 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kolson et Darson, «Comptes rendus» 118, 250 (1894).
2. Berthelot, «Comptes rendus» 129, 323, (1899).
3. Гольдшмидт С., Стереохимия, стр. 13, 128 (1940).
4. Проф. Курилов В. В., Классификация продуктов присоединения по принципу интенсивности, ЖРФХ Об-ва т. 44 (1912).
5. P. Pfeiffer, Organische Molekylverbindungen, 2 Auf. (1927).
6. Дионисьев Д. Е., Система: этилендиамин — ортонитрофенол, «Изв. СКГУ» т. 1, 1931.
7. Шорыгин, Успехи органической химии, 100, 1928.
8. Хюккель, Теоретич. основы орган. химии 1934, 217, т. II
9. Хюккель, Теоретич. основы орган. химии 1934, 33—38.
10. Проф. В. В. Курилов, Записки Им. Академии Наук, VIII сер. т. 8, № 4, 1889.
11. Л. Паулинг, Резонанс и строение молекул. «Успехи химии», т. 7, стр. 1308, 1938.
12. C. A. Bischoff, Berichte 31, 3254 (1899).
13. E. Kolda, Monatshefte für Chemie 19, 609—625 (1899).
14. A. Mazon, Berichte 20, 267 (1888).
15. M. A. Combes, «Comptes rendus» 1, 1252 (1889).
16. Landolt-Bernstein, Phys-Chem. Tab., 367, 4-e Auf.
17. «Спутник химика».
18. А. И. Бродский, Физическая химия, ч. I. 1944.

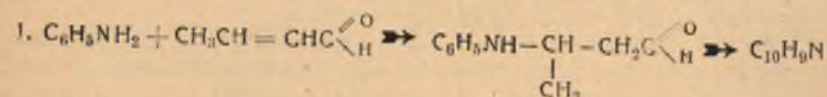
Б. И. АРДАШЕВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЛЬФА-БЕТА НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

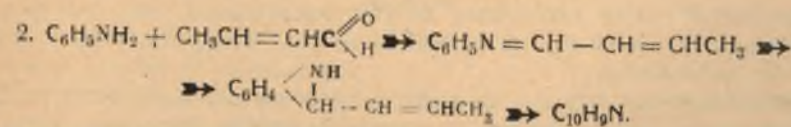
О механизме реакции Дебнера-Миллера

Развитие химии хинолина и его производных за последние годы было вызвано, с одной стороны, работами по синтезу алкалоидов, содержащих хинолиновое ядро, а с другой стороны, практическим значением производных хинолина, применяющихся в красочной, фармацевтической, фотопромышленности и др.

Между тем, механизм реакций Скраупа и Дебнер-Миллера, которые, главным образом, пользуются для получения хинолина и его производных, неясен. Существуют две основных схемы для объяснения механизма реакции Дебнер-Миллера; по первой схеме, например, для образования хинальдина считают, что в качестве промежуточного продукта возникает бетафениламиноацетальдегид, который циклизуется в хинальдин¹.



По второму варианту полагают, что в качестве промежуточного продукта образуется кротонилден-анилин, который, согласно предположению Миллера, образует сначала четырехчленный азот, содержащий цикл, а затем изомеризуется в хинальдин².



Более вероятное получение из кротонилден-анилина лепидина, т. е. 4-метилхинолина, а не хинальдина, т. е. 2-метилхинолина, заставляет многих исследователей отказаться от этого варианта³.

Аналогично рассматривается механизм реакции Скраупа, т. е. по существу, взаимодействие анилина с акролеином⁴.

Таким образом, синтез кротонилден-анилина и получение из него в условиях реакции Дебнера-Миллера хинальдина в значительной мере способствовало бы выяснению механизма реакций Дебнера-Миллера и Скраупа.

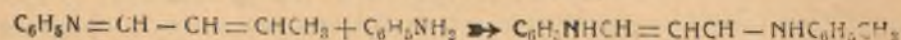
Реакция анилина с кротоновым альдегидом, кроме того, представляет интерес для изучения механизма образования анилино-кротоновых смол, применяющихся для изготовления лаков, в качестве ускорителей при вулканизации каучука и для предохранения каучука от разрушения, что отражено, главным образом, в ряде патентов⁵. Получение ин-

дидуального продукта из анилина и кротонового альдегида представляет несомненный интерес для стабилизации каучука, так как он может служить основой для стандарта.

В то время, как реакция анилина с другими ненасыщенными альдегидами, например с цитралем⁶, коричным⁷ и фурилакroleином⁸ проходит гладко с образованием кристаллических анилов, акролен является исключением^{9,4}, а индивидуального вещества с кротоновым альдегидом до сих пор получить не удалось. Таким образом, нельзя было заранее предвидеть, как проходит реакция между анилином и ближайшим гомологом акролена.

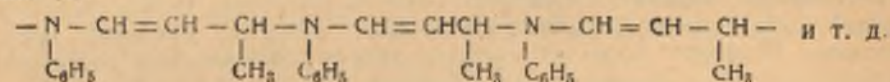
Нами установлено, что кротоновый альдегид при 0° реагирует с анилином, давая кристаллическое основание, соответствующее формуле $C_6H_5N=CHCH=CHCH_3$. При перегонке с соляной кислотой кротонилиден-анилин переходит в хинальдин. Таким образом, этим синтезом мы подтверждаем возможность протекания реакции Дебнер-Миллера по второму из упомянутых вначале вариантов, одновременно подвергая большому сомнению первый вариант, так как мало вероятно, чтобы такая активная группа, как альдегидная, не принимала участия в реакции.

Мы считаем вероятным параллельное образование оснований Эйбнера и Экштейна по реакции (присоединение 1, 4):



обращающих при разложении хинальдин и анилин с выделением водорода. Образование таких оснований в процессе получения хинальдина из ацетиленов доказано¹⁰. Соединение подобной структуры, представляющее кристаллическое вещество с т-рой пл. 145°С, было нами получено при реакции акролена с дифениламином¹¹.

В отношении строения кротонилиден-анилиновых смол, по видимому, следует предположить полимеризацию кротонилиден-анилина в положении 1, 4 по типу цепных реакций, подобно смолам из аллилиден-анилина (4):



Проведенные нами отдельные опыты показывают, что при реакции с другими первичными ароматическими аминами кротоновый альдегид ведет себя аналогично.

Кротонилиден-анилин и его аналоги при каталитических превращениях образуют различные алкил- и арилзамещенные хинолины с радикалами в альфа- и гамма-положениях. Эти превращения в настоящее время нами изучаются и по мере накопления материала будут опубликованы.

Экспериментальная часть

(Выполнена в лаборатории органической химии Новочеркасского индустриального института, совместно со студ. М. М. Курбатовым).

Синтез кротонилиден-анилина

Кротоновый альдегид был получен по прописи Гриньяра и Рифа¹². Т-ра кип. 102—104°С.

В эрленмейеровскую колбу, емкостью 250 мл., помещалось 7,4 г. свежеперегнанного кротонового альдегида, который охлаждался в бане

со снегом до 0°С, затем по каплям добавлялось 9,8 г. свежеперегнанного анилина. Вначале образуется мутная, малоподвижная жидкость, превращающаяся в густую клейкую массу после трехчасового стояния в бане со снегом. При взбалтывании с небольшим количеством эфира па-стообразная масса превращалась в белый мелкокристаллический осадок, выход которого, после отфильтрования, промывки эфиром и сушки, составлял 7,5 г., т. е. 49,74% от теоретического.

Т-ра пл. 102—104°С. Эфир должен быть отфильтрован достаточно быстро, так как при стоянии часть продукта осмолится. Кротонилиден-анилин нерастворим в воде, плохо растворим в спирте, растворяется при нагревании. Из эфира кристаллизуется в виде белых игл с т-рой пл. 105°С. Кристаллизуется также из спирта и петролейного эфира. Растворяется в разбавленной соляной кислоте и выпадает при подщелачивании едким натром.

С несколькими каплями соляной кислоты ($d=1,19$) при перегонке образуется хинальдин, идентифицированный в виде пикрата.

Анализ

Определение углерода и водорода

0,1304 г. веш.: 0,3954 г. CO_2 и 0,0895 г. H_2O
Найдено %: C—82,69; H—7,61
Вычислено %: C—82,90; H—7,58

Определение азота

0,1389 г. веш.: 11,5 мл. N_2 (17° и 761 мм.)
Найдено %: N—9,75
Вычислено %: N—9,66

Определение молекулярного веса по методу Раств

Навеска веш. 0,0057 г.; вес камфары 0,1161 г.; $\Delta t^{\circ}=14^{\circ}$; 13,25°
Найдено M—140,2 и 148,2
Вычислено M—145,0

Решающее значение для получения кристаллического продукта имеет чистота реактивов, особенно кротонового альдегида, так как в случае незначительных примесей образуется смола красно-коричневого цвета.

Выводы

1. Синтезирован кротонилиден-анилин и получен при перегонке его с соляной кислотой—хинальдин.
2. На основании проведенного синтеза сделан вывод о возможном механизме реакции Дебнер-Миллера и строении анилин-кротоновых смол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Beyer J. рг. (2) 33, 424. (1886).
2. Bloise et Maire. C. r. 144, 94. Bl. (4), 3, 671, (1908).
3. W. König. B. 56, 1853. (1923).
4. B. 24, 1725. 1891.
5. «Успехи химии», № 5, стр. 391, (1944).
6. Б. И. Ардашев, «ЖОХ», № 1, 1946.
7. Америк. патент 1670312 (1928) и 1676838 (1928).
8. Англ. патент 297051 (1929), 652817 (1929) и 287445.
9. Немец. пат. 372385 (1923) и 451734 (1928).
10. К. Эллис, Химия синтетических смол, стр. 1017 (1938).
11. B. 26, 2709. (1893).

7. В. 16. 1665 (1883), В. 17. 2117 (1884).
8. «Ж О Х», 10, 1954 (1940).
9. F. G. Mapp, «J. Chem. Soc.», 21, 2178 (1922).
10. «Ж О Х», 6, 253 (1936).
11. Б. И. Ардашев, «Бл. Менд. Х. О», № 2, 1945.
12. «Bl. Soc Chim.», 1907 (4) 1,114.

О. И. СЕМИХАТОВА-АРЕФЬЕВА

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОПЕРЕКИСИ БЕНЗИЛА

Большое теоретическое и практическое значение органических перекисей объясняет неослабевающий интерес исследователей к этому классу органических соединений.

Как показали многочисленные наблюдения, окисление органических соединений сопровождается образованием перекисных соединений, которые, согласно с представлениями Баха и Энглера, рассматриваются как промежуточные продукты окисления и привлекаются для объяснения механизма окислительных процессов¹.

Кроме того, рядом исследователей² было показано, что в период предпламенного окисления углеводородов образуются органические перекиси и накопление их обуславливает детонацию в двигателях внутреннего сгорания, что послужило экспериментальным подтверждением перекисной теории детонации, впервые сформулированной Каллендером³ в 1927 г. Изучая спектры поглощения газов в цилиндре двигателя внутреннего сгорания, Эгертон, Смит и Убелоде⁴ показали, что интенсивность детонации зависит не только от критической концентрации перекисей, но и от строения последних. Они показали, что возникновению детонации предшествует накопление перекисей строения ROOH.

Каллендером было отмечено, что снижение мощности двигателя при введении в топливо перекисей ацетила и бензола различно в зависимости от стабильности исследованных перекисей.

Варфоломеева, Ершов и Рудой⁵ показали влияние добавки перекиси на снижение октанового числа различных видов жидкого топлива и установили, что эффективность добавки зависит от химической структуры перекиси и от химического состава бензинов.

Имеется в литературе указание на применение органических перекисей для лечения злокачественных опухолей.

Все вышесказанное указывает, насколько важно изучить детально свойства органических перекисей и иметь возможность получить большее количество представителей этого класса соединений. К сожалению, количество перекисей типа R-O-O-R и R-O-OH очень невелико, что объясняется отсутствием общего метода их получения. Байер и Виллигер⁶ получили гидроперекись и перекись метила и этила алкилированием перекиси водорода метил- и этилсульфатом. С. Медведев⁷ по методу Байера и Виллигера получил гидроперекись пропила и изопропила из перекиси водорода и пропил- и изопропилсульфата, но тут же показал, что бутилсульфат уже не алкилирует перекиси водорода; галондопроизводные для алкилирования перекиси водорода также непригодны.

Мильтс получил гидроперекись изобутила из третичного бутилового спирта и перекиси водорода. Хох и Суземиль⁸, Коржеева и Фролова окислением кислородом воздуха получили гидроперекиси гидрированных производных нафталина: гидроперекись тетралина и гидроперекись декалина.

Принимая во внимание, что хлор в боковой цепи ароматических соединений обладает в некоторых случаях большей подвижностью, чем в соединениях жирного ряда, мы сделали попытку получить перекись бензила из перекиси водорода и хлористого бензила.

Экспериментальная часть

Опыт проводился следующим образом: в круглодонную колбу, снабженную мешалкой и хорошо охлаждаемую снегом с солью, помещали 50 мл. 50%-ного раствора КОН и 50 мл. пергидроля. К смеси по каплям добавляли хлористого бензила. По мере прибавления хлористого бензила в колбе выпадали белые крупинки. Полученное вещество отделялось и высушивалось в эксикаторе. После высушивания получилось 1,9 г. кристаллов белого цвета. Т-ра плавления 28°. Полученный продукт растворили в спирте, эфире и бензоле. При нагревании взрывает, при действии на иодистый калий выделяет иод. Восстановительными свойствами вещество не обладает, при стоянии на воздухе расплывается, образуя бесцветную жидкость, выделяющую иод из иодистого калия. Молекулярный вес получили 178,94. Активный кислород определяли титрованием тиосульфатом иода, выделившегося из иодистого калия. Активного кислорода получили 8,72%.

Выводы

Исходя из количества активного кислорода, полученный продукт имеет формулу $C_6H_5CH_2OOK$ и является калиевой солью гидроперекиси бензила. Количественное определение углерода и водорода дало следующие результаты:

Получено при анализе:	Вычислено, исходя из вышеприведенной формулы:
количество С—46,84%	количество С—46,92%
количество Н—4,09%	количество Н—3,91%

Молекулярный вес, вычисленный по формуле, 179.

Исходя из полученных данных, мы считаем, что полученное нами кристаллическое тело есть калиевая соль гидроперекиси бензила.

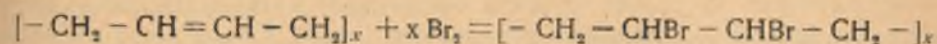
ЛИТЕРАТУРА

1. Ax, A. H. Бах — «Ж. Р. Ф. Х. О.», 29, 373 (1897).
Haber u. Willstätter — Ber. 64, 2844 (1931).
A. Rieche u. Veister — Ber. 63, 2642 (1930).
2. Рухе — «Успехи химии» VI, 10, 1350 (1937).
Иванов и Савинова — «Ж. пр. х.», 8, 84 (1935).
С. Медведев и А. Подъяпольская — «Ж. Ф. Х.», 6, 49, (1939).
Иванов — «Ж. общей химии», 6, 470 (1936).
3. Mondain — Monval «Compt. Rend.», 192, 1158 (1932).
Ubbelohde — «Soc. Am.», 152, 354 (1935).
4. Callender — «Ind. u. Eug. Chem.», 123, 147 (1927).
5. Egerton, Smith u. Ubbelohde — «Trans. Ros. Soc.», 234, 433, (1935).
6. Е. Варфоломеева, Н. Ершов, Б. Рудой — Рукопись.
7. Baeyer u. Villiger — Ber. 34, 438 (1901).
Baeyer u. Villiger — Ber. 33, 3797 (1900).
8. С. Медведев — «Ж. общ. ф.», 5, 340.
9. Hoch u. Susemihl — Ber. 66 и 61 (1933).

З. В. РОМАНОВА

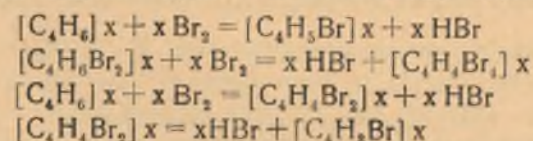
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИБРОМИДОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО КАУЧУКА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Бромирование натурального каучука хорошо изучено и по этому вопросу имеется довольно обширная литература¹⁻⁵. Действие брома на синтетический каучук исследовано недостаточно. В качестве объекта мною был исследован натрий-бутадиеновый синтетический каучук (в дальнейшем сокращаем — С. К.). Сущность бромирования каучука заключается в следующем: каучук является непредельным соединением и присоединяет по месту 2-х связей бром. Схематически для натрий-бутадиенового каучука реакцию с бромом можно изобразить следующим образом:

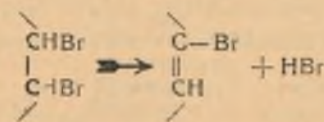


Наряду с присоединением может проходить и реакция замещения с выделением HBr.

Возможно замещение одного или нескольких атомов водорода:



Гарриесом⁶ установлено, что замещение происходит после присоединения брома по месту двойной связи и связано с отщеплением галоидоводорода.



Учитывая это явление, необходимо допустить, что при бромировании возможно получение производных с различной степенью насыщения 2-х связей бромом и различной степенью замещения водорода. Задачей настоящей работы было сравнить методы получения бромидов натрий-бутадиенового С. К., применяемые для получения полибромидов натурального каучука, и изучить свойства бромидов С. К.

Экспериментальная часть

Получение полибромидов натрий-бутадиенового синтетического каучука проделано 3-мя способами: 1) Будде¹, 2) Реформатского² и 3) Гинрихсена².

По Будде полибромид получается по следующей прописи:

«0,15—0,2 г. каучука заливают необходимым для набухания количеством CCl_4 и прибавляют 50 г. бромной жидкости. Последняя содержит 5 мл. брома и 1 г. иода (в качестве катализатора) на 1 л. CCl_4 .

Смесь выдерживается при частом помешивании в течение 6 часов, лучше в темноте. После этого полибромид осаждается половинным количеством алкоголя. Осадок отфильтровывается и промывается сначала смесью спирта с CCl_4 , затем одним спиртом и, наконец, эфиром. После просушивания при темп. в 50—60°C осадок взвешивается».

Полибромиды каучука по способу Реформатского готовятся следующим образом: к раствору каучука в хлороформе приливается бромлирующая смесь, приготовленная растворением 10 мл. брома в 100 мл. хлороформа из расчета 10 мл. р-ра брома на 0,1 г. каучука и смесь оставляется на сутки при охлаждении водой со льдом. Полибромид каучука осаждается спиртом, затем отфильтровывается и промывается спиртом. Дальнейшая очистка полибромидов каучука заключается в последовательном кипячении по 2 часа в хлороформе, спирте и эфире.

В методе Реформатского очистка полибромидов С. К. проводилась только кипячением по 2 часа в спирте и эфире. Так как он хорошо растворяется в хлороформе, то кипячение в хлороформе пришлось исключить.

По методу Гиррихсена полибромид готовится таким образом:

«0,1 г. каучука дают набухнуть в 25 мл. хлороформа и при охлаждении льдом прибавляют 1—2 мл. брома. Приблизительно через 2 часа к раствору прибавляют в 3—4 раза большее количество бензина. Выпавший бромид отфильтровывают и промывают сначала спиртом до тех пор, пока фильтрат не станет стекать бесцветным и пока остающийся на фильтре остаток не делается совершенно белым. После этого промывание продолжают горячей водой, затем снова промывают спиртом, наконец, эфиром и сушат».

Последний метод Гиррихсена воспроизведен точно по прописи. Способы бромирования каучука по Будде и Реформатскому были несколько изменены.

Изменения заключались в следующем: 1) по методу Будде бромид каучука осаждается спиртом из растворителя, мне же не пришлось осаждать полибромид спиртом, так как при бромировании сейчас же выделялся осадок бромида С. К. с содержанием брома 70,79%.

Сравнивая время, которое необходимо для бромирования по этим 3-м способам, необходимо подчеркнуть, что самым быстрым и наиболее простым является метод Гиррихсена. Полученные полибромиды натрий-бутадиенового каучука представляют собой белые аморфные порошки, обладающие совершенно одинаковыми свойствами.

Анализ полибромидов С. К.

(получ. по способу Будде):

0,1018 вещ.:	— AgBr	0,1664
0,1071 вещ.:	— AgBr	0,1804
0,1009 вещ.:	— AgBr	0,1671
Найдено	% Br ₂	71,66%; 69,52%; 70,78%
Вычислено	% Br ₂	74,76%

Анализ полибромидов С. К.

(получ. по способу Реформатского)

0,1988 г. вещ.:	0,1700 CO ₂ ;	0,0486 H ₂ O
0,2001 г. вещ.:	0,1725 CO ₂ ;	0,0472 H ₂ O
Найдено	% C = 23,32,	H = 2,74%
>	% C = 23,50,	H = 2,58%
Вычислено	% C = 22,42,	H = 2,80%
0,0995 вещ.:	0,1702 AgBr	
0,0992 вещ.:	0,1692 AgBr	
Найдено	% Br ₂	72,78, 72,75
Вычислено	% Br ₂	74,86

Анализ полибромидов

(получ. по способу Гиррихсена)

0,1010 вещ.:

0,0966 вещ.:

Найдено % Br₂ — 70,48; 70,38

Вычислено % Br₂ — 74,76%

Из физических свойств полибромидов С. К. исследовано:

1) t-ра разложения—135—140°C.

2) удельный вес 2,5 (среднее из ряда определ.)

