

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ЭЛЕКТРОДВИЖУЩАЯ СИЛА
НИТРОБЕНЗОЛЬНЫХ РАСТВОРОВ НИТРОСОСОЕДИНЕНИЙ***КУЛЕВ Л. П. и ГРАНДИЛЕВСКИЙ Б. А.*

С введением нитрогруппы в молекулу органического вещества усиливается его реакционная способность и склонность к образованию продуктов присоединения комплексного типа. Особенно многочисленные примеры подобного рода молекулярных соединений установлены в ароматическом ряду, где даже для простейших моонитропроизводных бензола известны устойчивые кристаллические вещества определенного состава с серной кислотой [1], а наличие двух и более нитрогрупп в одном ядре является благоприятным для образования интенсивно окрашенных комплексов с разнообразными органическими веществами [2].

Разработанный нами [3] метод исследования органических соединений по электродвижущей силе реакции с металлами оказался удобным в отношении оценки комплексообразующей способности многих веществ, в том числе и нитрозамещенных ароматического ряда, и позволил установить наличие нестойких, но весьма активных к металлическому натрию молекулярных соединений этих веществ с карбоновыми кислотами [4]. Среди изученных нами нитросоединений лучшим комплексообразователем оказался нитробензол, который способствовал весьма значительному увеличению ЭДС не только в присутствии слабых карбоновых кислот, но и фенолов [5]. Известно, что нитрогруппа оказывает определенное влияние на другие заместители, расположенные в том же бензольном кольце. Так, нитрозамещенные фенолы являются более сильными кислотами, чем сам фенол, а для некоторых из них, например, для пикриновой кислоты, характерна, кроме того, ясно выраженная склонность к образованию устойчивых комплексных соединений даже с ароматическими углеводородами [6]. Так как в образовании таких комплексов у пикриновой кислоты принимает участие кислород нитрогруппы, решающим фактором для оценки комплексообразующей способности тринитрофенола должен являться не водород гидроксильной группы и зависящая от него кислотность соединения, а число и характер расположения нитрогрупп.

Электродвижущая сила реакции органических соединений кислотного характера с металлами является, правда, прежде всего мерой подвижности водорода гидроксильной группы, но, как нами уже указывалось ранее [7], подвижность эта зависит от характера растворителя и даже сильные карбоновые кислоты могут иметь ничтожную активность, если они существуют в форме прочных димеров, у которых отсутствует водород при оксониевом кислороде (например, в бензольных растворах).

Карбоновые кислоты и фенолы проявляют большую активность к металлическому натрию в нитробензольных растворах, однако возникающая при реакции электродвижущая сила относится не к индивидуальным веществам, а к сложным комплексным соединениям, в образовании которых, несомненно, принимает участие и сам растворитель. Поэтому не всегда величины ЭДС характеризуют „кислотность“ соединения в обычном по-

нимании этого термина. Оставляя пока в стороне вопрос о составе и строении образующихся комплексов, мы задались целью сравнить активность некоторых нитрозо- и нитросоединений, растворенных в эквимолекулярных соотношениях в нитробензоле, и выяснить возможность применения методов, основанных на электропроводности и электродвижущей силе, в исследовании этих веществ и сложных молекулярных соединений.

Опыты ставились в приборе с платиновым тиглем; ЭДС измерялась с помощью гальванометра типа CV (ЛФИ, $R = 2167 \Omega$). Параллельно измерялась электропроводность нитробензольных растворов всех указанных соединений обычным методом в тех же условиях, но в более широких температурных пределах (от 0 до 60°, ЭДС определялась при $t^\circ 17-18^\circ$), так как для некоторых веществ она могла быть обнаружена только при нагревании раствора. Нитрозосоединения получались нами синтетическим путем и тщательно очищались перекристаллизацией.