3) молекулярный вес. Последний определялся по методу Штаудингера⁷, который, на основании обширных исследований, установил зависимость между молекулярным весом и вязкостью растворов высокомолекулярных органических соединений.

Для вычисления была взята формула

$$\eta_{sp} = K \cdot M, \text{ где}$$

η_{sp} представляет так наз. специфическую вязкость и показывает относительное увеличение вязкости, производимое растворенным веществом.

C—концентрация в г/мл.

K—константа. Эта величина является характерной для данного гомологического ряда полипренов, к которому относится каучук,

M—молекулярный вес.

Молекулярный вес полибромидов — от 81152 до 83050; в среднем — 82101.

4) Полибромиды С. К. хорошо растворяются в галогенпроизводных и аминах.

Таблица растворимости полибромидов С. К.

Растворяются на холоду в	Растворяются при слаб. нагрев. в	Не растворяются в
Хлороформе	Анилине	Этилов. спирте
Дихлорэтане	Диметиланилине	Серном эфире
Дибромэтаноле	Этиланилине	Уксусной к-те
Бромбензоле	Хинолине	Муравьиной к-те
Бромист. этиле	Пиридине	Ацетоне
Хлорбензоле		Уксусно-этил. эфире
Иодист. метиле		Аллилов. спирте
	Фенилгидролизине	Ацетоуксусном эфире

Из химических свойств полибромидов натрий-бутадиенового С. К. исследовано:

1) Серная кислота конц. на холоду не действует; при нагревании полибромидов — чернеет с выделением газообразных продуктов.

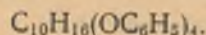
2) Азотная к-та конц. на холоду не изменяет; при нагревании растворяет.

3) При нагревании (кипячении) с конц. спирт. р-ром КОН не изменяется в течение 1/2 часа, затем при дальнейшем нагревании отделяется HBr.

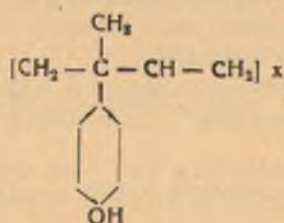
4) В аминах при нагревании полибромида растворяется, затем при охлаждении выпадает ноздреватая губчатая эластичная масса. Повидимому, здесь образуется четвертичная аммониевая соль аналогично продукту, полученному Остромысленским⁸ из каупренбромида и анилина.

Полибромиды С. К. являются исходным продуктом для получения новых дериватов синтетического каучука путем замещения брома на различные группы и радикалы.

Из литературных источников известно, что ряд исследователей, как например, Вебер, Фишер и Грей, Гейгер, Штаудингер и др. работали в этой области. Большое количество производных полибромидов каучука получено конденсацией этого продукта с различными фенолами. Так, Вебером был получен продукт конденсации полибромида с фенолом следующего строения:



Фишер и Грей воспроизвели реакцию Вебера в присутствии конденсирующих веществ $FeCl_3$ и $AlCl_3$. Полученным продуктам конденсации авторы приписывали строение оксисоединений с соответствующей формулой:



В настоящее время известны работы по получению полиазокрасителей из производных бромидов каучука. Задачей настоящей работы было получить новое производное С. К. через полибромид.

Мной проводилась реакция конденсаций полибромида С. К. с резорцином. Полученный продукт был выделен в чистом виде и изучен. Необходимо отметить, что еще Вебер, нагревая бромид каучука с резорцином, получил красный сплав. Продукт им не был выделен.

Фишер и Грей воспроизвели эту реакцию Вебера. В присутствии конденсирующего вещества $FeCl_3$ ими был выделен коричневый продукт формулы $C_{17}H_{13}O_4$.

Мной проводилась реакция конденсации полибромида С. К. с резорцином без конденсирующего средства и по новой методике следующим образом:

2 г. бромид каучука нагревалось с 20 г. резорцина в колбе на парафиновой бане при т-ре 160—170°C в течение 1½—2 часов. Полученный сплав растворялся в спирте, затем отфильтровывался от нерастворившихся частиц, и продукт осаждался водой.

Вещество нерастворимо в воде. Выделившийся красный осадок в виде хлопьев отфильтровывался и очищался повторным растворением в спирте и осаждением водой, затем сушился до постоянного веса в термостате при 80°C.

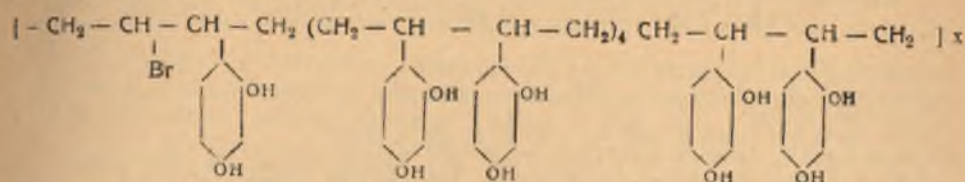
После сушки полученный продукт представлял собой кирпично-красное аморфное вещество, легко рассыпающееся в мягкий бархатистый порошок. Хорошо растворим с красной окраской в спиртах, аминах и их производных. Нерастворим в бензоле, хлороформе, сероуглероде и воде.

Выход—55% от веса исходных продуктов.

Анализ дал следующие результаты:

0,1067 вещ.: 0,2681 CO_2 ; 0,0580 H_2O
 0,1030 вещ.: 0,2594 CO_2 ; 0,0565 H_2O
 Найдено % С — 68,52; 68,67
 > % Н — 6,03; 6,10
 0,1038 вещ.: 0,0110 AgBr.
 0,1142 вещ.: 0,0136 AgBr.
 Найдено % Br — 4,51; 6,07

На основании анализа можно написать следующую эмпирическую формулу $(C_{90}H_{91}O_{22}Br)_x$ и



Для данной формулы вычислено:

С = 69 %
 Н = 5,6 %
 Br = 4,9 %
 О = 21,7 %

В результате анализа найдено:

С = 68,59 %
 Н = 6,06 %
 Br = 4,79 %
 О = 20,70 %

Из физико-химических свойств исследовано:

1. Т-ра разложения. При нагревании до 130°C не изменяется; при 150—160°C—чернеет.

2. Растворимость. Хорошо растворяется в спиртах, анилине, хинолине, пиридине, этиланилине, диметиланилине, ацетоне, в спиртовом растворе щелочи. Не растворяется в воде, бензоле, толуоле, серном эфире, петролейном эфире, хлороформе, четыреххлористом углероде.

3. Удельный вес установлен методом пикнеметра для сухих веществ. Уд. вес этого вещества равен 0,925 (среднее из ряда определений).

4. Молекулярный вес определялся по методу Штаудингера⁷ по формуле $\gamma_{sp} = Km.C.M.$

Найдено, что молекулярный вес — 66000 (среднее из ряда определений).

5. Изменяет окраску в кислой и щелочной среде. В кислой — слабо-желтый, в щелочной—красный. Область перехода окраски индикатора проверялась 2 методами: электрометрическим¹⁰ и методом буферной смеси Мак Ильвена¹¹.

Найдено, что переход находится между рН = 5,3—6,2 от слабо-желтого к розовому. На 10 мл. р-ра требуется 1—2 капли 0,5% спиртового р-ра индикатора.

Характерна для данного индикатора резкость перехода окраски более четкой и ясной, чем при титровании в присутствии метил-оранжа. Индикаторная бумага, приготовленная путем пропитывания фильтровальной бумаги 0,5%-ным спиртовым р-ром индикатора, является довольно чувствительной на щелочи и кислоты.

Выводы

1. Бромирование натрий-бутадиенового С. К. протекает аналогично бромированию Н. К.

2. Из трех способов бромирования, проверенных на С. К., наиболее быстрым и простым является способ Гнирихсена.

3. Содержание брома в полибромиде натрий-бутадиенового С. К. колеблется в пределах 69—72%.

4. Бромид натрий-бутадиенового С. К. является интересным производным, так как может служить исходным продуктом для получения различных новых дериватов С. К.

5. Полученный продукт конденсации полибромида С. К. с резорцином является новым производным, обладающим свойствами довольно чувствительного индикатора, который может найти применение в аналитической химии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Догадкин, Учение о каучуке, 140 (1938).
2. Эвальд Фенроберт, Методы исследования в области естественного каучука, 94, (1932).
3. С. Реформатский, «Ж. пр. х.», 7, 6, 950 (1934).
4. Хераскова и Корсунская, «Ж. рез. пром.», XII, 9, 856—863 (1935).
5. Weber, Über die Natur des Kautschuk, Ber. 33, 779 (1900).
6. Harries, Untersuchungen über die natürlichen und künstlichen Kautschukarten, III, (1919).
7. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, 54, (1935).
8. И. Остромысленский, «ЖРФХО», 44, I, 204 (1912).
9. Geiger, «Chem. Zentralblatt», II, 1023 (1927).
10. Бесков, Потенц. определение конц. водородных ионов.
11. Кольгоф, Применение цветных индикаторов, 181 (1929).

Д. Е. ДИОНИСЬЕВ

ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИКОРАСТУЩЕЙ «ОГОНЬ-ТРАВЫ» ОКРЕСТНОСТЕЙ ГОР. НОВОРОССИЙСКА

«Огонь-трава» — *Dictamnus gymnostylis* принадлежит к семейству Rutaceae. К роду *Dictamnus* относится несколько видов. В окрестностях г. Новороссийска распространена главным образом *Dictamnus gymnostylis*². В Пятигорске, Железноводске, Горячем Ключе и Черкесской области распространена *Dictamnus Fraxinella*. В Крыму произрастает *Dictamnus albus* и *Dictamnus Fraxinella*.

«Огонь-трава» встречается также на Украине, в южной части Ростовской области и Бессарабии. В Европе «огонь-трава» встречается в Германии, Австрии, Венгрии, Франции и Испании.

«Огонь-трава» является многолетним травянистым растением. В первом году оно не цветет. Растет пучками из нескольких стеблей.

В период вегетации оно достигает высоты от 30 до 80 см. Цветущее растение бывает высотой от 100 до 130 см. в среднем, но встречаются отдельные экземпляры и выше — около 150 см.

Растение имеет хорошо развитое корневище, глубоко проникающее в почву, от которого идут боковые корни, распространяющиеся параллельно поверхности почвы.

Стебли растения прямые, бороздчатые; у основания борозды слабо заметны, у вершины ясно выражены. Весь стебель опушен у основания только простыми одноклеточными волосками, у вершины — простыми волосками и железками в виде темнобурых точек.

В окрестности стебель при основании достигает размера от 1 до 4 см., к вершине — до 1 см.

Листья непарноперистосложные, черешковые. У оснований встречаются и сидячие

листья, которые также опушены мало заметными простыми одноклеточными волосками. Сложный лист состоит из 5—7—9 листочков. Форма



листочков продолговато-яйцевидная или ланцетовидная, верхний листочек сложного листа часто эллиптической формы. По краям листа зубчатые и на протяжении 1 см. имеется 8—15 зубчиков. Размеры сложного листа от 15 до 28 см. Пластинка листа имеет в длину от 3 до 12 см., в ширину варьирует от 2 до 5,5 см. Вся пластинка листа при рассмотрении ее на свете усеяна просвечивающимися эфирнымиместилищами в виде светлых точек. При растирании листьев пальцами они издают запах цветов. Верхняя сторона листьев более темного цвета, нижняя сторона светлее. Жилкование листьев сетчато-нервное, жилки беловатые. Листорасположение очередное. Расстояние листьев друг от друга никакой закономерности не имеет.

Цветы обоеполые, т. е. в цветке находятся тычинки и пестики. Цветы слегка зигоморфные. Околоцветник двойной, разделенный на чашечку и венчик. Чашечка цветка зеленоватого цвета, пятичленная. Венчик цветка состоит из пяти лепестков. Лепестки бледносиреневого цвета с лиловыми жилками. При основании лепестки сужены в ноготок. Длина каждого лепестка от 2 до 4 см. Тычинок десять, прикрепленных при основании к диску. Тычинки в цветке неодинаковые, размеры их от 2,5 до 4 см. Пыльники на тычиночных нитях сидят неподвижно. Пестик с одним столбиком и цельным рыльцем. Завязь верхняя, пятигнездная, сидящая на толстой ножке. Все части цветка имеют наружные железки, выделяющие секрет. Цветы собраны в соцветье — метелку или кисть.

Плод — коробочка, состоящая из пяти плодолистиков с двумя-тремя семенами, усаженных железками и простыми волосками. Плодники сплюснутые, двухстворчатые, при созревании раскрывающиеся до основания брюшного шва. Внутренний слой стенки плода кожистый, при раскрывании плодика отскакивающий.

Можно было наблюдать интересное явление, когда зрелые плоды раскрывались и давали звук, похожий на выстрел, и семена выбрасывались с большой скоростью на расстоянии 3—4 м. Этим достигается размножение растений.

Цветет «огонь-трава» в начале мая и отцветает в июне.

В более влажных местах (на Мархоте) цветение продолжается до июля. При цветении «огонь-трава» распространяет резкий, но приятный запах, напоминающий запах тмина.

При поднесении к цветкам зажженной спички можно наблюдать чрезвычайно интересное явление: вблизи цветка получаются яркие мгновенные вспышки, которые растению не причиняют вреда.

Наблюдаемые вспышки появляются от воспламенения паров эфирного масла, выделяемых живым растением. Не случайно поэтому *Dictamnus* издавна имеет легендарные названия как «огонь-трава», ясенец, «неопалимая купина» и др., потому что цветы дают пламя, а сами не горят.

Интересной особенностью *Dictamnus gymnostylis* является способность давать очень сильные ожоги. Проф. Рутовский² при описании Крымской «огонь-травы» (*Dictamnus Fraxinella*) указывал, что обжигают только цветы в первый день их сбора.

Руководствуясь этим указанием, мы вместе с тремя студентами РГУ 9 июня 1939 г. на Тонком мысу в окрестностях Геленджика цветы собирали осторожно, щипцами, стараясь не прикасаться к ним. Листья же студенты просто рвали руками, не подозревая, что и листья так же, как и цветы, могут обжигать. Но оказалось, что обжигают не только цветы, но и листья. К вечеру, уже после сбора, на руках у всех студентов, собиравших «огонь-траву», чувствовался легкий зуд. На второй день они обнаружили на руках и между пальцами красные пятна, затем

появились пузырьки в виде сыпи, и руки стали синеть и распухать, а через 3—4 дня мелкие пузырьки слились в большие водяные волдыри, как от ожогов. Эти ожоги от «огонь-травы» были очень болезненны, ощущение боли имело сходство с ожогом от утюга или кипятка. Кроме того, ожоги в какой-то степени влияли на общее состояние, так как, несмотря на летнюю температуру воздуха, чувствовались озноб и головная боль. Волдыри очень медленно заживают, плохо поддаются лечению, оставаясь очень долгое время на руках. Студентам около 15—20 дней пришлось ходить с завязанными руками. При мытье рук водой ощущается сильный зуд. Интересным является и то, что когда руки начинают заживать, на месте волдырей остаются темные пигментированные пятна в продолжение 10—12 месяцев.

В последующие годы сбор растения и обработка его производились только в резиновых перчатках.

Негѣ³ при описании европейского *Dictamnus albus* не упоминает о том, что растение может давать ожоги. Он пишет: «*Dictamnus albus* это прекрасное растение, встречается чаще всего в безводных лесах на скалистых склонах, в густых высоких лесах это растение обречено на вымирание. *D. albus* составлял раньше лучшее украшение каждого крестьянского сада. Любовь к этому растению объясняется тем обстоятельством, что, благодаря обильному содержанию в соцветьях масла, они легко воспламенялись. В знойные безветренные дни и в темные вечера они давали ярко светящееся пламя. При этом самому растению оно не приносило вреда. Корень его применялся в качестве лекарственного растения. Настоя растения употреблялись раньше как косметическое средство для красоты».

Возможно, что европейский *D. albus* в своем составе эфирных масел не содержит обжигающего вещества, так как различные климатические условия влияют на состав эфирных масел. Вряд ли европейский *D. albus* был бы украшением крестьянского сада, если бы это растение давало такие же ожоги, как Новороссийский *D. gymnostylis*.

При описании ботанической характеристики Негѣ указывает, что железистые волоски имеются на нижней стороне лепестков и на листьях, но относительно содержания в них обжигающего секрета Негѣ ничего не пишет.

Сбор «огонь-травы» производился летом 1939 и 1941 гг. на территории филиала Новороссийской опытной станции, находящейся на 14 км. по шоссе Новороссийск — Геленджик, на Мархоте в 10 км. от дачи, на Мысхако и на Тонком мысу около Геленджика. Во всех местах растение *D. gymnostylis* распространено, главным образом, в нижней зоне на южных и юго-восточных склонах, хорошо обогреваемых солнцем и где в течение всего лета сохраняется влажность почвы. Растет «огонь-трава» среди редкого леса или низких кустарников, хорошо пропускающих солнце.

Почва склонов, где произрастает «огонь-трава», характерна каменистой мергелевой структурой. В состав почвы входит большое количество известняка, глины и лесной перегнойный чернозем. Относительно почвы Мархота Малеев⁴ пишет, что оба склона 1-го Приморского хребта и нижней части южного склона Мархота сложены из глинистой мергелевой свиты. В другом месте своей работы Малеев пишет: «На Мархоте распространены черноземовидные почвы с большой примесью известкового щебня. Эта почва отличается своей рыхлостью, сверху она является рассыпчатой, иногда мелкозернистой, но не распыленной; по своему одному режиму такая почва напоминает песок, т. е. сберегает воду.

правильно и экономно ее расходует и таким образом растительность здесь лучше обеспечивается влагой. Кроме этих почв на Мархоте встречаются и глинистые почвы».

Из этих сведений о почве можно сделать вывод, что такой состав почвы, в котором содержится лесной чернозем с большой примесью извести и глины, является благоприятным для развития и роста «огонь-травы», так как в такой почве в течение всего лета сохраняется влага.

Побережье от Новороссийска до Геленджика относится к группе умеренно-теплых климатов. Средняя температура самого теплого месяца больше 22°C. На Мархоте средняя температура самого теплого месяца ниже 22°C. По сравнению с Крымом все побережье к югу от Новороссийска значительно более влажно, осадков здесь выпадает больше, чем в Ялте. Эти осадки в сочетании с благоприятной температурой в период с апреля до октября и плодородной почвой создают условия для произрастания «огонь-травы».

При химическом исследовании «огонь-травы» анализировались отдельно цветы, листья, корни и семена, при чем анализ листьев и цветов проводился со свежим материалом, так как эти срезанные части растения, не использованные тотчас же для анализа, подвергаются изменению в своем составе. При химическом исследовании цветов были определены влажность и количество эфирного масла. Анализ листьев и корней производился над образцами, взятыми в трех различных стадиях развития растения: вегетации, цветения и плодоношения. При исследовании листьев были определены: влажность, содержание редуцирующих и нередуцирующих сахаров, общий азот, белок, аминокислоты, содержание эфирных масел, активность каталазы и пероксидазы. При анализе корней определены были: влажность, содержание редуцирующих и нередуцирующих сахаров, содержание аминокислот, количества эфирного масла, алкалоидов и сапонина и активность каталазы и пероксидазы.

Влажность определялась путем высушивания в электрическом шкафу навески при 100—105°C до постоянного веса.

Полученные результаты представлены ниже (в %/о/о).

Цветы имели влажность	78,3
Листья » »	82,84
Корни в стадии вегетации	63,62
» » » цветения	65,03
» » » плодоношения	65,62

Из этих данных видно, что влажность корней увеличивается от периода вегетации до периода плодоношения, что зависит от сильно развитой корневой системы, не только удерживающей влагу, но и увеличивающей ее, что важно для роста и развития растения.

Глюкоза и фруктоза чрезвычайно широко распространены в растениях, и нет ни одной жизнедеятельной клетки, которая не содержала бы одного из этих углеводов. Они представляют собой основной материал, потребляемый протоплазмой в необходимо присущем ей дыхательном процессе, а также принимают участие во многих важнейших биологических процессах. Роль их в жизни организмов очень велика. Они являются тем веществом, при окислении которого в тканях освобождается энергия, необходимая для жизнедеятельности организма. Поэтому важно знать процент содержания этих углеводов в отдельных частях дикорастущей «огонь-травы». Определение редуцирующих сахаров произведено было по методу Бертрана. Приводим полученные результаты анализа (табл. 1).

Табл. 1

Стадии	Процентное содержание редуцирующих сахаров	
	Листья %-ное содержание редуцирующих сахаров	Корни %-ное содержание редуцирующих сахаров
Вегетация	3,9	1,02
Цветение	3,5	1,52
Плодоношение	2,3	2,01

Как видно из табл. 1, содержание редуцирующих сахаров, главным образом, глюкозы, уменьшается от стадии вегетации до стадии плодоношения, в корнях же мы наблюдаем обратное явление: количество редуцирующих сахаров увеличивается в два раза от стадии вегетации до стадии плодоношения.

Для определения общего количества сахаров была сначала произведена инверсия нередуцирующих сахаров при помощи концентрированного раствора HCl, а затем, после нейтрализации соляной кислоты едким натром, по методу Бертрана было определено общее количество как редуцирующих, так и нередуцирующих сахаров.

Результаты исследования представлены в табл. 2.

Табл. 2

Стадии	Листья		Корни	
	% -ное содержание общего сахара		% -ное содержание общего сахара	
Вегетация	6,82	8,1		
Цветение	8,6	6,82		
Плодоношение	4,5	5,67		

Вычтя количество редуцирующих сахаров и помножив полученные данные на 0,94998, что соответствует $\frac{342,22}{300,24}$, т. е. отношению молекулярных весов моно-и дисахарида, мы получим процентное содержание нередуцирующих сахаров в листьях и корнях в различные стадии вегетации, что и дано в табл. 3.

Табл. 3

Стадии	Листья		Корни	
	% -ное содержание нередуцирующих сахаров		% -ное содержание нередуцирующих сахаров	
Вегетация	2,77	6,77		
Цветение	4,84	5,03		
Плодоношение	2,09	3,47		

Как видно из табл. 3, закономерности в накоплении нередуцирующих сахаров не наблюдается.

Аминокислоты в растениях играют огромную роль, так как они являются одной из составных частей белка и центром, возле которого происходит азотистый обмен. Определение аминокислот было произведено по формольному методу Серензена⁶. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Табл. 4

Стадия	Листья	Корни
	%-ное содержание аминного азота	%-ное содержание аминного азота
Vegetация	0,041	0,0075
Цветение	0,023	0,0103
Плодоношение	0,018	0,0164

Как видно из табл. 4, количество аминного азота в листьях уменьшается, а в корнях увеличивается от стадии вегетации до стадии плодоношения. Аминокислоты в растениях участвуют в первичном синтезе белковых веществ. При усвоении солей азотной кислоты происходит превращение их в аммиак, который с продуктами синтеза углекислоты превращается в аминокислоты. Последние, уплотняясь, превращаются в полипептиды, а затем в белок, отлагающийся в качестве запасного вещества. Поэтому, естественно, растение имеет в период вегетации большее количество аминокислот, чем в последующей стадии, а корень — наоборот.

В корнях «огонь-травы» содержатся сапонины и алкалоиды, которых в других частях растения в заметном количестве не обнаружено.

Сапонины являются сложными по строению веществами, довольно распространенными в растениях. Особенно часто они находятся во вместилищах запасов и являются запасными веществами, при прорастании связанными с сахаром в комплексе.

Они встречаются в корнях многих растений. Подобно мылу, они пениются с водой. Отличаются очень сильным гемолитическим действием, а потому очень ядовиты. Сапонины являются гликозидами, аглюконы которых довольно близки к генинам группы дигиталиса. Последние являются лактонами, углеродный скелет которых, повидимому, совпадает со скелетом стероидов. Многие сапонины дают при дегидрировании с селеном 1, 2, 7 триметил-нафталин, углеводород, который был получен также из самых различных тритерпеновых производных.

Ядовитость и резкий вкус позволяют видеть в них особые защитные вещества, предохраняющие части растений от поедания и повреждения животными.

Для определения сапонина в корнях «огонь-травы» нами применялся баритовый метод, сущность которого такова.

Точно взвешенная навеска три раза обдается кипящей водой, и каждый раз вода сливается через фильтр. Полученная водная вытяжка была окрашена в темножелтый цвет и имела довольно сильный, характерный для корней этого растения запах. Водную вытяжку выпарили до малого объема и к ней добавили 95° спирта. После этого раствор был отфильтрован, и остаток промывался несколько раз кипящим разбавленным спиртом. Затем спирт отгонялся, и осадок обрабатывался водой и снова выпаривался до малого объема. К нему прибавлялся насыщенный раствор баритовой воды, и выпавший осадок сапонин-барита собирался на фильтр. Осадок промывался баритовой водой до обесцвечивания и сушился в сушильном шкафу до постоянного веса при 100—105°C. После этого сапонин-барит вместе с фильтром озолялся. Образовавшийся $BaCO_3$ перечищают на BaO , вычитают последний из навески барит-сапонина. В результате анализа процент сапонина в различные стадии составил:

Vegetация	1,01
Цветение	1,31
Плодоношение	1,67

Как видно, количество сапонина в корнях накапливается от стадии вегетации до стадии плодоношения.

Общее количество алкалоидов было определено по методу Кизеля⁸. Этот метод основан на том, что соли алкалоидов хорошо растворимы в воде, а свободные основания лучше растворяются в органических растворителях, в которых их соли, наоборот, нерастворимы или плохо растворимы.

Тонко измельченную навеску переносят в колбу и обрабатывают смесью 25 мл. этилового эфира, 25 мл. этилового спирта и 10 мл. аммиака. Вся эту смесь настаивают в течение 0,5 часа при частом взбалтывании. После этого смесь фильтруют через фильтр с отсасыванием. Отфильтрованный раствор, в который перешли алкалоиды, взбалтывают в течение 15 минут с р-ром 1 и H_2SO_4 . Обработанный кислотой фильтрат помещают в делительную воронку. Благодаря хорошей растворимости солей алкалоидов в воде, алкалоиды из органического растворителя переходят в водный раствор кислоты; затем через делительную воронку они отделяются от органического растворителя. Спущенный из делительной воронки водный раствор взбалтывают с 15—20 мл. этилового эфира и к нему прибавляют такое же количество аммиака, которое нужно для нейтрализации кислоты. Алкалоид уже в более чистом виде переходит в эфир, последний спускают из делительной воронки в платиновую чашку и подкисляют несколькими каплями концентрированного р-ра HCl . Эфир выпаривают на водяной бане. Свободный HCl улетучивается, и остается алкалоид в виде твердого осадка, который подвергают очистке. Для этой цели осадок растворяют в 3 мл. воды при нагревании в присутствии нескольких капель концентрированной HCl , и р-р отфильтровывают через вату. Фильтрат, собранный в небольшой пробирке, осаждается небольшим избытком иодистого калия — ртути (1,35 г. $HgCl_2$, 5 г. KI , 100 мл. H_2O). Смесь центрифугируется, и прозрачный р-р отделяется. Осадок обрабатывается большим количеством ацетона, высушенного над $CaCl_2$ и дважды перегнанного, при чем растворяются только содержащие ртуть алкалоиды. Смесь центрифугируют, переливают в делительную воронку, прибавляют 20%-ный р-р $NaOH$ и три раза взбалтывают с этиловым эфиром. Чтобы удалить ртуть, попавшую в незначительном количестве в эфирную вытяжку, ее осаждают двумя каплями 10%-ного р-ра соды в присутствии хлороформа и 1 или 2 мл. воды. Затем вытяжку 3 раза извлекают хлороформом, фильтруют через бумажный фильтр в колбу для дистилляции и отгоняют растворитель.

По Эмиху¹³, должен остаться чистый алкалоид. Из корней «огонь-травы» выделен был алкалоид в виде желтых кристаллов. Согласно исследованиям Thoms'a⁹, этот алкалоид диктамнин $C_{12}H_{11}O_2N$ ядовит и плавится при 132—133°C. Процент алкалоида в корнях «огонь-травы» во все стадии ее роста почти одинаков, а именно:

Vegetация	0,36
Цветение	0,35
Плодоношение	0,42

Эфирные масла

Эфирные масла представляют собой смеси летучих веществ, относящихся к самым разнообразным классам органических соединений. В растениях эфирные масла находятся в особых вместилищах — эфирноносных каналах и железистых волосках или содержатся в виде эмульсии в клеточном соку в клетках паренхимы. Любые части растений (корень, стебель, лист, цветок, плод) могут содержать эфирное масло, но обычно оно преобладает в каких-либо определенных органах.

Благодаря работам Валлаха, Вагнера, Байера, Землера, Перкина и др. стало более подробно известно о составе эфирных масел, строении и свойствах компонентов, составляющих их. Тем не менее громадное большинство эфирных растений еще не изучено, а в составе их масел, несомненно, еще обнаружатся неисследованные соединения. Научные изыскания в этой области продолжаются.

Значение производства эфирных масел для нашей страны очень велико, так как они являются необходимым сырьем для парфюмерной, фармацевтической, пищевой, военно-химической и ряда других видов промышленности. Поэтому исследование эфирных растений является очень важной задачей научного творчества.

Относительно роли эфирных масел в растении и путей их образования в настоящее время нет общепризнанной теории. Есть только ряд гипотез¹⁰, очень слабо подтвержденных экспериментальными фактами.

Довольно широко распространено мнение, что пахучие вещества служат для защиты растений от вредителей (насекомых, грибов). Однако, многие пахучие растения сильно страдают от поражения насекомыми и грибами, следовательно, роль душистых веществ, как предохранителей, ничтожна.

Шталь и Детте полагают, что эфирные масла предохраняют растение от поедания животными.

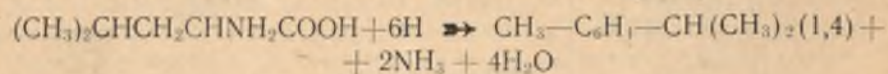
По мнению Чирха и Дюпона, содержимое смоляных каналов служит для закрытия поражений в коре и древесине.

Тиндаль считает, что пары эфирного масла предохраняют растение от перегревания днем и от переохлаждения ночью, а тем самым регулируется транспирация.

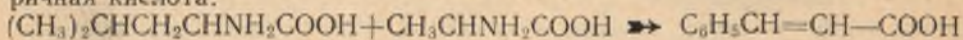
Шарабо полагает, что эфирные масла образуются в хлорофиллоносных органах, передвигаются к органам плодоношения и там могут частично потребляться. По мнению Шарабо, эфирные масла не могут быть отбросами растительного организма. Менар и Мер придерживаются противоположного взгляда и считают эфирные масла отбросами растительного организма.

В связи с тем, что было доказано присутствие эфирного масла в зимнее время на поверхности протопласты клеток, было высказано предположение, что они предохраняют живые клетки от губительного действия мороза, так как присутствие масла на поверхности юды понижает температуру ее замерзания. Все эти функции являются второстепенными, главная же роль эфирных масел до сих пор не выяснена. Относительно путей образования эфирных масел в растениях также нет ничего экспериментально установленного. Образование этих веществ невозможно уложить в одну определенную схему, так как они состоят из смеси различных органических соединений.

По мнению Чирха, терпены образовались из аминокислот; так, путем присоединения β-аминомасляной кислоты к лейцину можно получить цимол с выделением воды и аммиака. Например:



При присоединении лейцина к аланину может быть образована коричная кислота:

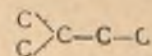


От цимола и коричной кислоты путем изомеризации других реакций можно перейти к большому количеству компонентов эфирных масел.

Эйлер полагает, что терпены образовались из углеводов через уксус-

ный альдегид и ацетон. По Симпсону, в растении возможно образование ацетона и уксусной кислоты. Из этих соединений может быть получен орсин $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{OH})_2$, один из гомологов резорцина; он, в соединении с ацетоном, может дать дипентен. Так можно объяснить образование в растении пинена, фелландрена, карвакрола, тимола и других соединений.

Ашан допускает, что в растении путем энзиматических реакций могут образоваться изопреновые углеродные скелеты:



Если допустить, что в растении могут образовываться такие соединения, как ацетон, ацетальдегид, пировиноградная кислота, диоксиацетон, то от них путем альдольной конденсации или других реакций можно перейти к изопрену или альфа-винилакриловой кислоте. Последние могут дать в момент образования при ферментативном воздействии терпены.

Францескони, Манфреди и Астенго полагают, что при конденсации двух молекул изовалерьянового альдегида можно получить соединение с 10 атомами углерода. Сначала образуется цитронеллаль и из него гераниол и другие терпены. По Эрлиху, из лейцина образуется изоамиловый спирт. По Бухнеру, этот спирт образуется из углеводов. Таким образом, терпены могут образоваться из углеводов и белков. Изоамиловый спирт и продукт его окисления—изовалерьяновый альдегид часто встречаются во многих растениях.

Образовавшиеся в растении эфирные масла не сохраняют одного и того же состава, но претерпевают в течение всей жизни растения ряд химических изменений. Работами Шарабо установлено, что в разных стадиях развития растения эфирные масла имеют различный состав. Кроме того, разные органы растения содержат эфирные масла, различные по своему составу. Масло цветов значительно отличается от масла листьев. В цветах накапливаются более окисленные продукты. Этерификация, по мнению Шарабо, происходит преимущественно в зеленых хлорофиллоносных органах, а в цветах преобладают окислительные процессы. Те изменения, которые происходят в составе масел за время развития растения, закономерны. Цикл превращений, испытываемых эфирными маслами, всегда один и тот же. Превращения в растениях эфирных масел связаны непосредственно с функциями растения и с появлением или исчезновением тех или иных органов. Изменение условий произрастания не меняет принципиально порядка этих превращений, но может повлиять только на скорость протекающих реакций.

Установление правильности в изменении состава эфирных масел позволяет сделать очень важные для промышленности выводы, так как, изучив порядок превращений эфирных масел какого-либо сорта растения, можно точно предсказать состав масла на каждой стадии развития и таким образом получать высококачественные стандартизированные продукты. В течение вегетационного периода количество масла в одних и тех же органах растения никогда не остается постоянным. Часто содержание масла в листьях падает в самом начале цветения и снова возрастает в конце цветения. Эти колебания обычны, но трудно объяснить.

Баланс эфирных масел в растении складывается:

- 1) из количества масла, определяемого отгонкой с водяным паром;
- 2) из количества более окисленных труднолетучих смолообразных

веществ, так как изменения в составе масла обычно направлены в сторону накопления окисленных соединений;

3) из количества масла, испаряемого постоянно растением.

Это количество может достигнуть 0,004—0,01% от сырого веса растения в сутки. Если бы синтез эфирных масел не происходил все время, то многие растения испарили бы весь запас масла и потеряли бы свой запах в течение очень короткого времени (1—2 мес.). Таким образом, колебания в содержании масла зависят:

1) от напряжения синтетических процессов;

2) от интенсивности процессов окисления и уплотнения молекул, составляющих эфирные масла (образование смолообразных нелетучих продуктов);

3) от интенсивности испарения масла на воздух.

Все эти факторы, влияющие на общее содержание масла в растении, могут меняться даже в течение суток, не говоря о более продолжительном времени.

В зависимости от того, в каком состоянии находится эфирное масло в растении и каков его состав и свойства, методы выделения его будут различны¹¹.

Эфирное масло может находиться в растении в особых вместилищах, железистых волосках или в виде эмульсии в клеточном соку. Тогда оно может быть непосредственно извлечено или перегонкой с водяным паром, или поглощением каким-либо растворителем, или выжиманием.

Если же эфирное масло находится в связанной форме в виде глюкозидов, то для своего выделения оно потребует предварительно специальной обработки, при которой глюкозид расщепляется и освободившееся пахучее вещество может быть извлечено одним из обычных приемов, т. е. перегонкой с водяным паром или извлечением растворителями.

В «огонь-траве» эфирное масло находится в цветах, листьях, корнях и семенах.

Для выделения эфирного масла из свежих цветов при помощи водяного пара были взяты отдельно цветы, венчики с чашечкой, без цветоножек. Предварительно каждый цветок разделялся на три части. Взято было для отгонки масла каждый раз по 400—450 г. цветов. Свежие листья измельчались, и каждый раз бралась навеска в 300—400 г. Для выделения масла из корней водяным паром бралась навеска в 900 г. По окончании отгонки верхний слой при помощи делительной воронки отделяли от водного слоя.

Так как значительное количество эфирного масла находилось в водном слое, то оттуда извлекалось эфирное масло взбалтыванием водного слоя с этиловым эфиром, отделением верхнего слоя при помощи делительной воронки и последующей отгонкой эфира на водяной бане.

Результаты исследования, характеризующие выход эфирного масла (в процентах) в отдельных частях растения, даны ниже:

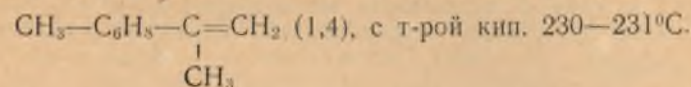
Листья	0,24
Цветы	0,12
Корни	0,19

По данным проф. Рутовского¹², у Крымского вида «огонь-травы» *D. albus* эфирного масла в цветах содержится 0,05%, а у *D. Fraxinea Pers.* в цветочных верхушках—0,085%, а в листьях—0,15%.

Из приведенных данных видно, что выход эфирного масла как из цветов, так и из листьев «огонь-травы» новороссийского вида выше по сравнению с другими видами «огонь-травы», исследованными проф. Рутовским.

Эфирное масло цветов, листьев и корней представляет собой желтую прозрачную жидкость, напоминающую запах цветов, но менее резкий, чем цветочный запах. При стоянии масло кристаллизуется уже при комнатной температуре и разделяется на жидкую часть и кристаллическую. По данным проф. Рутовского, в жидкой части содержится эстрагол $\text{CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2(1,4)$, а в кристаллической части—анетол $\text{CH}_3\text{O—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—CH}_3(1,4)$.

Ввиду того, что отогнанная часть по запаху напоминает тмин и при количественном анализе данные не совпадают с формулой эстрагола, мы считаем, что в жидкой части еще имеется карвон



В листьях и корнях была определена активность каталазы и пероксидазы. Каталаза принадлежит к числу ферментов почти повсеместного распространения и поэтому для ее выделения и для изучения ее действия может служить любой материал растительного происхождения. Для опытов, если дело не касается объектов в стадии покоя семян, пользуются свежим материалом, так как высушенный материал содержит уже менее активный фермент. Каталаза является ферментом, разлагающим образующуюся при процессах тканевого дыхания перекись водорода на воду и молекулярный кислород.

Определение каталазы производилось по методу Баха и Опарина¹³. Деятельность каталазы, т. е. количество разложенной H_2O_2 , выражается в кислородных единицах пошедшего на титрование 0,1 н KMnO_4 из расчета на 1 г. сухого вещества.

Результаты анализа приведены в табл. 5.

Табл. 5

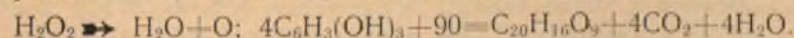
Активность каталазы в кислородных единицах

Стадии	Листья	Корни
Вегетация	0,00056	0,00053
Цветение	0,00027	0,00078
Плодоношение	0,00013	0,00086

Активность каталазы уменьшается от стадии вегетации до стадии плодоношения. Для корней мы имеем обратное явление: активность каталазы увеличивается от стадии вегетации до стадии плодоношения.

Пероксидаза широко распространена в растительном мире. Она играет важную роль в окислительных процессах клетки. Обычно молекулярный кислород неспособен активно воздействовать на вещества, подлежащие окислению. Роль пероксидазы заключается в том, что она активирует перекись водорода, отщепляя от нее активный атомный кислород, способный окислять. Она действует на органические перекиси и фенолы, окисляя последние за счет кислорода, поставляемого перекисями.

Определение пероксидазы производилось по методу Баха и Збарского¹³. Сущность метода заключается в том, что перекись водорода в присутствии пероксидазы окисляет пирогаллол в пурпурогаллин, который оттитровывался 0,1 н KMnO_4 . Реакция идет по уравнению:



Пошедшее количество KMnO_4 пересчитываем на кислород. Количество граммов кислорода, пошедшее на 1 г. сухого вещества, характеризует активность пероксидазы.

Полученные данные приведены в табл. 6.

Табл. 6

Активность пероксидазы в кислородных единицах

Стадия	Листья	Корни
Вегетация	0,00084	0,00092
Цветение	0,0032	0,00077
Плодоношение	0,00011	0,00069

Как видно из табл. 6, активность пероксидазы резко уменьшается от стадии вегетации до стадии плодоношения. Такая же картина наблюдается и в корнях.

Исследование семян

Семена «огонь-травы» округленные, конусообразной формы. По цвету они черные, блестящие, с одной белой жилкой, расположенной от носика и не доходящей до основания семени. Вес 1000 семян равен 17,86 г. Следовательно, вес одного семени равен 0,01786 г. Средний вес одного ядра семени—0,0112 г. и оболочки семени—0,00666 г., что в процентном отношении выражается следующим образом: на оболочку приходится 37,35% и на ядро—62,65%. Семя имеет в длину 5 мм. и в ширину 4 мм. При химическом исследовании семян были определены: влажность, зольность, общее содержание фосфора, общий азот, белковые вещества, жир, сахар, крахмал, клетчатка, пентозаны и активность каталазы.

Влажность определялась путем высушивания в электрическом шкафу навески при 100—105°C до постоянного веса. Семена «огонь-травы» имеют влажность 8,44%. Зольность была определена сжиганием навески в платиновом тигле электрической печи. Сжигание производилось до тех пор, пока исчезли черные точки угля, и зола приняла серовато-белый цвет. Зола в семенах «огонь-травы» содержится 4,65%.

Фосфор определялся по способу Неймана. Преимущество этого метода заключается в том, что он дает возможность определять общее содержание фосфора как органического, так и неорганического. В исследуемых семенах общего фосфора, выраженного в виде P₂O₅, содержится 0,98%.

Общий азот был определен по методу Кьельдаля. В семенах «огонь-травы» общего азота имеется 3,66%. Для уточнения вопроса о том, в состав каких соединений входит азот, было определено в семенах содержание аминокислот, аспарагина, белка и нитратного азота.

Определение аминокислот было произведено по методу Серензена. В исследуемых семенах аминокислот содержится 0,023%.

Белок определялся по методу Барштейна. Азота белкового имеется 1,81%. При умножении данного числа на коэффициент 6,25 получаем белка в семенах «огонь-травы» 11,22%. Амиды кислот в растениях находятся в форме аспарагина. Последний был определен по методу Фолина¹⁴. В семенах «огонь-травы» содержится 1,59 амидного азота.

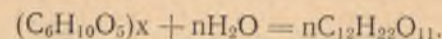
Азот нитратный был определен по методу восстановления азота нитратного в аммиак и последующим титрованием NH₃ кислотой. В исследуемых семенах содержится 0,71% азота нитратного.