Таблица 1
Характеристика испытуемых веществ

№ п. п.	Формула	Внешний вид кристаллов	t° плавления	Примечание
1	C_6H_5NO	Призмы	68°	Бесцветные кристаллы (из спирта).
2	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ OH \end{cases}$	Иглы	125° (с разлож.)	Почти бесцветные кристаллы (из спирта).
3	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ NH_2 \end{cases}$	Тонкие иглы	173.5°	Темносиние (с блеском) кристаллы (из бензола).
4	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$	Листочки	85°	Изумрудно-зеленые кристаллы (из лигроина).
5	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases}$	Тонкие иглы	84°	Зеленовато-фиолетовые кристаллы до 4-х сант. длины (из лигроина).
6	$(C_6H_5)_2N-NO$	Таблички	66.5°	Светложелтые кристаллы (из лигроина).
7	$p-C_6H_4NHC_6H_4NO$	Мелкие кристаллы	145.5°	Зеленые кристаллы (из смеси спирта с бензолом 1:2).
8	$p-C_6H_4NC_6H_4N(OH)$	Порошок	78°	Светлокоричневого цвета (из бензола).

Пара-нитрозофенол получался из фенола (как промежуточный продукт при получении пара-хинондиоксида) и из пара-нитрозодиметиланилина. В качестве растворителя применялись чистые препараты нитробензола, которые обрабатывались раствором едкого натра, высушивались над хлористым кальцием и перегонялись (t° кипения 209°). Все образцы $C_6H_5NO_2$ были доведены очисткой до стандартной величины ЭДС (0.7—0.8 милливольт по гальванометру с $R = 2167 \Omega$). Опыты дали следующие результаты (см. табл. 2).

Наибольшая электродвижущая сила в первый момент реакции соответствует пара-нитрозофенолу. Интересно отметить, что постепенное увеличение ЭДС наблюдается только для фенола и его производных, за исключением орто-нитрофенола, для которого максимум ЭДС достигается сразу при погружении натрия в раствор и остается затем постоянным довольно большой промежуток времени. Алкилированные пара-нитрозоанилины оказались активнее, чем сам $p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ NH_2 \end{cases}$; ЭДС нитрозодиэтиланилина более чем в два раза превышает таковую для пара-нитрозоанилина. Из изомерных нитрозодифениламинов резко выделяется $p-C_6H_4NC_6H_4NOH$, который по активности может быть сравним с фенолами, но дает другой порядок изменения ЭДС.

Таблица 2

№№ п. п.	Формула	ЭДС в милливольтгах			
		0 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
1	C_6H_5NO	7.73	2.42	2.27	2.21
2	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ OH \end{cases}$	24.24	25.6	28.78	30
3	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ NH_2 \end{cases}$	5.15	3.83	3.0	2.42
4	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$	7.78	6.06	5.15	4.54
5	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases}$	11.51	8.48	7.57	7.12
6	$(C_6H_5)_2N-NO$	2.73	2.21	1.97	1.81
7	$p-C_6H_5NHC_6H_4NO$	9.9	6.07	6.97	6.06
8	$p-C_6H_5NC_6H_4NOH$	19.69	18.18	16.97	16.56
9	$o-C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	5.0	4.0	4.0	4.0
10	$m-C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	13.63	26.0	30	—
11	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	14.3	19.08	25.5	30
12	$o=c \begin{matrix} // \\ // \\ // \end{matrix} c=o$	7.27	5.45	5.0	4.4
13	C_6H_5OH	13.63	19.08	21.6	—
14	$C_6H_5NO_2$	0.8	0.60	0.45	0.45

Электродвижущая сила тех же соединений в бензольных растворах во много раз меньше и может быть обнаружена только при сравнительно больших концентрациях (табл. 3).