Общее количество сахаров было определено по методу Бертрапа, при чем сахара имелось 3,58%. Клетчатка определялась по методу Кенига. Процент клетчатки равен 27,22. Определение пентозанов произво-

дилось по методу Толленса и Кребера. Их найдено в семенах «огонь-травы» 3,16%.

Определение крахмала большею частью производится путем гидролитического перевода его в глюкозу с пересчетом на крахмал.

Гидролиз, или осахарение крахмала, может быть произведен или минеральной кислотой, или под влиянием фермента диастаза. Под влиянием этого фермента крахмал переходит сначала в декстрины и мальтозу по уравнению:



Полученные декстрины и мальтозу гидролизуют соляной кислотой и образовавшуюся глюкозу количественно определяют по методу Бертрапа. Количество глюкозы пересчитывают на крахмал умножением на 0,9, так как 1 весовая часть глюкозы равна 0,9 весовым частям крахмала.

В результате применения указанного ферментативного метода определения крахмала в семенах «огонь-травы» найдено 15,16% такового.

Жир определялся по методу Сокслета. Семена «огонь-травы» содержат жира 28,03%. Жир имеет жидкую консистенцию и относится к невысыхающим маслам. Иодное число, определенное по методу Гюбля, равно 87,43%. Активность каталазы в семенах «огонь-травы», определенная по методу Баха и Оларина, составляет 0,0026 кислородных единиц и активность пероксидазы, определенная по методу Баха и Збарского, равна 0,025 кислородных единиц.

Как видно из приведенных данных, активность как каталазы, так и особенно пероксидазы, несравненно выше таковых в других частях этого растения.

В результате химического исследования семян «огонь-травы» мы имеем следующие данные (табл. 7):

Табл. 7

Влажность	8,44%
Зольность	4,65%
Общее количество фосфора по Нейману	0,98%
Общее количество азота по Кьельдалю	3,66%
Аминокислоты по Серензену	0,02%
Белок по Барштейну	11,22%
Аспарагин	1,60%
Азот нитратный	0,71%
Сахар	3,58%
Крахмал	15,16%
Клетчатка	27,22%
Пентозаны	3,16%
Жир	28,03%
Иодное число жира	87,43%
Активность каталазы	0,0026%
» пероксидазы	0,025%

Выводы

1. Дикорастущая «огонь-трава» окрестностей Новороссийска относится к виду *Dictamnus gymnostylis* Steven и представляет собой многолетнее растение. Цветы и листья обладают свойством давать на теле ожоги.

2. Эфирное масло содержится в цветах, листьях и корнях. Содержание его в листьях 0,24%, в цветах 0,12% и корнях 0,10%. Эфирное масло состоит из жидкой части и кристаллической. В жидкой части имеются терпены—эстрагол и карвон, в кристаллической—анетол.

3. В корнях содержится алкалоид диктамин и сапонин. В корнях в стадии вегетации найдено алкалоида 0,36%, в период цветения 0,35% и в период плодоношения 0,42%. Количество сапонина в корне вегетирующих растений составляет 1,01%, у цветущих 1,31% и у плодоносящих 1,67%.

4. Семена «огонь-травы» богаты жидким жиром, содержание которого составляет 28,03%. По иодному числу 87,43 жир относится к невысыхающим маслам. В семенах содержится 11,22% белковых веществ.

5. Дикорастущая «огонь-травы» является ценным сырьем для добытия эфирных масел.

ЛИТЕРАТУРА

1. Винтер, Географические расы в цикле форм Есенца. Гербарный материал Ботанического сада РСФСР, вып. 10, 1924.
2. Проф. Рутовский, Тр. Научно-исслед. хим.-фармац. ин-та, 1923.
3. Hegi, Illustrierte Flora von Mittel Europa, т. 5, ч. I.
4. Малеев, Растительность района Новороссийск—Михайловский перевал и ее отношение к Крыму, 1931.
5. Тервинский, Климат Ростовской области и Краснодарского края, 1938.
6. Дионисьев Д. Е. и Стрельченко А. Н., Химическое и анатомическое исследование семян картофеля, «Уч. зап. РГУ», в. 3, 1940.
7. C. Wehmer, Die Pflanzenstoffe, 1929.
8. Кизель А. Р., Практическое руководство по биохимии, 1938.
9. Thoms, «Ber. Pharm. Ges.», 1923.
10. Проф. Пигулевский, Эфирные масла, 1939.
11. Виноградова и Калугин, Переработка эфирного маслянистого сырья. Изд. Всесоюз. научно-исслед. ин-та эфир., 1939.
12. Проф. Рутовский и Виноградова, Тр. Научно-исслед. хим.-фар. ин-та, 1924.
13. Проф. Иванов Н. Н., Методы физиологии и биохимии растений, 1946.
14. Folin, Zeitschr. physiol. Chemie, 1937.

Д. Е. ДИОНИСЬЕВ

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СЕМЯН РАСТЕНИЯ МАШ, ВЫРАЩЕННЫХ В гор. ОШ и гор. РОСТОВЕ и Д.

Растение маш *Phaseolus aureus* Piper¹ относится к семейству бобовых. Это однолетнее растение, имеющее корень стержневой, стебель от основания ветвистый, имеет до 7 ветвей. Стебель бороздчатый, опушен большими волосками. Формы куста: прямостоячая, развалистая и стелющаяся.

Листья тройчатые, средний листочек треугольно-яйцевидный, боковые—асимметричные. Прилистники яйцевидные, прилистнички ланцетно-шиловидные. Листья мягко опушенные и по краю реснитчатые. Окраска листьев зеленая, темнозеленая и светлозеленая. Стебли, ветки и черешки часто бурые, редко темнофиолетовые или чисто зеленые.

Соцветие—кисть о 10—12 цветках, иногда цветков больше. Обычно в соцветии распускаются 5—8 цветков, остальные отмирают. Цветки грязно-фиолетово-желтые, редко темнофиолетовые или желтые.

Число плодущих бобов в соцветии 2—8, чаще 4. Бобы от 5—18 см. длины, ширина их 0,3—0,8 см., форма прямая или изогнутая, с перехватами между семенами или без них, вершина тупая или оттянутая в носик, в сечении боб округлый, реже сплюснутый. Окраска зрелых бобов светлокорицево-коричневая, коричневая или темнокоричневая, почти черная. Внутренняя сторона створок боба коричневая, коричнево-зеленая или белая. Число семян в бобе 7—15, большею частью в ростовском бобе 13—14. Семена мелкие, вес 1000 семян 15—80 г. Вес 1000 семян ростовских—27,6 г., ошских—23,1 г. Длина семени 4—5 см. Окраска семени бледножелтая, желтая, светлозеленая, густозеленая, коричнево-зеленая. На семени имеется рубчик в виде выступа. По литературным данным¹, от всходов до цветения протекает от 35 до 150 дней и больше, созревание—от 55 дней до отсутствия незрелых бобов.

Возделывается маш в Индии, Афганистане, Иране, Китае, Корее, Манчжурии, Абиссинии и в СССР—в республиках Средней Азии и в Дальневосточном крае.

Маш—растение, требовательное к влаге. В засушливых районах развиваются карликовые растения с очень небольшим числом бобов. В условиях наших среднеазиатских республик маш возделывается исключительно с орошением, также в Афганистане и Иране. В Индии маш культивируют в дождливый сезон. Маш—растение, очень требовательное в отношении температур. Он очень чувствителен к заморозкам. При -1° и -2°C он уже гибнет. Для созревания среднеспелых групп маша требуется 2250°C , при средней суточной температуре $+25^{\circ}\text{C}$. Маш прорастает при высокой т-ре. Оптимальная т-ра $+25-30^{\circ}\text{C}$ отвечает максимальной энергии прорастания. При $+15^{\circ}\text{C}$ получается пониженная всхожесть в 50—85%.

В первый период после всходов маш очень медленно растет. Быстрый рост начинается тогда, когда заканчивается ветвление. Первая тем-

пературная стадия у маша очень короткая. По длине световой стадии у маша имеются громадные различия и определенный географизм в расселении типов, характеризующихся различной длиной стадии. На северной границе культуры маша в Манчжурии и Дальневосточном крае СССР распространен маш с самой короткой световой стадией. На коротком дне он не сокращает и, наоборот, на длинном дне он не растягивает световой стадии.

Г. М. Попова при изучении маша пришла к выводу, что высокие температуры, необходимые для нормального развития маша, не позволяют продвигать эту культуру на север. Северную границу, по ее мнению, возможно наметить по 45° с. ш. Ростов лежит на 47° с. ш., следовательно, севернее намеченной границы возделывания маша.

Нами были высеяны семена маша на пригородном участке возле Ботанического сада 6/VI-44 г. Всходы появились в конце июня, а созревание не общее, а выборочное — в середине августа и к середине сентября созревание закончилось.

При химическом исследовании семян маша ростовского урожая 1944 г. и ошского урожая 1943 г. были определены: влажность, зольность, общее содержание фосфора, общий азот, белковые вещества, аминокислоты, аспарагин, жир, глюкоза, крахмал, витамин «С» и изоэлектрическая точка белков маша.

Влажность определялась путем высушивания в электрическом шкафу навески при 100—105°C до постоянного веса. Для ошского маша она оказалась 9,6% и для ростовского 11,95%.

Зольность была определена сжиганием навески в платиновом тигле в электрической печи. Сжигание производилось до тех пор, пока исчезли черные точки угля и зола приняла серовато-белый цвет. Зола в семенах ошского маша 3,59% и ростовского 3,28%.

Фосфор определялся по способу Неймана. Преимущество этого метода заключается в том, что он дает возможность определять общее содержание фосфора как органического, так и неорганического. В семенах ошского маша общего фосфора, выраженного в виде P_2O_5 , содержится 0,82% и ростовского—0,71%.

Общий азот был определен по методу Кьельдаля. Его содержится в ошском маше 3,6% и в ростовском 3,07%. Для уточнения вопроса о том, в состав каких соединений входит азот, было определено в семенах количественное содержание белка, аминокислот и аспарагина.

Белок определялся по методу Барштейна. При количественном определении белков пользуются их способностью давать осадки с солями тяжелых металлов: Cu, Pb, Hg, Sn, Fe, а небелковые соединения азота будут находиться в растворе. Осадок промывается, сушится, и азот данного осадка, принадлежащий белку, определяется по методу Кьельдаля. Азота белкового в семенах ошского маша имеется 3,36% и ростовского—2,99%. При умножении данных чисел на коэффициент 6,25 получаем белка в семенах ошского маша 21% и ростовского 18,75%, а при пересчете на сухое вещество для ошских семян 23,02% и ростовских 20,99%.

Определение аминокислот было проведено по методу Серензена². В ошском образце аминокислот имеется 0,04% и в ростовском—0,02%. Амиды кислот в растениях находятся в форме аспарагина. Последний был определен по методу Фолина³. Амидокислот в семенах ошского маша имеется 1,28%, а ростовского—1,20%. По исследованию Благовещенского⁴ белок маша содержит альфа- и бетаглобулин. Альфаглобулин труднее растворим в солевых растворах и по освобождению кислоты хорошо растворяется в воде. Бетаглобулин хорошо растворим в

разбавленных растворах поваренной соли (менее 2%). Глобулины маша при гидролизе дают следующие аминокислоты: цистин, лизин, гистидин, аргинин, триптофан. В глобулине маша отсутствуют: гликоколь, аланин, валин, лейцин, пролин, фенилаланин, аспарагиновая кислота, глутаминовая кислота, серин, тирозин, аммиак.

Большое практическое значение имеет определение изоэлектрической точки белка, когда количество заряженных электричеством белковых частиц становится минимальным, а количество незаряженных белковых частиц становится максимальным. Незаряженные белковые частицы обладают иными свойствами, чем белковые ионы, что и определяет биологическое значение изоэлектрической точки белков. Именно ряд белков в изоэлектрической точке не стабилен, а выпадает в осадок, переходит в состояние геля. Другие белки, хотя и стабильны в изоэлектрической точке, но осаждаются в ней гораздо легче, чем при любой другой концентрации водородных ионов.

В изоэлектрической точке белки в наименьшей степени гидратированы, обладают наименьшей вязкостью и наиболее чувствительны к действию различных дегидрирующих агентов, к осаждению спиртом, к свертыванию кипячением. Изоэлектрическая точка белков маша была определена методом получения наибольших осадков при приливании р-ра белка в титрованный р-р уксусной кислоты. Изоэлектрическая точка белков ростовского и ошского маша равна 5,9, что указывает на одинаковый качественный состав белков семян ростовского и ошского маша.

Глюкоза была определена по методу Бертрана. В семенах ошского маша ее содержится 1,22% и ростовского—1,23%. После инверсии определено было этим же методом общее количество сахаров, равное для ошских семян 2,84% и ростовских—3,34%. Следовательно, сахарозы содержится в ошских семенах 1,62%, ростовских—2,11%.

Определение крахмала сделано было путем гидролитического переваривания его в глюкозу, с пересчетом на крахмал. Гидролиз крахмала произведен был под влиянием фермента диастаза с последующим гидролизом образовавшейся мальтозы водным раствором соляной кислоты. Глюкоза определена была по методу Бертрана. Количество глюкозы пересчитывается на количество крахмала умножением на 0,9.

В результате применения указанного ферментативного метода определения крахмала в семенах ошского маша его содержится 46,4% и ростовского—46,2%.

Клетчатка определена была по методу Кенига. В семенах ошского маша ее содержится 10,7% и ростовского—11,1%. Определение пентозанов произведено было по методу Толленса и Кребера. Пентозанов в семенах ошского маша содержится 1,4% и ростовского—1,6%.

Определение лигнина производилось по методу Вильштеттера и Цехмейстера. Этот метод основан на растворении клетчатки в 41% сверхконцентрированной HCl и взвешивании нерастворимого промытого и высушенного остатка лигнина. В семенах маша имеются следы лигнина. Жир был определен по методу Сокслета. В семенах ошского маша жира содержится 0,87%, ростовского—0,94%.

Витамин «С» принимает большое участие в окислительно-восстановительных процессах в животном организме. Поэтому наличие его в пищевых продуктах повышает качество последних. Определение витамина «С» произведено было по методу Тильманса. В семенах ошского и ростовского маша содержится 2,3 хим. единиц на 100 г. массы.

Данные химического исследования семян маша, а также литературных материалов, приводятся в нижеследующей таблице:

Таблица химиче состава семян маша

	по Vee	по Church	По данным автора	
			ростовские семена	ошские семена
Влажность	11,5	11,4	11,95	9,6
Зольность	3,80	3,8	3,28	3,59
Белок	24,76	23,8	18,75	21
Аминокислоты	—	—	0,02	0,04
Аспарагин	—	—	1,2	1,28
Жир	1,5	2	0,94	0,87
Сахар и крахмал	50,41	50,6	49,54	49,23
Общее колич. фосфора	—	—	0,71	0,82
Лигнин	—	—	следы	
Клетчатка	—	—	11,1	10,7
Пентозаны	—	—	1,6	1,4
Витамины «С»	—	—	2,3 х. ед.	2,3 х. ед.
Глюкоза	—	—	1,23	1,22
Сахароза	—	—	2,11	1,62
Крахмал	—	—	46,2	46,4

Выводы

1. Семена бобового растения маша *Phaseolus aureus* Piper, вывезенные из Средней Азии и высаженные в окрестностях Ростова на Дону, полностью созрели и дали вполне удовлетворительный урожай.

2. Сравнительное химическое исследование ошских и ростовских семян маша показало, что при расчете на сухое вещество белковых веществ в ошских семенах содержится 23,08%, ростовских—20,99%, жира в ошских семенах—0,95% и ростовских—1,05%, сахара и крахмала в ошских семенах—49,23%, ростовских—49,54% и витамина «С» в семенах обеих местностей 2,3 химических единиц на 100 г. массы.

3. Вес 1000 ростовских семян равен 27,6 г. и ошских—23,1 г., следовательно, ростовские семена крупнее ошских.

ЛИТЕРАТУРА

1. Попова Г. М., Культурная флора СССР, в. 4, стр. 573, 1937.
2. Дионисьев Д. Е. и Стрельченко А. Н., Химическое и анатомическое исследование семян картофеля, «Уч. зап. РГУ», в. 3, 1940.
3. Folin, Zeitschr. physiol. Chemie, 1937.
4. Благовещенский, Биохимия растений, 1934.

В. А. КАРНИЦКИЙ

ПОТЕНЦИАЛЫ РАЗРЯДА КИСЛОРОДА НА ПЛАТИНОВОМ АНОДЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

В качестве анода в электроанализе используется почти исключительно платина. Изучение электрохимического поведения платинового (кислородного) анода является поэтому особенно важным для понимания электроаналитического процесса и нахождения оптимальных условий напряжения на электродах при электроосаждении различных металлов. Платиновый анод (кислородный электрод) изучался многими исследователями: Гельмгольцем¹, Нернстом², Лебланом³, Ферстером⁴ и др., но, как правило, опыты проводились при комнатных температурах и только Боуденом⁵ (1930 г.) были изучены потенциалы разряда кислорода на гладкой платине при нагревании от 14° до 81°C в 0,2 N H₂SO₄.

Надо подчеркнуть, что в практическом электроанализе постоянно применяется нагревание электролита, которое существенно изменяет все условия протекания электролиза. Так, при т-ре кипения, как было показано мною⁶, процесс электроосаждения ряда металлов без механических мешалок достигает максимального и весьма значительного ускорения. Потенциалы разряда кислорода на платиновом аноде также значительно изменяются (понижаются), что очень заметно сказывается на клеммовых напряжениях.

Электродные потенциалы при различных температурах

Стремление найти критерий для оценки и сравнения процесса электролиза при различных температурах, вплоть до т-ры кипения электролита, настоятельно приводило автора данного исследования к необходимости вскрыть хотя бы относительные и даже условные значения электродных потенциалов металлов и кислородного электрода, воспроизводящиеся в условиях электролиза при разных температурах.

Несмотря на невозможность получения абсолютных значений $\frac{dE}{dT}$ для отдельных электродных потенциалов — см., напр., Фрумкин А. Н.⁸ — можно было, сохраняя одну и ту же стандартную систему «насыщенный при 20°C каломельный электрод и насыщ. KCl (мост)», измерить всевозможные потенциалы электродов при других температурах по отношению к этой системе. Этим не устраняется, конечно, некоторое различие в диффузионных потенциалах в случае различных растворов. Для определения падения потенциала вдоль электролитического ключа, вследствие различия температур на разных концах, мы также не имеем метода. Можно думать, однако, что этот скачок потенциала должен быть невелик, так как почти равные подвижности ионов K и Cl¹ при нагревании стремятся выравняться. Сохраняя при всех измерениях постоянным такое жидкостное соединение, мы можем получить условные температурные коэффициенты различных электродов, относящиеся к данному методу измерений, и найденные величины использовать при сравнении результатов различных электроанализов.

Электроаналитики как раз именно и указывают обычно хорошо воспроизводимые, эмпирически найденные оптимальные величины ЭДС, которые необходимо соблюдать между стандартным электродом при комнатной т-ре и катодом электролитической ячейки, выдерживаемой при т-ре, благоприятной для электроанализа. Все полученные в настоящем исследовании величины, обозначенные, как электродные потенциалы (ЭП) изучаемых электродов, имеют указанное выше значение. Ввиду того, что ЭП обычно относят к N-водородному электроду, принятому за нуль, все ЭП также перечислены мною по отношению к этому стандартному электроду, считая E кат. насыщенного равным 0,245 V по водородному электроду.

Электроанализ гораздо чаще проводится без специального контроля катодного потенциала, но при этом аналитиками постоянно используется измерение приложенной ЭДС (напряжение на электродах) надежным вольтметром, показания которого дают с известной точностью разность потенциалов «анод—катод» при любых температурах измерения. Знание соотношения между величинами ЭП катода и анода, измеренными по стандартному электроду при данной температуре и дающимся вольтметром напряжением на электродах при той же т-ре, должно дать аналитику добавочное средство наблюдения над протеканием электролиза и облегчить выяснение зависимости электроанализа от различных других условий.

Исходя из вышеизложенного, для измерения ЭДС по компенсационному методу мною использовалась цепь:

Насыщ. каломельн. электрод—нас. KCl—мост—измеряемый электрод

$T_1 \qquad T_1 < T_2 \qquad T_2$

T_1 в большинстве случаев была равна 20°C.

Для измерения же напряжения на электродах применялся точный вольтметр магнито-электрической системы на 3 V, цена деления 1°=20 mV. Сила тока измерялась миллиамперметром и амперметром также магнито-электрической системы.

«Минимальные» потенциалы разряда кислорода на платине в зависимости от концентрации кислоты и температуры

Для систематического изучения потенциалов разряда кислорода (E_{O_2}) мною был намечен, наряду с методом Поггендорфа, метод измерения так называемого «минимального» напряжения разложения (термин условный) электролита при постоянной концентрации катиона (0,1 N $CuSO_4$), но изменяющейся концентрации серной кислоты. В каждой серии опытов при $T = Const_1$ и $C_{Me} = Const_2$ разряд катионов Cu должен происходить при неизменном потенциале. Таким образом, изменение величин напряжения разложения при данной температуре, но разной кислотности, должно показать только изменение E_{O_2} («минимального» потенциала разряда кислорода).* Согласно положению Леблана, напряжение разложения (П) при данной температуре: $P = E_a - E_k$, где E_a —потенциал разряда на аноде, а E_k —потенциал разряда на катоде. Следовательно, $E_a = P + E_k$. Это выражение действительно для всех температур, поэтому по измеренному П и известному E_k при каждой т-ре можно было бы вычислить потенциалы анода.

К сожалению, у нас нет метода измерения действительных потенциалов меди при различных температурах, но так как практически в электроанализе приходится использовать значение потенциалов меди, изме-

* Под этим термином понимается потенциал разряда кислорода, соответствующий одновременно начавшемуся разряду катиона.

ренные при разных температурах принятым нами методом, можно условно принять эти значения для вычислений потенциалов E_{O_2} по формуле $E_{O_2} = P + E_{Cu}$ и, таким образом, связать условные, но воспроизводимые величины E_a и E_k с измеренным при помощи вольтметра П. В 0,1 N растворе $CuSO_4$ потенциал медного электрода при любой постоянной температуре может лишь ничтожно изменяться при добавлении кислоты, так что его можно считать постоянным. При нагревании E_{Cu} , найденный в принятых нами условиях, закономерно увеличивается и может быть точно вычислен. Найденный мною температурный коэффициент $\frac{dE}{dT}$ для 0,1N $CuSO_4 / Cu$ равен $7,8 \cdot 10^{-4} V / ^\circ C$. Следовательно, для изученных нами температур 100°, 96°, 50°, 35° и 20° мы имеем:

$$E_{Cu, 100^\circ} = 0,289 + 7,8 \cdot 10^{-4} (100 - 20) = 0,351V; E_{96^\circ} = 0,348V; E_{50^\circ} = 0,312V; E_{35^\circ} = 0,301V; E_{20^\circ} = 0,289V.$$

Эти величины должны быть прибавлены к найденным из опыта напряжениям разложения П при данных температурах и концентрациях серной кислоты, чтобы получить соответствующие потенциалы разряда кислорода по водородной шкале.

В сводных таблицах 1—4 приведены полученные путем снятия кривых «E/J» данные для напряжения разложения и вычисленные «минимальные» потенциалы разряда кислорода. В столбце 1-м указаны концентрации добавленной серной кислоты, во 2-м—измеренное в опыте напряжение разложения П, в 3-м—вычисленный по формуле $E_a = P + E_k$ потенциал разряда кислорода, в 4-м приводится вычисленный по найденному мною общему эмпирическому уравнению (см. ниже) потенциал разряда кислорода E_1 , в 5-м дается непосредственно измеренный потенциал анода E_2 (по методу Поггендорфа).

Т а б л и ц ы

Концентрация H_2SO_4 (нормальность)	П (вольт)	$E = P + E_k$	E_1 (вычисл.)	E_2
20° C				
Табл. 1				
0,10	1,34	1,62	1,64	1,72
0,25	1,38	1,67	1,69	1,75
0,50	1,45	1,74	1,725	1,77
1,00	1,48	1,77	1,760	1,78
2,00	1,495	1,785	1,795	1,82
35° C				
Табл. 2				
0,10	1,26	1,56	1,57	1,65
0,25	1,33	1,63	1,62	1,65
0,50	1,34	1,64	1,65	1,68
1,00	1,38	1,68	1,683	1,73
2,00	1,40	1,70	1,715	1,75
50° C				
Табл. 3				
0,10	1,21	1,52	1,515	1,49
0,25	1,24	1,55	1,552	1,51
0,50	1,260	1,57	1,579	1,51
1,00	1,30	1,61	1,607	1,62
2,00	1,33	1,64	1,635	1,63

Концентрация H ₂ SO ₄ (нормальность)	П (вольт)	E = П + E _к	E ₁ (вычисл.)	E ₂
96% С				Табл. 4
0,10	0,97	1,32	1,32	—
0,25	0,99	1,34	1,34	—
0,50	1,00	1,35	1,358	—
1,00	1,01	1,36	1,373	1,41
2,00	1,03	1,38	1,388	1,42

Все полученные экспериментальные данные для $E = П + E_k$ давали наилучшую воспроизводимость (2—3 измерения) и были обобщены мною в виде эмпирического уравнения, выражающего зависимость «минимальных» потенциалов разряда кислорода на платине от концентрации серной кислоты и температуры.

Это было сделано по следующим соображениям и основаниям. Нанесенные на график «E₀₂/C кислоты кривые потенциалов E₀₂ при каждой выбранной температуре оказывались близкими к логарифмическим. Поэтому для каждой постоянной t-ры были найдены уравнения типа $E = a + b \lg C$ по 2-м опытным точкам, приведенным во 2-м столбце таблицы (при 2-х концентрациях серной кислоты—1,0 N и 0,1 N). Остальные опытные точки оказались при этом весьма близкими к вычисленным по уравнению. Привожу полученные мною первоначальные уравнения для каждой температуры:

- 1) Для 20° С $E_{20} = 1,77 + 0,12 \lg C$
- 2) > 35° > $E_{35} = 1,68 + 0,12 \lg C$
- 3) > 50° > $E_{50} = 1,61 + 0,08 \lg C$
- 4) > 96° > $E_{96} = 1,36 + 0,04 \lg C$

При сопоставлении этих уравнений обнаруживается правильное уменьшение величин a и b с повышением температуры. Особенно четко это видно для величин a. При нанесении их на график по температуре: «a/t°» и «b/t°» получается расположение точек, близкое к прямым линиям (черт. 1).



Величина a в зависимости от температуры

Чертеж 1.

Исходя из этого графика, были вычислены температурные коэффициенты для a и b и дано обобщенное эмпирическое уравнение для воспроизводимых «минимальных» потенциалов разряда кислорода на платиновом аноде, обнимающее все температуры и концентрации кислоты.

Уравнение имеет вид: $E = 1,760 - 5,110^{-3} \Delta T + (0,120 - 9,4 \cdot 10^{-4} \Delta T) \lg C$ (1), где $\Delta T = t^\circ - 20^\circ$ и C — концентрация серной кислоты. Вычисленные по обобщенному уравнению (1) частные уравнения лишь немного отличаются от приведенных выше:

- 1) Для 20° $E_{20} = 1,760 + 0,12 \lg C$
- 2) > 35° $E_{35} = 1,673 + 0,106 \lg C$
- 3) > 50° $E_{50} = 1,597 + 0,092 \lg C$
- 4) > 96° $E_{96} = 1,36 + 0,049 \lg C$

Полученные вычислением по уравнению (1) величины E₁ приведены для сравнения с опытными данными в таблицах, при чем обнаруживается достаточно хорошее совпадение найденных эмпирически и вычисленных величин. Таким образом, определения напряжения разложения показали, что потенциалы разряда кислорода на платиновых электродах, измеренные точным вольтметром, достаточно надежно воспроизводятся при различных концентрациях кислоты и температурах, закономерно изменяясь при изменении условий.

Измерение потенциалов кислородного электрода по методу Поггендорфа позволяло брать отсчеты с большим числом знаков (до 0,001V), но воспроизводимость их в условиях электролиза была значительно хуже и закономерность изменения их с температурой улавливалась менее четко.

Потенциалы разряда кислорода на гладкой платине в 0,2N H₂SO₄ при различных температурах и плотностях тока, по данным Боудена

Как правило, электроанализ протекает при довольно значительной силе тока, поэтому весьма желательным и важным для электроаналитика является вычисление потенциалов разряда кислорода на аноде при различных плотностях тока. К сожалению, в опубликованной работе Боудена⁵, посвященной данному вопросу, не приводятся подробные числовые данные, и все результаты выражены лишь в виде графиков — правда, весьма четких. Определение потенциалов разряда кислорода проводилось им по насыщенному каломельному электроду, находившемуся вне термостата, т. е. сходно с применяющимся в электроанализе методом.

З. А. Иофа⁹ указывает, что ввиду того, что мы не знаем точного температурного коэффициента каломельного электрода, а также не имеем возможности вычислить падение потенциала на местах градиента концентрации и градиента температуры, — из данных Боудена нет возможности точно вычислить величину перенапряжения для разных t-р. Однако, однотипность методики измерения потенциалов Боудена с принятой нами, позволяет найденные им величины использовать для обсуждения условий протекания и результатов электроанализа.

Для сравнения полученных нами значений E₀₂ с результатами Боудена, его графики «E₀₂/lg J» были использованы мною для вычисления потенциалов разряда и соответствующих плотностей тока. Данные для вычислений были получены путем тщательного промера циркулем ординат и абсцисс каждой экспериментальной точки. На черт. 3 стр. 112 цитированной работы Боудена масштаб чертежа позволял сделать это для потенциалов разряда кислорода с точностью до 0,005V и для логарифмов плотности тока — до 0,01. Все данные сведены мною в виде таблиц (табл. 5—8).

Экспериментальные данные Боудена (Ен) и вычисленные мною по формуле (2) величины Е₁ потенциалов разряда кислорода

14° С Табл. 5				
Е кал. нас.	Е _n	lg J	J	Е ₁ (вычисл.)
1,330	1,58	0,22	1,7 · 10 ⁻⁷	1,612
1,36	1,61	0,507	3,2 · 10 ⁻⁷	1,614
1,375	1,625	0,650	4,5 · 10 ⁻⁷	1,629
1,395	1,645	0,77	5,9 · 10 ⁻⁷	1,643
1,48	1,730	1,51	3,2 · 10 ⁻⁶	1,724
1,57	1,82	2,35	2,2 · 10 ⁻⁶	1,816
1,605	1,855	2,62	4,2 · 10 ⁻⁶	1,846
1,635	1,885	2,92	8,3 · 10 ⁻⁶	1,879
1,660	1,91	3,20	1,6 · 10 ⁻⁵	1,910
1,685	1,935	3,43	2,7 · 10 ⁻⁵	1,935

35° С Табл. 6				
Е кал. нас.	Е _n	lg J	J	Е ₁ (вычисл.)
1,36	1,61	1,18	1,52 · 10 ⁻⁶	1,610
1,405	1,655	1,55	3,54 · 10 ⁻⁶	1,656
1,445	1,695	1,85	7,08 · 10 ⁻⁶	1,693
1,475	1,725	2,12	1,32 · 10 ⁻⁵	1,726
1,56	1,810	2,8	6,31 · 10 ⁻⁶	1,809
1,61	1,860	3,17	6,47 · 10 ⁻⁶	1,855
1,65	1,900	3,55	3,55 · 10 ⁻⁵	1,902
1,685	1,935	3,85	7,08 · 10 ⁻⁵	1,929
1,695	1,945	4,07	1,17 · 10 ⁻⁴	1,946

57° С Табл. 7				
Е кал. нас.	Е _n	lg J	J	Е ₁ (вычисл.)
1,325	1,575	1,68	4,8 · 10 ⁻⁶	1,587
1,375	1,625	1,88	7,6 · 10 ⁻⁶	1,614
1,43	1,680	2,30	2 · 10 ⁻⁵	1,670
1,463	1,715	2,65	4,5 · 10 ⁻⁵	1,718
1,50	1,750	2,93	8,5 · 10 ⁻⁵	1,756
1,530	1,780	3,10	1,3 · 10 ⁻⁴	1,778
1,55	1,800	3,30	2 · 10 ⁻⁴	1,805

81° С Табл. 8				
Е кал. нас.	Е _n	lg J	J	Е ₁ (вычисл.)
1,33	1,58	2,20	1,6 · 10 ⁻⁵	1,58
1,395	1,645	2,70	5 · 10 ⁻⁵	1,655
1,45	1,700	3,07	1,2 · 10 ⁻⁴	1,710
1,47	1,720	3,26	1,8 · 10 ⁻⁴	1,739
1,60	1,850	4,0	1 · 10 ⁻³	1,85

Аналогично предыдущему, из этих чисел мною было найдено общее уравнение для потенциалов разряда кислорода на гладком платиновом аноде в 0,2 N растворе серной кислоты в зависимости от плотности тока и температуры. Общее уравнение имеет следующий вид:

$E = 1,530 - 4,597 \cdot 10^{-3} \Delta T + (0,114 + 6,01 \cdot 10^{-4} \Delta T) \lg (2)$, где ΔT — разность температур данной и 20°, J — плотность тока в А/см² · 10⁻⁷. Для температур, при которых проведены измерения Боуденом, частные уравнения таковы:

$$\begin{aligned} E_{14} &= 1,558 + 0,11 \lg J \\ E_{35} &= 1,465 + 0,123 \lg J \\ E_{57} &= 1,36 + 0,135 \lg J \\ E_{81} &= 1,25 + 0,15 \lg J \end{aligned}$$

Для сравнения вычисленных по нашему уравнению (2) величин Е₁ с опытными данными Боудена Ен первые значения приведены в столбцах 5 сводных таблиц. Совпадение величин следует считать очень хорошим, принимая во внимание наш метод получения исходных данных. Выведенное уравнение может быть использовано для вычислений в электроанализе при сернокислой среде.

Сравнение наших опытных данных с данными Боудена

На основании полученного уравнения (2) можно вычислить и «минимальный» потенциал разряда кислорода на платиновом электроде, зная величину плотности тока при этом разряде. Величины напряжения разложения обычно четко находятся графически из пересечения продолжения прямых силы тока при электролизе и остаточного тока. Последняя прямая практически проходит у самой оси абсцисс. Фактические же величины силы тока в области потенциалов, близких к напряжению разложения, колеблются, и граница перехода от остаточного тока к току, зависящему от массового разряда ионов данного металла, несколько «размазана».

Остаточный ток, согласно нашим наблюдениям, в зависимости от условий, колеблется в пределах от нескольких сотых долей миллиампера до 1 mA на 100 см².

Примем за минимальную величину тока, которую будем считать границей перехода к массовому разряду, плотность тока в 0,1 mA/100 см² = 10⁻⁶ А/см². Такую силу тока мы можем использовать для вычислений по уравнению (2), поскольку она лежит выше самой минимальной 1,7 · 10⁻⁷ А/см², для которой найденная закономерность соблюдается (в графике Боудена точка для Е₀₂ при этой силе тока лежит на соответствующей логарифмической прямой).

Величины Е потенциалов разряда кислорода на Pt-Аноде

Табл. 9

T°	H ₂ SO ₄ 0,2N		По данным Боудена			Е ^{**} мин.	По нашим данным		
	Е	плотность тока J	Е	плотность тока J	Е ₁		Е мин.	Е мин.	T°
	(V)	(А/см ²)	(V)	(А/см ²)	При J = 10 ⁻⁶ C = 0,2N	C = 0,2N	C = 0,1 N	C = 0,25N	
14°	1,935	2,7 · 10 ⁻⁴	1,58	1,7 · 10 ⁻⁷	1,668	1,703	—	—	14°
20°	—	—	—	—	—	1,676	1,65	1,71	20°
35°	1,860	1,47 · 10 ⁻⁴	1,61	1,52 · 10 ⁻⁴	1,588	1,599	1,56	1,63	35°
57°	1,800	2,10 ⁻⁴	1,575	4,8 · 10 ⁻⁶	1,495	1,511	1,51	1,515	57°
81°	1,703	1,2 · 10 ⁻⁴	1,58	1,6 · 10 ⁻⁵	1,40	1,405	—	—	81°
96°	—	—	—	—	—	—	1,32	1,34	96°

C — концентрация H₂SO₄.

В таблице 9 для сравнения приведены:

- 1) опытные величины Е Боудена при значительных плотностях тока J порядка 10⁻⁴ А/см²;
- 2) опытные величины Е Боудена при наименьших значениях J, наблюдавшихся указанным автором при исследовании;
- 3) вычисленные по уравнению (2) величины Е₁ при плотности тока и

* Величины, помеченные *, вычислены по уравнению (2).
** Величины, помеченные **, вычислены по уравнению (1).

0,1 мА/100 см.² («минимальные» потенциалы разряда, соответствующие данным Боудена);

4) вычисленные по нашему уравнению (1) величины $E_{\text{мин}}$, «минимальных» потенциалов разряда кислорода в растворе 0,1 N CuSO₄, подкисленном до 0,2 N H₂SO₄, что близко соответствует условиям исследования Боудена;

5) наши опытные данные для «минимальных» потенциалов разряда кислорода в растворах 0,1 N CuSO₄, подкисленных до 0,1 N и 0,25 N H₂SO₄.

Сравнение величин E_1 и $E_{\text{мин}}$ при $C=0,2N$ дает вполне удовлетворительное согласование данных Боудена и наших данных, вычисленных по формуле (1). Расхождения почти не превышают ошибок опыта. Найденные эмпирические формулы (1) и (2) по рассмотренным выше причинам (стр. 49—51) не могут дать вполне обобщающих теоретических результатов, тем не менее показывают определенную закономерность в изменении потенциалов разряда кислорода, выявленную в обычных условиях электроанализа или сходных с ними.

Полученные формулы позволяют связать условные величины катодного и анодного потенциалов, измеряемые при электроанализе металлов на основании показаний вольтметра и амперметра в частных условиях опытов, проводящихся в сернокислой среде. Эти формулы были использованы мною при изучении скорости процесса электроосаждения меди при различных температурах, при чем вычисленные по измеренным Π и силе тока данные значительно облегчили сравнение результатов электроанализа. Показания вольтметра при использовании предложенных мною формул могут быть применены для правильной регулировки потенциалов катодного осаждения металла.

Экспериментальные данные для построения кривых «E/J», необходимых для измерения Π , а также данные измерений $E_{\text{св}}$ при различных температурах, в настоящей статье не приведены.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. V. Helmholtz, Akad. Berichte, Berlin, 567 (1873); 647 (1883).
2. W. Nernst, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 30, 1547 (1897).
3. M. Le Blanc, Z. physik. Chem., 12, 340 (1893).
4. F. Foerster и A. Pignet, Z. Elektrochem., 10, 74 (1904).
5. F. P. Bowden, Proceedings of the Royal Society (London) A, 126, 107—125 (1930).
6. В. А. Карлицкий, «Зап. лаборатория» 10, 265 (1941). Краткий реферат в Chemical Abstracts, 35, 7315 (1941).
7. В. А. Карлицкий, Бюллетень ВХО им. Менделеева, № 5, стр. 41 (1940).
8. А. Н. Фрумкин, Сообщения о научно-технич. работах в республике, вып. 24, 2-я конференция по физ.-хим. вопросам 116—133, Химтехиздат (1933).
9. З. А. Иофа и К. П. Никулдн, «Журн. физич. химия», 18, 137 (1944)

П. Н. КОВАЛЕНКО

НОВЫЙ МЕТОД ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СВИНЦА НА КАТОДЕ

Введение

Свинец с большим трудом электролизуется на катоде из растворов простых солей, несмотря на то, что он обладает лишь незначительной химической поляризацией.

С другой стороны, перенапряжение водорода на свинце, вследствие большого сопротивления выделению водорода на этом металле, очень велико. В ряду перенапряжений более 30 металлов он стоит на одном из первых мест¹.

Сам свинец, повидимому, является хорошим деполаризатором при выделении водорода под влиянием нитрат-ионов². Поэтому, для выделения свинца на катоде выгодно вести электролиз в присутствии нитрат-ионов.

На практике свинец ведет себя в противоречии с теоретическими предпосылками; он чаще всего выделяется на аноде; на катоде же удается получить его только в виде губчатого, неудобного для взвешивания, осадка.

Именно вследствие этого, большинство исследователей рекомендует электролизовать свинец на аноде³, на котором он полностью выделяется лишь при строго определенных условиях. Часто свинец выделяется одновременно и на катоде, и на аноде, и поэтому приходится взвешивать оба электрода.

Первые попытки выделить свинец на катоде были предприняты в 1907 г. Зандом⁴, выделившим его из раствора, содержащего 2 мл. концентрированной азотной и 15,0 г. виннокаменной кислоты.

В 1912 г. Гартенмейстер⁵ осаждал свинец на катоде. Он избегал выделения его на аноде, добавляя в качестве анодного деполаризатора галловую кислоту.

В 1916 г. Скопг и Броун⁶ применяли в качестве деполаризатора солянокислый гидроксилламин, добавляемый ими в количестве 2,0 г.

Энгеленбург⁷ подтвердила данные Скопг'а и Броуна, внося некоторые незначительные изменения в методику их определения.

Ласснер⁸, проверяя метод Скопг'а и Броуна, видоизменяет его: он ведет электролиз при большей концентрации соляной кислоты (30—40 мл.).

Что касается электролиза свинца на аноде в виде двуокиси, то литературный обзор развития этого метода достаточно подробно изложен в руководстве А. Классена⁹ и А. Фишера и А. Шлейхера¹.

Экспериментальная часть

Из приведенных А. Классеном и А. Фишером и А. Шлейхером литературных данных видно, что, несмотря на многочисленные методы электролиза свинца в виде двуокиси, большинство из этих способов не опти-

чается ни точностью, ни простотой, а в некоторых случаях выделение свинца даже занимает много времени. Особенно много затруднений возникает тогда, когда приходится вести определение свинца в присутствии других металлов, которые потом также подвергаются электролизу.

В этом случае после отделения свинца очень часто нельзя обойтись без добавочных химических обработок, чтобы получить соответствующую среду, пригодную для электролиза металлов, сопутствующих свинцу (висмут, кадмий, цинк и т. д.).

Для нахождения условий выделения свинца на катоде в виде металла из лимоннокислой и виннокислой среды были поставлены следующие опыты:

1. Выяснение оптимального напряжения при электролизе свинца.
2. Нахождение температуры, при которой происходит наиболее быстрое выделение свинца в наилучшей форме осадка.
3. Влияние концентрации виннокислого натрия на процесс осаждения свинца.
4. Влияние цитрата натрия на электролиз свинца.
5. Влияние pH на электролиз свинца.

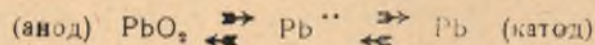
При этом изменялась лишь концентрация азотной кислоты при одной и той же концентрации цитрата и тартрата натрия.