Таблица 3

№№ п. п.	Навеска в г в 5 мл. бензола	Формула	ЭДС в милливольтгах	
			0 мин.	5 мин.
1	0.2676	C_6H_5NO	0.3	0.3
2	0.1520	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ NH_2 \end{cases}$	0.2	0.2
3	0.3750	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$	0.6	0.6
4	0.4453	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases}$	1.5	1.5
5	0.0076	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ OH \end{cases}$	0.3	0.3
6	0.3051	$(C_6H_5)_2N-NO$	0.15	0.5
7	0.3051	$C_6H_5NHC_6H_4NO$	2.8	2.0
8	0.2701	$C_6H_4O_2$	0.15	0.15

Электропроводность нитрозосоединений определялась с помощью мостика Уитстона для переменного тока в сосуде Кольрауша (емкость—1.404), в котором помещался нитробензольный раствор испытуемого вещества [$1/_{50}$ м/л]. Результаты представлены в таблице 4.

Таким образом, электропроводность нитробензола, паранитрозоанилина, N-нитрозодифениламина и хинона может быть определена только при $t^{\circ} 30-40^{\circ}$, в то время как электродвижущая сила для этих веществ легко обнаруживается даже при 0° без сколько-нибудь заметного повы-

Таблица 4

t°	C ₆ H ₅ NO	p-C ₆ H ₄ NO NH ₂	p-C ₆ H ₄ NO N(CH ₃) ₂	p-C ₆ H ₄ NO N(C ₂ H ₅) ₂	p-C ₆ H ₄ NO OH	(C ₆ H ₅) ₂ NNO	C ₆ H ₅ NHC ₆ H ₄ NO	C ₆ H ₅ NC ₆ H ₄ NOH	C ₆ H ₄ O ₂
0	—	—	0.127	0.127	0.136	—	0.131	0.172	—
5	—	—	0.139	0.153	0.165	—	0.141	0.192	—
10	—	—	0.163	0.161	0.198	—	0.158	0.213	—
12	—	—	0.143	0.185	0.203	—	0.181	0.222	—
18	—	—	0.173	0.208	0.264	—	0.195	0.240	—
22	—	—	0.217	0.213	0.280	—	0.224	0.249	—
30	—	—	0.264	0.253	0.282	—	0.231	0.309	0.127
40	0.126	0.127	0.345	0.315	0.348	0.156	0.247	0.366	0.158
50	0.216	0.131	0.406	0.388	0.439	0.173	0.347	0.410	0.230
60	0.379	0.149	0.473	0.483	0.484	0.176	0.426	0.473	0.453

шения t° до конца опыта. Электродвижущая сила эквимолекулярных растворов этих веществ не превышает 8 мв (таблица 2), однако p-нитрозодиметиланилин, для которого ЭДС так же близка к этой величине, весьма значительно отличается от них по электропроводности. Если сравнить p-C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right\rangle$ и p-C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\rangle$, оказывается, что электропроводность для обоих веществ, хотя и увеличивается с повышением температуры, но установить, какое из них является более активным, не представляется возможным, так как различным температурным пределам соответствуют то большие, то меньшие значения электропроводности (ср., например, электропроводность этих веществ при 5, 10, 12, 22 и 60°). Из таблицы видно, что сравнимые величины для всех испытанных веществ получаются при 40° и при этой температуре наиболее активным оказывается C₆H₅NC₆H₄NOH, а при 50 и 60°—p-C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{NO} \\ \text{OH} \end{array} \right\rangle$, к которому очень близок пара-нитрозодиэтиланилин (при 60°), хотя он и не содержит гидроксильной группы. Вообще, нужно сказать, полученные нами значения электропроводности, повидимому, менее характерны, чем значения электродвижущей силы, так как последние лучше согласуются с химическим характером испытанных соединений и в меньшей степени зависят от температурных условий, что видно, например, из следующего сопоставления (табл. 5).