6. Влияние концентрации азотной кислоты при отсутствии тартрата натрия на выделение свинца на катоде.

Нахождение оптимального напряжения при электролизе свинца

Предварительные опыты показали, что в среде лимоннокислого и виннокислого натрия (pH = 7,2) осаждение свинца происходит вначале на обоих электродах. Спустя некоторое время перекись свинца на аноде быстро растворяется и полностью выделяется на катоде в виде металла.

При данных условиях выделения свинца между перекисью, выделенной на аноде, и катионом свинца устанавливается равновесие по следующей схеме:



По мере осаждения свинца на катоде, катионы убывают из раствора, а вслед за этим происходит полное растворение перекиси свинца на аноде.

Однако, при повторении этих опытов оказалось, что этот процесс во времени не воспроизводится. При одних и тех же условиях электролиза процесс трансформации происходил от 20 до 60 мин. и более.

В чем же заключается причина такого поведения электролизуемого свинца?

Оказывается, что pH среды сильно влияет на скорость электролиза; с понижением pH количество двуокиси свинца на аноде уменьшается, растворение ее на этом электроде ускоряется, воспроизвести же время электролиза не удается.

Кроме того, при пониженном pH качество осадка свинца ухудшается.

Было замечено, что в тот момент, когда начинается превращение перекиси свинца в металл, напряжение резко падает, а вслед за этим самопроизвольно повышается.

Далее, в результате опытов оказалось возможным вызвать растворение осажденной на аноде двуокиси свинца быстрым понижением напряжения в необходимый для нас момент.

Поэтому после электролиза, в продолжение 5—8 минут, когда свинец выделяется на обоих электродах, с целью создания импульса быстрой трансформации свинца и выделения на катоде всего его количества, необходимо резко понизить напряжение, от 1,8 до 1,6—1,7 в., введением сопротивления, равного 50—100 ом.

После того, как процесс растворения перекиси свинца уже начался, напряжение продолжает самопроизвольно падать до 1,1—1,2 в. Растворение двуокиси свинца на аноде продолжается 1—1½ мин., после чего можно выключить дополнительное сопротивление.

При этом напряжение сначала повышается на небольшую величину, а затем самопроизвольно поднимается до первоначальной величины, а иногда и выше, по мере исчезновения катионов из раствора.

Эти опыты производились при температуре кипения, концентрации лимоннокислого натрия $\approx 0,043$ М, тартрата натрия $\approx 0,045$ М, pH этой смеси—7,2. Электролиз проводился до полного выделения свинца.

В случае электролиза при напряжении 1,2—1,5 в. внешний толчок для ускорения растворения двуокиси свинца на аноде в большинстве случаев не является необходимым, так как сейчас же после начала электролиза выделявшаяся PbO_2 на аноде начинает растворяться.

Когда же при растворении PbO_2 напряжение падает, то при дальнейшем выделении свинца на катоде оно самопроизвольно не повышается при выключении сопротивления. Наоборот, чтобы привести напряжение к первоначальной величине, необходимо выключить еще добавочное сопротивление.

Катод при вышеуказанных напряжениях покрывается плотным, равномерным нестирающимся слоем. При напряжении 1,6 в. осадок становится несколько худшего качества; верхний слой стирается. Напряжение в 1,7—1,8 вольт сокращает электролиз до 15 минут, но осадок становится еще хуже. Верхний слой осадка получается еще более стирающимся, но работать с ним еще возможно. При напряжении 2 в. время выделения металла уменьшается до 12,5 мин.; осадок получается настолько рыхлым, что с ним работать уже не представляется возможным.

Таким образом, наиболее подходящим напряжением при наших условиях оказывается 1,5 в. Время электролиза—17 минут. На рис. 1 показан процесс электролиза в координатах: время—напряжение.

Оптимальная температура электролиза. Влияние t-ры на скорость электролиза и качество выделяемого свинца мы исследовали при постоянном напряжении, равном 1,5 в., и при тех же концентрациях добавок, которые применялись в опытах первой серии (pH = 7,2).

Время выделения металлов было постоянным—17 минут. Исследовался ход электролиза при 22°, 45°, 64°, 72°, 82° и 100°.

Ниже приводится табл. 1, показывающая поведение свинца во время электролиза при различных температурах (скорость и ускорение выделения свинца на аноде и катоде и т. д.).

Наибольшее ускорение электролиза, выражаемого в % выделенного металла на катоде, наблюдается в интервале t-р между 45° и 72°С, а на аноде—между 64° и 72°. В интервале между 72° и 82° начинается замедление электролиза металла на аноде и, наконец, сильное возрастание замедления имеет место между 82° и 100°. Около 100°С скорость выделения свинца на аноде равна нулю. В большинстве случаев при температуре 82° выделенная на аноде двуокись свинца растворяется полностью, но выделиться на катоде в течение 17 минут не успевает.

При t-ре кипения в начале электролиза наблюдается такое же явление.

ние, как и при 82°, т. е. свинец осаждается на обоих электродах, но за 17 минут он весь растворяется на аноде и переходит на катод. Вторичного выделения на аноде, как это замечается при более низких t-рах, не происходит.

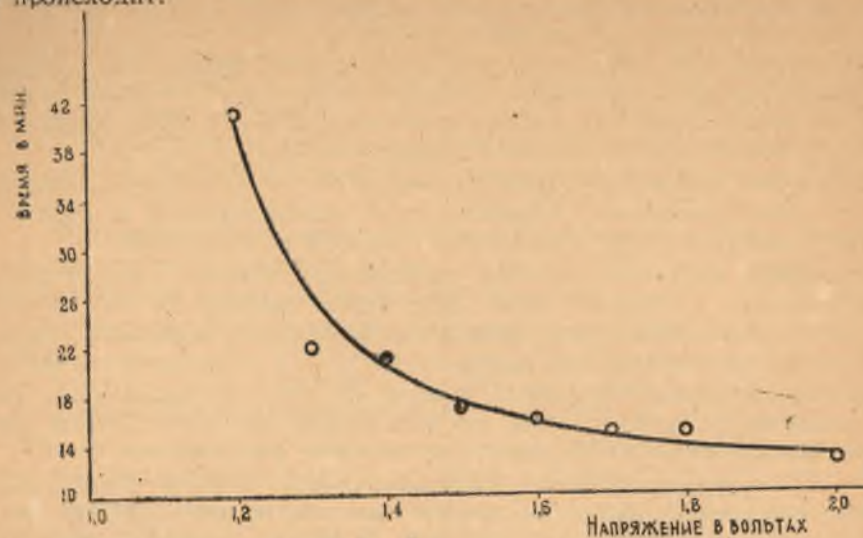


Рис. 1

Таким образом, из всех исследованных t-р, наиболее благоприятной оказывается t-ра кипения.

Результаты опытов приводятся в таблице 2 и на рис. 2.

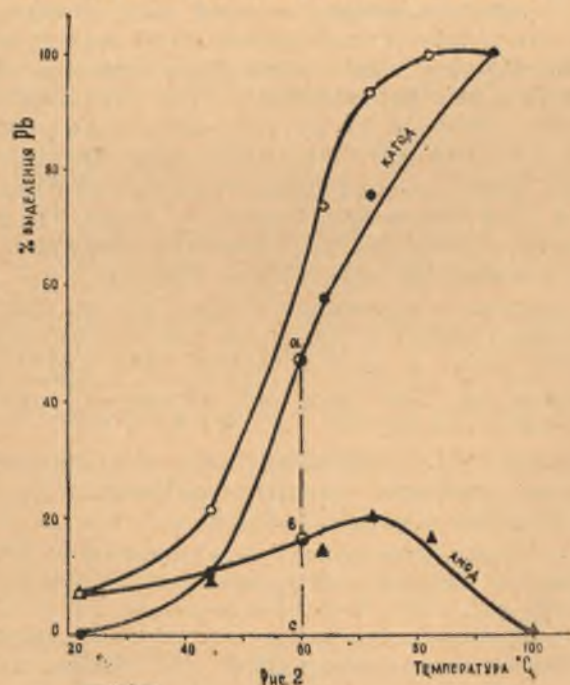


Рис. 2

На рис. 2 по оси ординат откладывается процент выделенного свинца на аноде и на катоде в виде металла и по оси абсцисс—температура в °C. На этом рисунке помещены три кривых. Одна из этих кривых

показывает ход электролиза с выделением свинца на аноде. Максимальное осаждение свинца в виде двуокиси наблюдается при 72°. Дальнейшее повышение t-ры способствует уменьшению осаждения двуокиси; при 100° осаждение свинца на аноде доходит до нуля.

Вторая кривая характеризует развитие электролиза с выделением свинца на катоде. Как показывает эта кривая, с повышением температуры скорость электролиза на катоде все время нарастает, достигая максимума при 100°. Любые точки, полученные при пересечении этих кривых линией, проведенной параллельно оси ординат, дают нам соответствующие количества осажденного свинца на аноде и на катоде. Сумма этих количеств дает общее содержание выделенного свинца на электродах.

Табл. 1

№ № опыт.	Т-ра электролиза	Скорость выдел. метал. в %/мин.		Ускорен. выдел. свинца в %/мин.		Ускорение выделен. свинца на 1° за 17 мин. в %/°		Разность t-ры	Ускорен. всего выдел. свинца на аноде и на катоде в % на 10 за 17 м.
		на аноде	на катоде	на аноде	на катоде	на аноде	на катоде		
1	22	0,412	0,0	—	—	—	—	—	—
2	45	0,595	0,682	+0,183	+0,682	+0,137	+0,503	23	+2,64
3	64	0,811	3,35	+0,216	+0,618	+0,195	+2,385	19	+2,58
4	72	1,07	4,45	+0,259	+1,100	+0,533	+2,44	8	+2,97
5	82	1,0	4,90	-0,07	+0,45	-0,11	+0,64	10	+0,53
6	100	0,0	5,89	-0,99	+0,99	-0,945	+0,945	18	0,0

Табл. 2

№ № опыт.	Сила тока в амп.	Т-ра электролиза в град. C	Выделено свинца на катоде (%/%)	Перерасчет выделенного свинца на аноде на металл (%/%)	Всего выделено свинца на электродах (в %/%)
1	0,05	22	0,0	7,0	7,0
2	0,11	45	11,6	10,1	21,7
3	0,17	64	57,0	13,8	70,8
4	0,19	72	76,6	18,1	94,7
5	0,25	82	83,0	17,0	100,0
6	0,50	100	100,0	0,0	100,0

Проведя, например, линию, параллельную оси ординат «abc» через обе кривые и ось абсцисс (через температурную точку 60°C), будем иметь общее количество выделенного свинца при этой t-ре, выраженное в процентах: $Pb\% = bc + ab = 12,5 + 56 = 68,5\%$, где 12,5 — количество свинца, выделенное на аноде, а 56% — на катоде.

При 20°C на катоде выделяется 0% и на аноде 7% (общее содержание, следовательно, 7%), а при 100°C — на катоде 100% и на аноде 0%.

Третья кривая представляет собой суммарную кривую, характеризующую общее содержание свинца в каждый данный момент на катоде и аноде.

Влияние концентрации виннокислого натрия на процесс осаждения свинца. При изучении влияния виннокислого натрия на осаждение свинца этой соли бралось 1,0; 2,0 г.; 4,0 и 6,0 г. на 200 мл. Эти количества соответствуют концентрациям, выраженным в «молях на литр» 0,034, 0,068, 0,136, 0,204. Все опыты проводились при напряжении в 1,8 в., t-ре кипения и концентрации цитрата натрия ω 0,032 М.

При этих условиях в отсутствие тартрата натрия все количество свинца выделилось за 20 минут на катоде. В начале электролиза свинец осаждается на обоих электродах. В дальнейшем же металл растворяется на аноде и полностью переходит на катод. Осадок, выделяющийся на катоде, светлосерый, прочный, нестирающийся. Ошибка опытов составляла $\pm 0,1$; $-0,1$; $+0,4\%$.

Введение в электролизируемую жидкость 0,068 М тартрата натрия повысило силу тока с 0,5 амп. до 1,0 амп. Время электролиза, по сравнению с предыдущим опытом, сокращается до 17 минут.

Как и в предыдущем опыте, свинец сначала выделяется на обоих электродах, в дальнейшем же он растворяется на аноде. Осадок получается темносерый, слегка стирающийся, но вполне пригодный для взвешивания. Ошибка опыта составляла от $-0,2$ до $-0,3\%$.

Присутствие 0,136 М виннокислого натрия в растворе увеличивало силу тока до 1,3 амп. Время выделения металла доходило до 15 минут.

Интересно отметить тот факт, что при этих условиях свинец электролизируется только на катоде. Металл получается темносерый, неплотный, сильно стирающийся; однако, ошибка опыта не превышала $+0,4\%$. И, наконец, при 0,204 М тартрата натрия весь свинец уже выделяется за 10 минут, при начальной силе тока 1,4 ампера. Свинец, как и в предыдущем опыте, выделялся только на катоде, в виде темносерого, рыхлого, легко стирающегося осадка. При изменении концентрации тартрата натрия рН практически не изменялся и соответствовал 7,1—7,3. Ошибка опыта $\approx 0,2\%$. В качестве индикатора служила сила тока, которая во всех случаях, в конце электролиза падала до 0,1 А и затем оставалась постоянной.

Результаты опытов приведены в табл. 3.

Табл. 3

№№ опыт.	Сила тока в амп.	Колич. виннокисл. натрия в г.	Время выделения свинца в мин.	% выделенного свинца
1	0,5/0,1	0,0	20	100,1
2	0,5/0,1	0,0	20	99,9
3	0,5/0,1	0,0	20	100,4
4	0,7/0,2	1,0	20	100,6
5	0,7/0,2	1,0	20	100,4
6	0,7/0,2	1,0	20	100,3
7	1,0/0,1	2,0	17	99,8
8	1,02/0,1	2,0	17	99,8
9	1,0/0,1	2,0	17	99,7
10	1,3/0,1	4,0	15	100,4
11	1,31/0,1	4,0	15	100,0
12	1,3/0,1	4,0	15	100,2
13	1,4/0,1	6,0	10	100,2
14	1,4/0,1	6,0	10	100,2

Из табл. 3 видно, что в отсутствие виннокислого натрия и при $\approx 0,034$ М (1,0 г./200 мл.), время выделения всего количества свинца одно и то же. Следовательно, осаждение свинца на катоде можно производить без прибавления виннокислого натрия, тем более, что присутствие его ухудшает качество осадка. Эти опыты показали, что увеличение концентрации тартрата натрия отражается на качестве металла; хотя свинец осаждается количественно и время выделения его сокращается, но осадок становится менее прочным и плотным, легко стирающимся с поверхности электрода.

Ниже, на рис. 3 и 4, приводятся кривые зависимости времени электролиза (3) и начальной силы тока (4) от концентрации тартрата натрия.

Влияние цитрата натрия на электролиз свинца. Исследование проводилось в отсутствие виннокислого натрия при следующих концентрациях растворов цитрата натрия: 0,0, 0,016, 0,032, 0,064 и 0,096 М, что соответствует рН—4,5; 7,0; 7,1; 7,2 и 7,3.

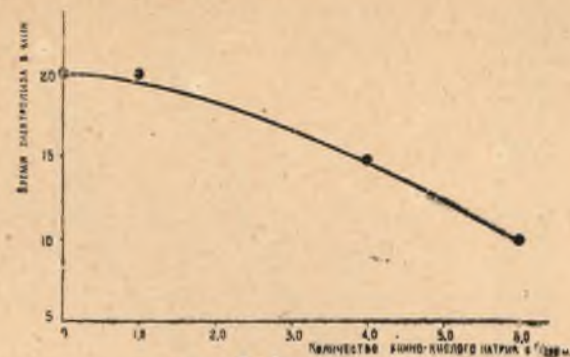


Рис. 3

Во всех опытах применялось напряжение, равное 1,8 в., при т-ре кипения. Объем р-ра 200 мл.

Каждая цифра в графе «количество выделенного свинца» в результате электролиза есть средняя из 3—4 определений.

Табл. 4

№№ опыт.	Сила тока в амп.	Колич. цитрата натрия в г.	Колич. выделенного свинца на аноде в %	Колич. выделенного свинца на катоде в %	Время электролиза в мин.	Общее колич. выделенного свинца в %
1	0,2/0,1	0,0	100,4	0,40	35	100,8
2	0,4/0,1	1,0	31,5	68,8	35	100,3
3	0,5/0,1	2,0	0,0	100,1	20	100,1
4	0,8/0,1	4,0	0,0	100,4	21	100,4
5	1,0/0,1	6,0	0,0	100,4	23	100,4

Табл. 4 и рис. 5 показывают, что с увеличением концентрации цитрата натрия электролиз свинца сначала ускоряется, а затем замедляется, как это было установлено и при электролизе меди и других металлов в этой же среде.

Из опытов этой серии можно сделать заключение, что для получения осадка свинца в виде металла на катоде оптимальная концентрация цитрата натрия должна быть $\approx 0,032$ М, что соответствует рН $\approx 7,1$ —7,2.

Ниже приводится на рис. 5 зависимость времени электролиза свинца от концентрации цитрата натрия и на рис. 6—зависимость процента выделенного свинца на аноде и катоде от количества лимоннокислого натрия.

Влияние величины рН на электролиз свинца. При изучении влияния рН на электролиз свинца HNO_3 бралась в количестве от 0,3 г. до 1,2 г. (соответственно от 0,032 до 0,128 N), тартрат натрия 1,0 г. ($\approx 0,032$ М) и лимоннокислый натрий 2,0 г. (0,032 М) на 200 мл.

Во всех опытах анализ производился при температуре кипения и при постоянном напряжении 1,8 в.

При 0,032 N азотной кислоты, т. е. $pH=4,8$, весь свинец выделялся за 15—17 минут. Средняя ошибка $+1,2\%$.

При повышении концентрации азотной кислоты до $\approx 0,064$ N ($pH=4,0$) электролиз заканчивался за 18—20 минут.

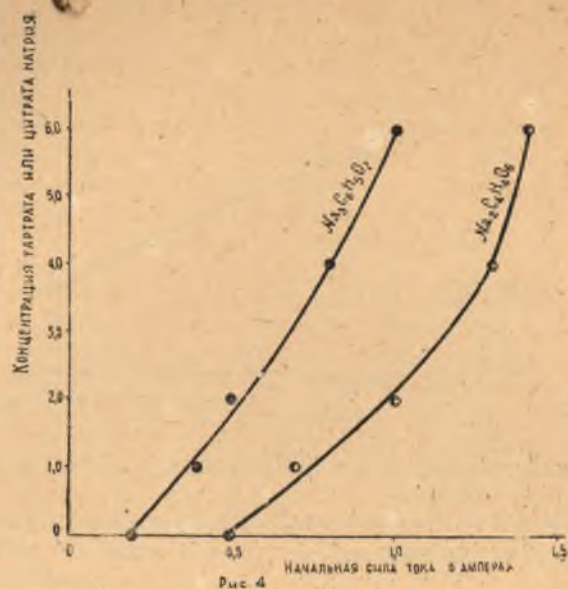


Рис. 4

Средняя ошибка определения увеличивалась до $1,5\%$. Концентрация р-ра азотной кислоты $\approx 0,096$ N ($pH=3,6$) создавала еще худшие условия электролиза, и ошибка определения доходила до $1,9\%$. Осадок

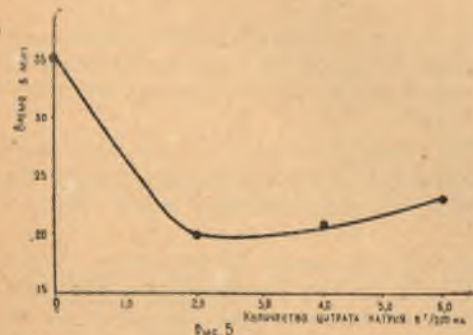


Рис. 5

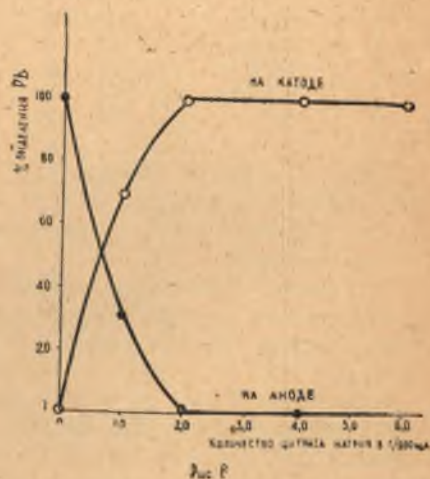


Рис. 6

получался несколько худшего качества, чем в предыдущих случаях, хотя скорость электролиза сокращалась до 12—15 минут. Наконец, при концентрации кислоты $\approx 0,128$ N ($pH \approx 3,0$) электролиз заканчивался за 8—10 минут, но ошибка определения возрастала до $+2,8\%$.

Во всех случаях электролиза этой серии опытов свинец выделялся на катоде в виде серого матового осадка, но пригодного для взвешивания, и тем худшего качества, чем ниже pH электролизуемого раствора. Результаты опытов приводятся в табл. 5.

Табл. 5

№№ опытов.	Сила тока в амп.	Среднее время выделения свинца в мин.	Концентр. HNO_3 в N	Выделено свинца в %	pH среды
1	0,9/0,1	16	0,032	101,25	4,8
2	0,7/0,1	19	0,064	101,50	4,0
3	0,6/0,1	13,5	0,096	101,9	3,6
4	0,6/0,1	9	0,128	102,8	3,0

Из табл. 5 видно, что увеличение концентрации азотной кислоты влияет на качество осадка, увеличивая относительную ошибку. Увеличение в весе, очевидно, происходит за счет окисления свинца на катоде. С другой стороны, возрастание кислотности ускоряет электролиз металла.

Влияние концентрации азотной кислоты при отсутствии тартрата натрия на выделение свинца на катоде*. При изучении влияния концентрации азотной кислоты в отсутствие тартрата натрия этой кислоты было взято от 0,3 до 1,2 г., т. е. как и в предыдущей серии опытов (соответственно от 0,032 до 0,128 N). Электролиз производился при т-ре кипения, концентрации цитрата натрия $\approx 0,032$ M и напряжении $-1,8$ в.

При концентрации азотной кислоты 0,032 N электролиз проходил в течение 16—18 минут, при чем свинец осаждается на обоих электродах; в дальнейшем осадок на аноде растворяется и переходит на катод. Однако, ошибка определения большая, она составляет $1,6-1,7\%$.

Увеличение концентрации кислоты до 0,064 N ускоряет электролиз лишь незначительно — до 15—16 минут; поведение электролизуемого свинца — как и в предыдущем опыте при кислотности 0,032 N, при чем ошибка определения остается, примерно, на том же уровне, как и при вышеприведенном опыте ($1,6-1,8\%$).

Концентрация азотной кислоты 0,096 N замедляет электролиз в незначительной степени (18—20 минут); при этой кислотности свинец выделяется на катоде и в очень незначительном количестве на аноде. Осадок образуется темный, верхний слой этого осадка стирается очень легко. Ошибка определения очень большая — от 2,3 до 2,4%.

И, наконец, повышение концентрации кислоты до 0,128 N еще более замедляло выделение свинца, при чем наблюдалось незначительное увеличение осаждения металла на аноде; в основном же он электролизируется на катоде. Осадок получается лучший, чем в предыдущих опытах этой серии, серого цвета, более плотный. Ошибка определения также несколько снижается (до $1,6\%$). Результаты опытов этой серии приведены в табл. 6.

* Пониженный pH , в противоположность предыдущему случаю.

Табл. 6

№№ опыт.	Сила тока в амп.	Т-ра в град. С	Время элект- ролиза в мин.	Концент- рация HNO ₃ в N	Колич. PbO ₂ на ано- де в г.	Колич. свинца на катоде в г.	Выде- лено свинца в %%
1	0,6/0,1	кипения	17	0,032	—	0,1525	101,65
2	0,5/0,1	•	16	0,064	—	0,1526	101,70
3	0,6/0,1	•	19	0,196	0,0011	0,1541	102,35
4	0,6/0,1	•	22,5	0,128	0,0019	0,1508	101,6

Выводы

1. Предложен новый метод электролиза свинца на катоде при постоянном напряжении, определенном рН лимонно- и виннокислой среды и т-ре кипения. Время электролиза 17 мин.
2. При указанных условиях свинец вначале осаждается на обоих электродах, спустя же некоторое время перекись свинца на аноде быстро растворяется и металл полностью выделяется на катоде.
3. При 17-минутном электролизе ниже 100°C свинец выделяется на обоих электродах, при чем при температурах выше 80° это выделение происходит количественно, ниже 80° металл осаждается неполностью.
4. Наибольшее ускорение электролиза свинца на катоде наблюдается в интервале т-р 45° — 72° и на аноде между 60° и 72°. Начиная же от 72° до 100° происходит значительное падение ускорения электролиза.
5. Установлено, что в растворе виннокислого натрия с концентрацией от 0,032 до 0,128 M во время всего процесса электролиза свинец осаждается на обоих электродах, начиная же с 0,128 M металл выделяется только на катоде. Увеличение концентрации этой соли ухудшает качество осадка, хотя и ускоряет электролиз.
6. Увеличение концентрации цитрата натрия от 0,016 до 0,032 M ускоряет электролиз, и с 0,032 M происходит замедление осаждения свинца.
7. С увеличением концентрации водородных ионов, при концентрации 0,032 M тартрата и 0,032 M цитрата натрия, при оптимальном напряжении и т-ре кипения качество осадка значительно ухудшается. Одновременно наблюдается возрастание положительной ошибки от 1,2% при рН = 4,8 до 2,8% при рН = 3,0.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Фишер и А. Шлейхер, Электроанализ, 1931.
2. А. Классен, Электроанализ, стр. 201, 1934.
3. В. W. Натре, «Zeitschr. f. anal. Chem.» 13, 183 (1875); W. C. Маг, «Americ. Journ. of Soc.» 6, 225 (1873); L. Schuchl, «Berg. und Hüffen Zeitschr.», 39, 12, (1882).
4. Sand, «Journ. Chem. Soc.» (London) 91, 373 (1907).
5. «Chemik. Zeit.», 37, 1281 (1912).
6. Journ. «Amer. Chem. Soc.» 38, 1660 (1912).
7. А. Классен, Электроанализ, стр. 120, 1934.
8. Классен, Электроанализ, стр. 204.

П. Н. КОВАЛЕНКО и А. Ф. АРЬЕВА

БЫСТРЫЙ МЕТОД ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА И КАДМИЯ

Несмотря на то, что катодные потенциалы висмута и кадмия сравнительно далеко отстоят друг от друга*, мы до сих пор не имеем быстрого и сравнительно простого способа определения их при совместном присутствии использующего эту разницу потенциалов.

Все существующие до сих пор методы разделения этих металлов предполагают контроль катодного потенциала.

Еще в 1908 г. Смит¹ делал попытки электролитически отделять висмут от кадмия из азотнокислого раствора. При этом он получил неудовлетворительные результаты. Поэтому Занд² рекомендовал применять амальгамный метод по Вортману³.

Для отделения висмута от ртути Каммерер⁴ предлагает те же методы, по которым производится электролитическое выделение этого металла.

Занд⁵ предложил вести разделение висмута и кадмия при контроле катодного потенциала.

Электролитическая смесь при выделении висмута состоит из 2,5 г. концентрированной азотной кислоты (D=1,4) и 18,0 г. винной кислоты.

После отделения металла к электролизируемому раствору добавляется 17,0 г. едкого натра, и осаждение кадмия ведется на холоду в продолжение 18 минут.

Как видно из вышеуказанного, метод усложнен применением контроля катодного потенциала, который в заводских условиях не всегда выполним. Кроме того, он требует значительных концентраций винной кислоты и щелочи затрудняющих промывку электродов, а, следовательно, увеличивающих время анализа.

Скотт⁶ и Броун⁷ отделяли медь, висмут и сурьму от кадмия из солянокислого раствора в присутствии деполяризатора солянокислого гидроксилламина с контролем катодного потенциала и механическим перемешиванием электролита (800 об/мин.).

А. Е. Энгеленбург, применяя метод Скотта⁶ и Броуна, несколько видоизменяет его тем, что добавляет соляную кислоту в четыре раза, а гидроксилламин в 2 раза большем количестве. Электролиз ведется также при контроле катодного потенциала.

Энгеленбург, наряду с гидроксилламином, применяет и сернистый гидразин (деполяризатор). Недостатки этой модификации такие же, как и предыдущего метода.

Общим недостатком приведенных методов является применение контроля катодного потенциала, в то время как значительный интервал между потенциалами висмута и кадмия, как показали наши опыты, дает

* Катодный потенциал висмута +0,23 в. и кадмия — 0,4 в. и поэтому эти металлы должны были бы легко электролитически разделяться.

возможность разделить эти металлы без контроля катодного потенциала.

Что касается электролитического выделения кадмия, то существующие методы, с точки зрения скорости электролиза, не могут удовлетворять производственные лаборатории. Очень часто при этом качество осадка получается не всегда удовлетворительное. Например:

1. При выделении кадмия из сернокислого р-ра следы его во всех случаях осаждаются в виде губчатого непрочного осадка. Кроме того, этот метод занимает много времени⁸.

2. Скопг и Броун⁹ производят электролиз в солянокислом р-ре в присутствии хлорида гидроксилamina и сернокислого гидразина. Время электролиза 35 минут.

3. А. Классен и Энгеленбург¹⁰ электролиз проводят из солянокислого р-ра в присутствии щавелевокислого аммония (20 г.) и щавелевой кислоты (10—20) г. При электролизе выделяется хлор, и осадок кадмия содержит включения неметаллического характера. Время электролиза—1 час. Выделение металла можно произвести в отсутствие соляной кислоты из щавелевокислого р-ра, но в этом случае электролиз продолжается около 3 часов.

4. Девисон и Занд¹¹ предложили вести электролиз кадмия из уксуснокислого р-ра. Осадки удовлетворительного качества получаются лишь при контроле катодного потенциала, однако, они оказываются хуже, чем из сернокислого р-ра.

5. Хорошие результаты электролиза кадмия получаются по методу, предложенному Бейлштейном и Явейном¹² и уточненному Римбахом. Электролиз производится из растворов цианистых солей. Недостаток этого способа заключается в неудобстве применения цианистых солей, в особенности в том случае, если в дальнейшем после выделения кадмия цианистые соли требуют подвергнуть разложению. Кроме того, электролиз длится очень долго.

6. Занд¹³ предложил сернокислый р-р кадмия смешивать с едким и виннокислым натром. В конце электролиза он слегка подкисляет р-р серной кислотой и затем делает его слабо аммиачно-щелочным. В конце электролиза следы кадмия выделяются в порошкообразном виде.

Экспериментальная часть

Как видно из краткого литературного обзора электролитических методов разделения висмута и кадмия и их определения, основными недостатками следует считать применение контроля катодного потенциала, усложняющего установку анализа, длительность электролиза и в некоторых случаях—добавочную химическую обработку электролизуемого р-ра кадмия после отделения висмута.

С целью устранения этих недостатков нами разработан метод электролиза висмута и кадмия в лимоннокислой среде с прибавлением виннокислого натрия. Эта среда оказывается очень благоприятной для электролиза висмута и кадмия и позволяет быстро, с достаточной точностью и без введения контроля катодного потенциала разделять и определять эти металлы. Кроме того, в этой среде можно вести также разделение и определение висмута, меди и цинка по методу, разработанному П. Н. Коваленко¹⁴, что приводит уже к схеме систематического хода количественного разделения этих 4-х металлов. В случае же, если приходится разделять только висмут и кадмий, виннокислый натрий можно не вводить, так как последний вводится только для отделения меди от висмута (см. предыдущую работу П. Н. Коваленко) и присутствие только лимон-

нокислого натрия вполне обеспечивает разделение и определение вышеуказанных металлов.

Для электролиза брались азотнокислые соли висмута и кадмия. К определенным количествам этих солей добавлялось 0,300 г. HNO_3 , 2,0 г. цитрата и 1,0 г. тартрата натрия на 150 мл. общего объема.

Титр висмута устанавливался электролитическим путем по О. Брунку¹⁵. Титр кадмия устанавливался электролитическим путем по Бютенбаху¹⁶ и проверялся весовым сульфатным и фосфатным методами.

Для нахождения оптимальных условий электролиза нами были исследованы:

1. Влияние напряжения.
2. Оптимальная температура электролиза.
3. Влияние рН. Изменялась концентрация азотной кислоты при одной и той же концентрации цитрата натрия.
4. Влияние концентрации азотной кислоты и цитрата натрия; при этом рН сохранялся постоянным и оптимальным.
5. Влияние лимоннокислого и виннокислого натрия.

Влияние напряжения. При напряжении в 1,2 в. разделение висмута и кадмия происходит очень медленно, и даже за 2 часа висмут не отделяется полностью.

При напряжении в 1,3 в. время выделения висмута значительно сокращается. Повидимому, в этом интервале достигается напряжение разложения. Весь висмут выделяется за 30 минут.

С увеличением напряжения скорость выделения висмута продолжает нарастать. Так, при напряжении в 1,4 в. висмут осаждается в течение 21—23 минут, при напряжении же в 1,5—1,6 в.—в продолжение 16—17 минут.

При 1,7 в. скорость электролиза еще более увеличивается, и висмут выделяется за 14—15 минут, но при этом совместно с висмутом начинает выделяться и кадмий (от 1,5 до 4%). При 1,8 в. совместно с висмутом выделяется уже от 10 до 17% кадмия.

Таким образом, наиболее благоприятными условиями напряжения для электролиза висмута в присутствии кадмия следует считать 1,5 в.

Опыты производились при т-ре кипения, рН = 4,8, концентрации цитрата натрия 0,043 М, тартрата натрия—0,045 М и HNO_3 —0,0325 N. Объем электролизуемого р-ра 150 мл.

В табл. 1 приводятся данные этого исследования. На рис. 1 показан характер кривых: напряжение—время электролиза.

Табл. 1

№№ опыт.	1	2	3	4	5	6	7
Напряжение в V	1,8	1,7	1,6	1,5	1,4	1,3	1,2
Сила тока в А	0,98	0,8	0,62	0,52	0,37	0,30	0,12
Время опыта в мин.	12,0	14,0	16,0	16,5	22,0	29	97,5
% выделенного металла (средн.)	112,5	102,75	100,45	100,42	100,28	100,49	92,0

Оптимальная температура электролиза. Условия опыта: рН—4,8, напряжение 1,50 в., продолжительность электролиза 15 минут, концентрация лимоннокислого натрия—0,043М, виннокислого натрия—0,045М, HNO_3 —0,032N. Исследовались т-ры: 19°, 50°, 65°, 84° и 100°C.

В зависимости от т-ры скорость электролиза изменяется; она становится тем больше, чем выше т-ра.

Оказалось, что при 19°C при данных условиях висмут выделяется чрезвычайно медленно и за 30 минут опыта он совсем не осаждается.

При 50°C скорость электролиза этого металла значительно повышается и за 15 минут его выделяется уже 15,5%.

При повышении т-ры до 65°C нарастание скорости электролиза очень сильно увеличивается и в интервале между 50° и 65°C это ускорение, как показывает кривая (рис. 2), будет наибольшим (41,3%).

Скорость выделяемого висмута с увеличением температуры неуклонно растет за все время процесса и при 100°C она будет наибольшей. В этом случае все количество висмута (0,1422 г.) выделяется за 15 минут.

С повышением т-ры прочность комплекса висмута с лимоннокислым натрием уменьшается, а вместе с тем и количество ионов висмута в р-ре возрастает.

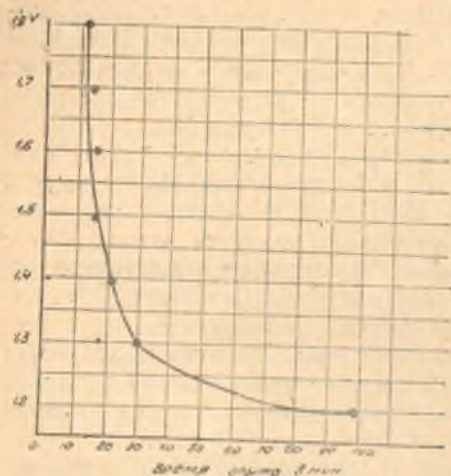


Рис. 1

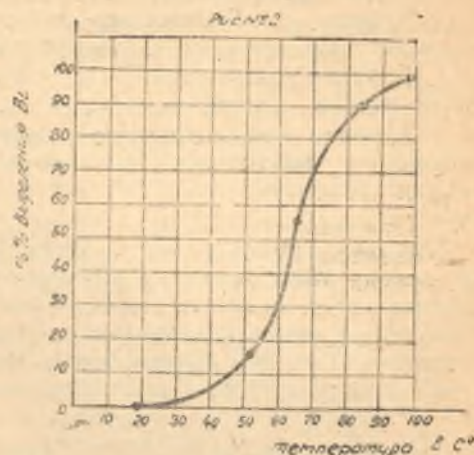


Рис. 2

Увеличение степени диссоциации комплекса висмута вызывает повышение начальной силы тока, в результате чего и усиливается скорость выделения висмута. Это наглядно показывают табл. 2 и кривые изменения первоначальной силы тока в зависимости от температуры (рис. 3) и изменения силы тока в процессе 15-минутного электролиза при различных температурах (рис. 4).

Табл. 2

№№ опыт.	1	2	3	4	5	6
Сила тока в А	0,027	0,030	0,060	0,165	0,275	0,54
Температура опыта в град. С	19,0	19,0	50,0	65,0	84,0	100,0
% выделенного висмута	0,0	0,0	15,5	56,8	90,7	100,0

Влияние величины рН на электролиз висмута. рН электролизуемого раствора при концентрации азотной кислоты 0,0325 N и лимоннокислого натрия 0,043 M равен 4,8. Последний практически не изменяется в процессе электролиза. Электролиз в этом случае протекает хорошо; висмут выделяется на катоде в продолжение 15—17 минут в удобной для взвешивания форме (прочной). После электролиза висмута из этой же среды и при т-ре кипения кадмий выделяется за 7 минут. С повышением концентрации азотной кислоты этой смеси до 0,070 N рН=3,8 и практиче-

ски также не меняется в продолжение электролиза. Разделение металлов происходит хорошо. Время электролиза висмута сокращается при этом с 15—17 минут до 10 минут; осадок получается хороший.

Если повысить концентрацию азотной кислоты до $\approx 0,1$ N, то рН данной среды становится равной 3,4. Висмут выделяется столь же быстро, как и прежде — за 10—11 минут, осадок висмута получается вполне пригодным для взвешивания, но все же по качеству хуже, чем в предыдущем случае. Однако, кадмий в данных условиях и при вышеуказанном рН выделяется не полностью в виде мелкокристаллической, легко осыпающейся пыли, не пригодной для взвешивания.

При увеличении концентрации кислоты до $\approx 0,14$ N рН среды равен 2,8, который во время электролиза висмута практически остается постоянным. Висмут из раствора с такой величиной рН выделяется количественно, но качество осадка получается значительно худшее, чем в предыдущих случаях. Осадок получается темный, с очень непрочным, стирающимся верхним слоем. Кадмий, как и ранее, при этих условиях совсем не выделяется. Когда концентрация азотной кислоты в наших опытах повышалась до 0,18 N, то от прибавления 2,0 г. цитрата и 1,0 г. тартрата натрия выпадала основная соль висмута, которая в дальнейшем совсем не растворяется. Изменение рН в зависимости от концентрации азотной кислоты в присутствии 0,043 M р-ра лимоннокислого тартрата натрия наглядно иллюстрируется табл. 3 и рис. 5.

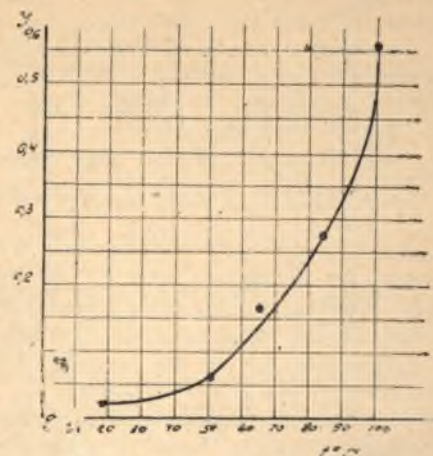


Рис. 3

Табл. 3

№№ опыт.	Выделение Вi					Выделение Сd					
	Сила тока в амперах	рН	Время опыта в мин.	Конц. HNO ₃ в N.	% выделен. Вi	Сила тока в амп.	рН	Конц. выделен. Сd в г.	Абсолют. ошибка г.	% выделен. Сd	Время в мин.
1	0,55	4,8	17	0,0325	100,42	1,70	4,8	0,2004	-0,0001	99,95	7
2	0,52	4,8	15	0,0325	100,42	1,60	4,8	0,2006	+0,0001	100,05	7
3	0,62	3,8	10	0,0700	100,42	1,95	3,8	0,2004	-0,0001	99,95	8
4	0,57	3,8	10	0,0700	100,14	1,60	.	0,2006	+0,0001	100,05	9
5	0,52	3,8	10	0,0700	100,28	1,70	.	0,2004	-0,0001	99,95	10
6	0,58	3,8	10	0,0700	100,28						
7	0,55	3,4	11	0,1000	100,28						
8	0,60	3,4	10	0,1000	100,56						
9	0,70	2,8	9	0,1400	100,56*						
10	0,75	2,8	9	0,1400	100,42*						

Кадмий, начиная с рН = 3,4 и меньше, при данных условиях количественно не выделяется.

* Осадок висмута плохого качества.

11 Концентрация азотной кислоты, начиная с 0,18 N и выше, разрушает комплекс висмута, и осадок металла получается не пригодного для взвешивания качества.

Опыты выделения висмута и кадмия проводились при т-ре кипения и концентрации цитрата натрия 0,043 М и тартрата натрия 0,045 М.