Можно ожидать, что с повышением температуры компоненты испытуемой смеси претерпевают более или менее значительные изменения в составе, поэтому величины электропроводности, установленные при сравнительно высоких температурах, не всегда могут быть отнесены к первоначальным веществам, а, следовательно, являются менее точной мерой сравнения активности нитрозосоединений, чем величины электродвижущей силы. Изменение растворенного вещества при нагревании подтверждается определением ЭДС в следующих условиях. Если предварительно нагреть нитробензольный раствор пара-нитрозофенола, а затем охладить его до 40° или 18°, то наблюдается значительное уменьшение электродвижущей силы в первый момент реакции.

Однако, во всех приведенных случаях характер изменения ЭДС остается прежним, т. е. электродвижущая сила увеличивается постепенно, и через 5 минут с момента погружения натрия в раствор она уже почти не отличается от первоначальной (при 18°). Так как указанный порядок изменения ЭДС наблюдался нами только для фенола и его производных

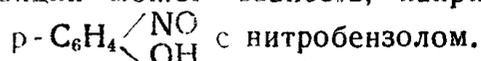
Таблица 5

№№ в. п.	Формула	Электропро- водность	Электродви- жущая си- ла в милли- вольтах		Примечание
1	C_6H_5NO	>0.09 >0.09	2.70 2.73	0 18	Концентрация веществ— 1/50 моля в литре нит- робензола.
2	$p-C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO \\ NH_2 \end{matrix}$	0.126 >0.09 0.127 >0.09	2.85 5.15 5.45 5.18	40 18 40 18	
3	$p-C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO \\ N(CH_3)_2 \end{matrix}$	0.173	7.78	18	Раствор нагрет до 70° и охлажден до 18°.
4	$p-C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$	0.208 0.315	11.51 9.9	18 40	
5	$p-C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO \\ OH \end{matrix}$	0.264	24.24	18	
6	$C_6H_4O_2$	0.348	20.2	40	
		0.158	7.24 7.35	18 40	

Таблица 6

№№ в. п.	Условия опыта	t°	ЭДС в милливольтах			
			0 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
1	Свеж. приготовл. раствор	18	24.24	25.6	28.78	30
2	Раствор нагрет до 70°	40	13.0	21.6	29.0	30
3	Раствор нагрет до 70°	18	12.2	20.0	28.8	30
4	Раствор нагрет до 40°	40	20.1	22.0	23.4	30

(см. таблицу 2), т. е. в том случае, если в молекуле присутствует фенольный гидроксил, надо думать, что нагревание до указанных температурных пределов не связано с глубоким изменением молекулы пара-нитрофенола, уменьшение же электродвижущей силы в первый момент реакции может зависеть, например, от изменения состава комплекса



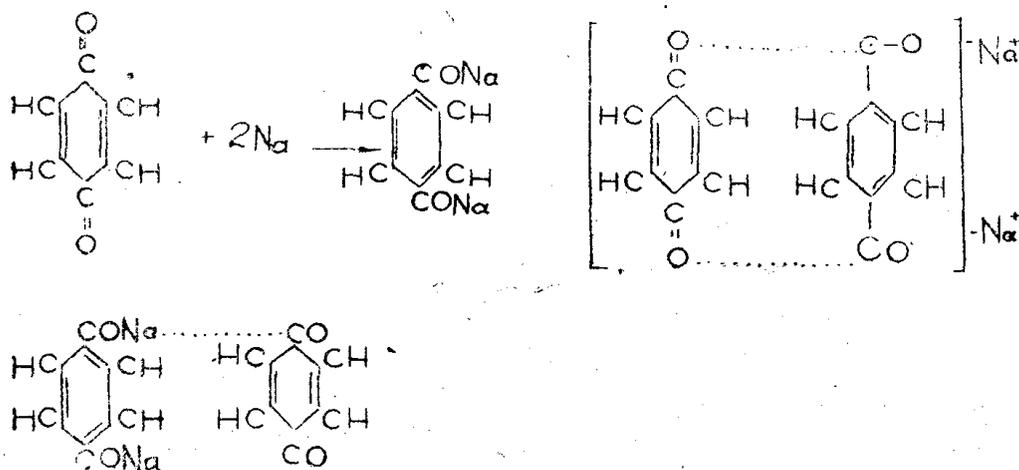
С погружением натрия в раствор, несомненно, должно иметь место увеличение электропроводности, особенно в тех случаях, когда в смеси накапливаются вещества с большей степенью диссоциации, например, феноляты, поэтому для сравнения были поставлены опыты в следующих условиях. В сосуд (емкость 1.404) погружался кусок металлического натрия на те же промежутки времени, что и при определении ЭДС, по истечении которых металл удалялся и после перемешивания раствора измерялась электропроводность. Все условия (поверхность натрия, погруженного в раствор, количества реагирующих веществ и т. п.) точно соответствовали нашим опытам по измерению электродвижущей силы (см. табл. 7).

За исключением чистого нитробензола и нитробензольного раствора хинона, во всех остальных случаях наблюдается увеличение электропроводности. Из изомерных нитрофенолов, в первый момент реакции с натрием, наиболее активным оказался пара-нитрофенол, но уже через 5 минут резко увеличивается электропроводность $m-C_6H_4 \begin{matrix} \langle NO_2 \\ OH \end{matrix}$, которому далеко уступают все остальные испытанные нами соединения. Аналогично ведут себя мета- и пара-нитрофенолы и в условиях определения электро-

Таблица 7

№.№. пп.	Формула	Удельная электропроводность нитробензольных растворов испытуемых веществ после погр. мет. натрия.					
		До погр. натрия	5 сек.	1 мин.	2 мин.	5 мин.	15 мин.
1	C_6H_5NO	0.090	0.09	0.100	0.100	0.110	0.110
2	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ NH_2 \end{cases}$	0.090	0.100	0.100	0.110	0.110	0.110
3	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$	0.173	0.179	0.180	0.184	0.189	0.193
4	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ N(C_2H_5)_2 \end{cases}$	0.208	0.211	0.215	0.220	0.222	0.225
5	$p-C_6H_4 \begin{cases} NO \\ OH \end{cases}$	0.260	0.290	0.360	0.390	0.440	0.446
6	$(C_6H_5)_2N-NO$	0.090	0.192	0.212	0.220	0.230	0.240
7	$C_6H_4O_2$	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090
8	$C_6H_5NO_2$	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090	0.090

движущей силы, т. е. наибольший скачок потенциала в момент погружения натрия в раствор соответствует $p-C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$, а спустя некоторое время — $m-C_6H_4 \begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$ (см. табл. 2). Если сравнить величины ЭДС с величинами электропроводности для одних и тех же групп веществ, то между этими константами вообще нередко наблюдается прямая зависимость. Иногда же, наоборот, значительное увеличение ЭДС не связано со сколько-нибудь заметным изменением электропроводности, что установлено, например, для хинона. Если принять во внимание, что при погружении натрия в нитробензольный раствор хинона поверхность металла покрывается синим, быстро чернеющим налетом, увеличение электродвижущей силы может быть связано с образованием комплекса непосредственно на границе раздела двух фаз (металл-раствор). Такой комплекс, надо думать, построен аналогично хингидрону и должен обладать более глубокой окраской, чем последний, т. к. с введением атомов натрия образуется соль, в анионе которой кислород непосредственно связан только с одним сочленом и, кроме того, находится в ионоидном состоянии, что содействует увеличению батохромного действия, т. е. углублению цвета [8]. Роль аниона в таком комплексе играют бензольное и хиноидное кольца, связанные друг с другом побочными валентностями, роль же катиона — электроположительные ионы натрия. Образование и строение молекулярного соединения такого типа могут быть представлены следующими схемами:



Так как светложелтая окраска нитробензольного раствора хинона при погружении натрия не изменяется в течение любых промежутков времени опыта, можно заключить, что образующийся на поверхности металла комплекс не переходит в раствор, а, следовательно, не оказывает влияния на электропроводность. Для того чтобы сравнить активность молекулярных соединений указанного типа с активностью отдельных компонентов, их составляющих, были испытаны хингидрон и пикрат нафталина, а также смеси отдельных веществ, входящих в состав этих комплексов.