Эти опыты показали, что при увеличении концентрации азотной кислоты с 0,0325 N (рН=4,8) до 0,070 N (рН=3,8) время выделения висму-

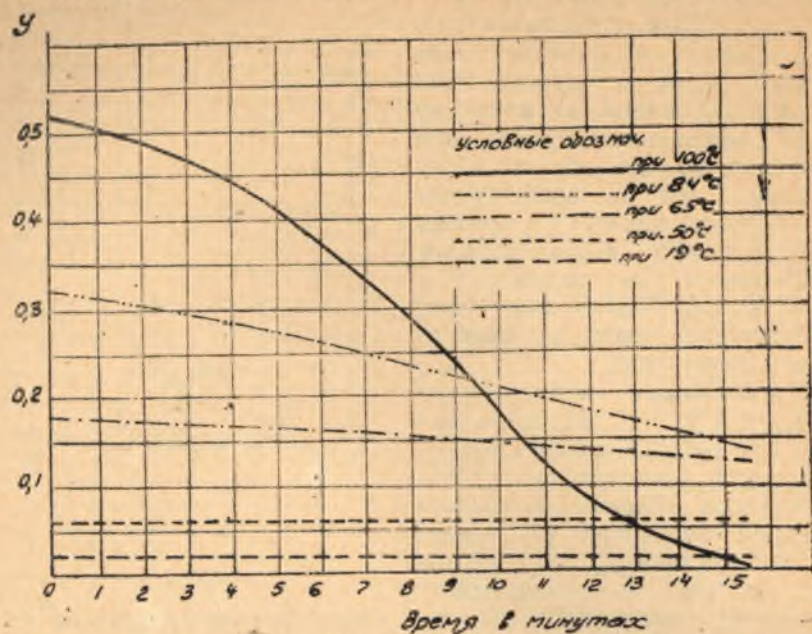


Рис. 4

та уменьшается с 15—17 до 10 мин. Дальнейшее же увеличение концентраций азотной кислоты почти не оказывает влияния на продолжительность электролиза висмута, качество осадка же висмута получается хуже. С другой стороны, при рН ниже чем 3,8 кадмий совсем не выделяется.

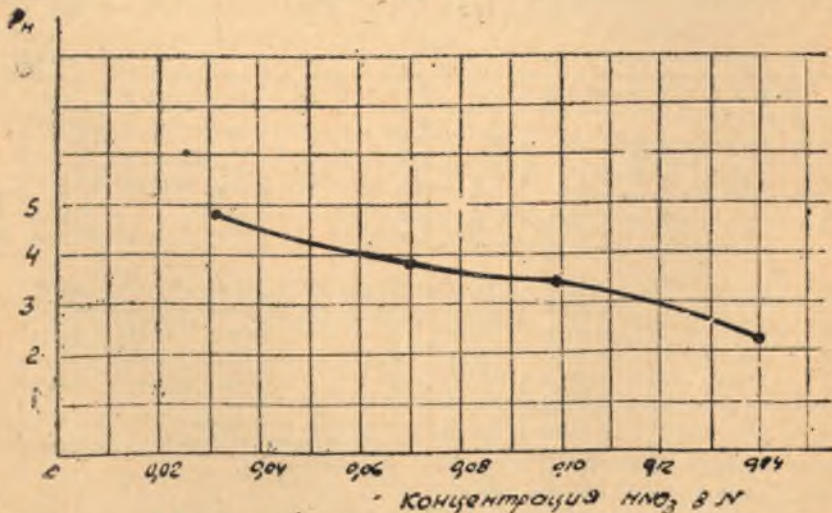


Рис. 5

Из вышеуказанных опытов следует, что оптимальными условиями среды для разделения и определения висмута и кадмия следует считать рН от 4,8 до 3,8.

Влияние концентрации азотной кислоты и цитрата натрия при оптимальном и постоянном рН. В этой серии опытов были исследованы те концентрации азотной кислоты (от 0,1 до 0,14 N*), которые не давали благоприятных результатов в предыдущих испытаниях. Но в этом случае рН поддерживался на постоянном уровне, равном 4,8, добавлением необходимого количества лимоннокислого натрия. При 0,1 N азотной кислоты для сохранения указанного рН необходим 0,182 М (8,5 г.) раствор лимоннокислого натрия и для 0,14 N—0,258 М (12,0 г.). При этом электролиз шел совершенно одинаково, как и в случае 0,0325 N азотной кислоты, отличаясь лишь тем, что во втором случае (т. е. при 0,1 и 0,14 N азотной кислоты) сила тока при электролизе висмута и кадмия повышается, а в соответствии с этим и время выделения этих металлов уменьшается на 2—3 минуты.

В противоположность предыдущему электролизу при таких же концентрациях азотной кислоты (0,1—0,14 N), но с меньшим содержанием цитрата натрия, кадмий выделяется очень хорошо в виде плотного, светлого и совершенно нестирающегося металла. Осадок висмута получается несколько темнее, чем в предыдущем опыте, но также плотный, нестирающийся. Эти опыты показали, что электролиз висмута и кадмия при этой среде зависит, главным образом, от концентрации водородных ионов, т. е. в конечном счете от стойкости комплексов этих металлов.¹⁷

Повышенные концентрации азотной кислоты и лимоннокислого натрия при постоянном рН лишь в незначительной степени влияют на процесс выделения исследуемых металлов, сокращая его на 2—3 минуты. Однако, качество осадка металлов, выделяемых при меньших концентрациях кислоты и цитрата натрия, получается лучшее.

Кроме того, в случае значительных концентраций азотной кислоты и лимоннокислого натрия имеют место следующие недостатки:

1. При электролизе происходит бурное выделение пузырьков газа, — повидимому, продуктов разложения органических кислот, при этом возможно частичное разбрызгивание р-ра.

2. Большой расход реактивов и кристаллизация их на сетчатом электроде, при промывке которых возможны потери определяемого металла¹⁸.

Эти опыты проводились также при т-ре кипения, напряжении 1,5 в. и концентрации тартрата натрия, равной 0,045 М. Все остальные данные и результаты опытов приведены в табл. 4.

Табл. 4

№ опыта	Выделение Вi					Выделение Cd					
	Сила тока в амп.	Время опыта в мин.	Конц. лим. кнсл. Na в М.	Конц. HNO_3 в N	% выделенн Вi	Напряж. в В	Сила тока в амп.	Колич. выделенно Cd в г.	Абсолют. ошибка в г.	% выделенн Cd	Время в мин.
1	0,55	17,0	0,043	0,0325	100,42	2,5	1,5	0,2008	+0,0003	100,14	8
2	0,52	16,0	0,043	0,0325	100,14	2,5	1,5	0,2010	+0,0005	100,24	8
3	0,83	14,0	0,182	0,1000	100,21	2,5	3,0	0,2005	0,0000	100,0	8
4	1,0	12,5	0,182	0,1000	100,42	2,5	3,0	0,2001	-0,0004	99,8	8
5	0,85	14,0	0,182	0,1400	100,14	2,5	2,8	0,2002	-0,0003	99,85	8
6	0,95	14,0	0,258	0,1400	100,28	2—2,5	—	0,1998	-0,0007	99,66	—
7	0,95	14,0	0,258	0,1400	100,35	2—2,5	—	0,2007	+0,0002	100,1	—

* Соответственно рН — 3,4 и 2,8.

Влияние лимоннокислого и виннокислого натрия. При вышенайденных оптимальных условиях, т. е. концентрации цитрата натрия 0,043 М, HNO_3 —0,0325 N (рН \approx 4,4), напряжении тока 1,5—1,6 в. и т-ре кипения исследовалось влияние концентрации виннокислого натрия на электролиз висмута и кадмия.

Концентрация тартрата натрия изменялась от 0 до 0,36 М.

В отсутствие виннокислого натрия результаты электролиза получаются такие же, как и в случае присутствия его в количествах 1,0 г. и 2,0 г. на 150 мл. (т. е. 0,022 М и 0,045 М). При этом выделение висмута происходит за 16—17 минут и кадмия—за 8 минут. Точность определения и качество осадка такие же, как и в предыдущих случаях; рН при этом равен 4,4.

При 0,18 М растворе тартрата натрия сила тока повышается и скорость электролиза уменьшается на 4—5 минут, при чем качество осадка металлов получается хорошее. При еще более высокой концентрации р-ра этой соли, а именно при 0,36 М процесс в общем не отличается от предыдущего, но уже вместе с висмутом начинает выделяться и кадмий (привес на 0,98—1,12%).

Соответственно этому кадмий электролизуется с некоторыми потерями (см. табл. 5).

Из таблицы 5 следует, что выгоднее производить разделение висмута и кадмия при отсутствии соли винной кислоты или в случае присутствия меди вводить ее не более 1,0 г.

Результаты этих исследований приводим в табл. 5.

Табл. 5

№№ опыт.	Выделение Вi					Выделение Cd			
	Сила тока в амп.	рН	время опыта в мин.	Кол-во вин. к-т. Na в г.	% выделение Вi	Сила тока в амп.	рН	% выделение Cd	Время в мин.
1	0,32	4,4	17,0	0	100,42	1,3	4,4	100,24	8,0
2	0,35	4,4	17,0	0	100,49	1,3	4,4	100,00	8,0
3	0,35	4,4	17,0	0	100,56	1,3	4,4	100,24	9,0
4	0,48	4,8	17,0	1,0	100,56	1,5	4,8	100,14	—
5	0,50	4,8	16,0	1,0	100,14	1,5	4,8	100,24	—
В присутствии 2 г. виннокисл. На процесс идет так же, как и в присутствии 1 г.									
6	0,68	4,8	12,5	4,0	100,70	1,5	4,8	99,75	7,5
7	0,72	4,8	3,0	4,0	100,56	2,5	4,8	100,05	7,0
8	0,80	4,8	13,5	8,0	101,12	3,0	4,8	99,46	8,0
9	0,76	4,8	12,0	8,0	100,98	3,0	4,8	99,55	8,0

Влияние соли лимонной кислоты на электролиз исследуемых металлов производим в отсутствие виннокислого натрия. При электролизе концентрация цитрата натрия изменялась от 0 до 0,18 М.

Наилучшие результаты получаются, как выше уже указывалось, при 0,043 М р-ре. Дальнейшее увеличение концентрации большого вреда не приносит, однако, разделение испытуемых металлов происходит все же хуже. Скорость электролиза висмута уменьшается, и осадок получается менее плотный.

Техника отделения и определения висмута. Сплав висмута и кадмия растворяется в таком количестве азотной кислоты, чтобы концентрация

ее при дальнейшем разбавлении раствора этих металлов была не ниже 0,03 N и не выше 0,065 N.

Если при разбавлении образуется осадок, его не принимают во внимание.

В случае, если анализу подвергается р-р солей этих металлов, то этот р-р также подкисляется азотной кислотой до указанной концентрации.

К этому р-ру прибавляют 2,0 г. цитрата натрия и разбавляют его до 150—200 мл. Через 5—10 минут основная соль висмута растворяется, превратившись в комплекс. Жидкость нагревается до кипения, включают мешалку и ток, и электролиз производится при напряжении 1,5 в. в течение 15—17 минут.

Индикатором на полноту выделения висмута может служить сила тока, которая к концу электролиза висмута падает почти до нуля и далее остается постоянной. После окончания выделения висмута электроды поднимают над станком, и катод тщательно смывают дистиллированной водой. Затем его отключают, еще раз тщательно промывают дистиллированной водой, спиртом и эфиром, сушат и взвешивают. После взвешивания висмута, не растворяя его на катоде, последний вновь включают в цепь для выделения кадмия.

Электролиз кадмия. После отделения висмута в растворе остается кадмий. Для нахождения наиболее быстрого способа электролиза кадмия из той же среды, из которой был выделен висмут, мы исследовали влияние напряжения на скорость выделения и качество осадка кадмия.

Напряжение выделения оказывает очень большое влияние на скорость электролиза и качество осадка этого металла.

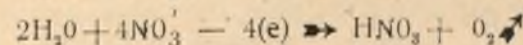
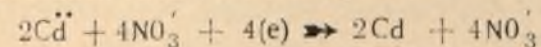
Многочисленными опытами было найдено, что самое благоприятное напряжение при данных условиях—2,5 в. Кроме того, на электролиз кадмия оказывает решающее влияние концентрация водородных ионов. Это влияние при оптимальном напряжении и т-ре кипения мы изучили в пределах рН от 7,4 до 2,8, при чем рН=7,4 устанавливался добавлением избытка щелочи.

При обычно принятых нами условиях электролиза, как до, так и после выделения висмута, в случае присутствия тартрата натрия рН = 4,8, а в случае отсутствия—несколько меньше.

Поставленные опыты по электролизу кадмия при рН = 7,4 не дали удовлетворительных результатов. Этот рН оказывает очень неблагоприятное влияние на выделение кадмия.

В начале электролиза кадмий выделяется очень медленно в виде неравномерного слоя металла и только к концу процесса начинается более энергичное осаждение его. Осадок по всему катоду получается в виде плотного слоя, однако, на нем образуются местами скопления легко осыпающихся кристаллов металла; выделение кадмия происходит за 15—16 минут. Интересно отметить тот факт, что рН к концу электролиза падает от 7,4 до 4,8 (обычно принятая нами среда).

Таким значительным падение рН представляется лишь на первый взгляд, но при более внимательном рассмотрении явления оно оказывается закономерным, а увеличение кислотности небольшим. Известно, что рН резко изменяется именно вблизи эквивалентной точки от прибавления ничтожных количеств сильной кислоты или щелочи. Добавленная сильная щелочь в нашем случае нейтрализуется выделяющейся в процессе электролиза свободной HNO_3 , согласно реакции:



Количество выделяемой при этой реакции азотной кислоты, выраженной в (N) нормальности раствора, можно вычислить по следующей формуле:

$$Nx = \frac{G \cdot n \cdot N_1 \cdot 1000}{P_{cd} \cdot 150} \approx \frac{0,22 \cdot 1.1000}{112,4 \cdot 150} = 0,024 N,$$

где

«Nx» — нормальность раствора, «G» — навеска кадмия в виде металла в исследуемом объеме, «P_{cd}» — атомный вес металлического кадмия, «n» — валентность металла.

Однако, уже при восстановлении 0,1% кадмия (т. е. 0,0002 г.) выделяется азотная кислота, способная резко изменить pH. При этом мы как бы вводим 0,15 мл. 0,024 N азотной кислоты, которая в общем анализируемом объеме создает концентрацию в $2,4 \cdot 10^{-5}$ N.

После нейтрализации сильной щелочи продолжающая выделяться азотная кислота, встречая буферное сопротивление, медленно понижает pH, практически не изменяя его.

В самом деле, принимая условно за «K» среднюю из 3-х констант диссоциации лимонной кислоты, будем иметь:

$$K = \sqrt{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} = 1,785 \cdot 10^{-5},$$

где K_1, K_2, K_3 — константы диссоциации лимонной кислоты. При накоплении азотной кислоты во время электролиза C_n будет меняться следующим образом: начальная концентрация азотной кислоты 0,0325 N и лимоннокислого натрия — 0,13 M. Следовательно, при этом

$$C_n = K \cdot \frac{C_{к-ты}}{C_{соли}} = 1,785 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0325}{0,13} \approx 0,44 \cdot 10^{-5}, \text{ или } pH = 5,35.$$

При восстановлении половины электролизуемого кадмия C_n изменится до:

$$C_n = 1,785 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0325 + 0,012}{0,13 - 0,012} \approx 0,67 \cdot 10^{-5}, \text{ или}$$

pH = 5,17 и, наконец, при восстановлении всего количества кадмия концентрация водородных ионов изменится до:

$$C_n = 1,785 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0,0325 + 0,024}{0,13 - 0,024} = 0,955 \cdot 10^{-5}, \text{ или } pH = 5,02.$$

Таким образом, pH во время электролиза изменяется в пределах практических ошибок при колориметрическом методе Михаэлиса.

Ускорение выделения кадмия, образование равномерного слоя и улучшение качества осадка в конце электролиза как раз и были связаны с этим изменением pH.

В начале электролиза при pH = 7,4 выделение кадмия идет плохо, но как только pH достигнет 4,8 этот процесс резко улучшается, и металл выделяется удовлетворительного качества.

Опыты, проведенные при pH = 4,8, как уже указывалось, дали прекрасные результаты: электролиз длится 7 минут, качество осадка получается исключительно хорошее, катод покрывается равномерным, светлым, абсолютно нестирающимся слоем кадмия. Количественные результаты также хорошие.

При понижении pH до 3,8 кадмий выделяется уже за 10 минут, но также в виде ровного, светлого, в большинстве случаев блестящего и со-

вершенно нестирающегося слоя. Ошибка не выше $-0,0001, +0,0003$ и редко $+0,0005$, что составляет $-0,05\%, +0,14\%$ и $+0,24\%$.

При pH = 3,4 количественно выделить его, как уже упоминалось, не представляется возможным.

Если уменьшить pH еще больше, например, до 2,8, то кадмий количественно при данных условиях совсем не выделяется.

Из сказанного следует, что кадмий выделяется хорошо из среды, состоящей из цитрата, тартрата натрия (или только цитрата) и азотной кислоты при pH от 4,8 до 3,8, т. е. при тех же условиях, при которых выделяется висмут.

Все описанные опыты проводились при механическом перемешивании раствора.

В заключение необходимо отметить, что осадок кадмия, выделенный на слой висмута, просушивать при высокой температуре не рекомендуется, так как металлы при этих условиях дают сплав с платиной.

Выводы

1. Разработан экспресс-метод электролитического разделения и определения висмута и кадмия в лимоннокислой среде без контроля катодного потенциала.

2. Разделение производится в той среде, в которой происходит электролиз меди, висмута в цинке, по методу, разработанному П. Н. Коваленко.

3. Определение висмута занимает 15—17 минут, кадмия \approx 7 минут. Максимальная ошибка при анализе висмута \approx 0,6%, кадмия \approx 0,24%.

4. Оптимальные условия для отделения висмута от кадмия следующие: напряжение—1,5 в., т-ра кипения, концентрация цитрата натрия \approx 0,043 M, тартрата натрия \approx 0,045 M и азотной кислоты от 0,0325 до 0,070 N, что создает pH среды, равной 4,8—3,8.

5. Наилучшими условиями для последующего электролиза кадмия оказываются (среда и температура) те же, что и при электролизе висмута, напряжение—2,5 в. Кадмий осаждается на катод, покрытый висмутом.

6. Электролиз ведется при механическом перемешивании, но можно вести его и без перемешивания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smith, Quantitative Electroanalyse, 1908.
2. Smith, то же, 1908.
3. «Bericht d. Chem. Ges.», 14, 162 (1887).
4. «Journ. Amer. Chem. Soc.», 25, 83 (1903).
5. Классен А., Электроанализ, стр. 241, 1934.
6. «Journ. Amer. Chem. Soc.», 38, 1660 (1916).
7. «Zeitschr. f. Electrochem.», 9, 468 (1903); «Zeitschr. f. anal. Chem.», 65, 452 (1925 — 26); А. Классен, Электроанализ, стр. 162—163, 1934.
8. А. Фишер и А. Шлейхер, Электроанализ, стр. 193, 1931.
9. «Zeitschr. f. Electrochem.», 5, 221 (1898); А. Классен, Электроанализ, стр. 164 (165), 1934.
10. А. Фишер и А. Шлейхер, Электроанализ, стр. 194, 1931.
11. «Bericht d. Chem. Ges.», 12, 759 (1879).
12. «Zeitschr. f. anal. Chem.», 37, 284 (1898).

13. А. Классен, Электроанализ, стр. 163, 1934.
 14. П. Н. Коваленко, Электролитическое разделение меди, висмута и цинка. Рукопись, 1940.
 15. А. Классен, Электроанализ, стр. 237, 1934.
 16. То же, стр. 163.
 17. П. Н. Коваленко, Электролитическое разделение меди, висмута и цинка. Рукопись, 1940.
 18. Фишер А. и Шлейхер А., Электроанализ, стр. 22 и 167, 1931.

СОДЕРЖАНИЕ

Проф. Дионисьев Д. Е. — О взаимодействии этилендиамина с органическими соединениями ароматического ряда 3
 Доц. Ардашев Б. И. — О взаимодействии ненасыщенных альдегидов с ароматическими аминами 19
 Доц. Семихатова-Арефьева О. Н. — Получение гидроперекиси бензила 23
 Асс. Романова З. В. — Получение полибромидов синтетического каучука и его производных . . . 25
 Проф. Дионисьев Д. Е. — Химическое исследование дикорастущей «огонь-травы» окрестностей гор. Новороссийска 31
 Проф. Дионисьев Д. Е. — Сравнительная химическая характеристика семян растения маш, выращенных в г. Оши и г. Ростове н-Д. 45
 Доц. Карницкий В. А. — Потенциалы разряда кислорода на платиновом аноде в зависимости от температуры 49
 Доц. Коваленко П. Н. — Новый метод электролитического осаждения свинца на катоде 57
 Доц. Коваленко П. Н. и асс. Арьева А. Ф. — Быстрый метод электролитического разделения висмута и кадмия 67

CONTENTS

Deconesyeu D. E. — Interaction of ethylenediamine with the organic aromatic compounds 3
 Ardashev B. I. — Interaction of nonsaturatid aldehydes with aromatic amines 19
 Semikhatova-Arefyeva O. N. — The obtaining of benzine hydroperoxide 23
 Romanova Z. V. — The obtaining of polybromides of synthetic rubber and its derivatives 25
 Deconesyeu D. E. — The chemical investigation of the wilding «fire-grass» in the vicinity of Novorosseysk 31
 Deconesyeu D. E. — Comparative chemical character of the plant Phaseolus lunatus seeds cultivated in the town of Osh and in Rostov-on-Don 45
 Karnitsky V. A. — The potentials of discharge of oxygen on platinum anode depending on temperature 49
 Kovalenko P. N. — New method of electrolytic lead precipitation on cathode 57
 Kovalenko P. N. and Aryeva A. F. — The rapid method of the electrolytic separation bismuth and cadmium 67

Ответственный редактор проф. Д. Е. Дионисьев
Редактор изд-ва С. И. Семенов
Технический редактор Н. А. Попова
Корректор Н. Б. Гимпель

Изд. № 5/8225-зак. Подп. к печати 29/VII 1947 г. Объем 5,0 п. л. Тираж 600.
ПК 00301. Тип. им. Калинина РОУИИП в Ростове н-Д. Заказ № 289.