Таблица 8

№№ пп.	Испытуемое вещество	До погруж. натрия	Электропроводность *				Электродвижущая сила			
			С погруж. натрия через				С погруж. натрия через			
			1 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.	0 мин.	5 мин.	10 мин.	15 мин.
1	Гидрохинон	0.09	0.137	0.176	0.181	0.190	2.5	2.4	2.4	2.35
2	Хинон	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	7.27	5.48	5.0	4.4
3	Гидрохинон + хинон	0.09	0.152	0.191	0.222	0.270	5.45	4.7	4.3	3.94
4	Хингидрон	0.09	0.09	0.127	0.131	0.142	5.45	5.15	4.84	4.52
5	Пикриновая кислота	0.554	0.640	0.723	0.800	0.900	25.15	23.63	21.7	21.6
6	Нафталин	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	1.2	1.2	1.2	1.1
7	Пикриновая кислота + нафталин	0.549	0.690	0.725	0.810	0.905	28.5	23.3	21.2	20
8	Пикрат нафталина	0.555	0.693	0.750	0.810	0.890	29.8	29.7	29.4	29.1

Электропроводность нитробензольного раствора хингидрона меньше, чем электропроводность гидрохинона, максимум же ее соответствует смеси гидрохинона с хиноном после погружения натрия в испытуемые растворы. Увеличение электропроводности в этом случае можно объяснить тем, что в растворе постепенно увеличивается количество $C_6H_4(ONa)_2$, т. к. выделяющийся при реакции с натрием водород легко восстанавливает хинон до гидрохинона.

Из таблицы 8 видно (опыт 4), что электропроводность хингидрона начинает заметно увеличиваться только после более или менее продолжительного действия натрия, т. е. в условиях, при которых может происходить частичный распад хингидрона на составные компоненты и, следовательно, иметь место накопление в растворе фенолята. Электродвижущая сила возникает при реакции натрия с теми же веществами в иных условиях и, повидимому, в незначительной степени зависит от электропроводности раствора. ЭДС хинона больше, чем ЭДС гидрохинона, а также смеси этого последнего с хиноном и готового хингидрона, что указывает на реакцию в первую очередь натрия с самим хиноном, который образует указанный выше комплекс, покрывающий поверхность металла нерастворимой в нитробензоле пленкой. Электродвижущая сила смеси хинона с гидрохиноном, а также хингидрона, меньше, так как хинон более или менее прочно связан в этих системах со вторым сочленом и труднее вступает в реакцию с натрием.

Величины электропроводности нитробензольных растворов, пикриновой кислоты, пикрата нафталина и смеси тринитрофенола с нафталином почти одинаковы и изменяются соответственно времени пребывания натрия в растворе. Величины ЭДС для тех же веществ более характерны и резко подчеркивают разницу между активностью пикриновой кислоты и ее комплексом с нафталином (опыты 5, 7 и 8) по отношению к натрию. В связи с этим интересно отметить, что в то время как электропроводность нитробензольного раствора нафталина (опыт 6) не изменяется даже с погружением натрия, электродвижущая сила увеличивается по сравнению с ЭДС нитробензола почти вдвое (0.8 мв—1.2 мв). Так как для пикрата

нафталина наблюдаются большие значения электропроводности и ЭДС, нежели для пикриновой кислоты, можно допустить, что нафталин образует и с нитробензолом комплекс, но значительно менее активный и не оказывающий влияния на проводимость раствора.

Следовательно, метод определения ЭДС является более чувствительным, позволяет устанавливать наличие молекулярных соединений в таких смесях, для которых другие методы при любых соотношениях компонентов не дают положительных результатов. Значительное увеличение электродвижущей силы для нитробензольных растворов нафталина делает возможным изучить ряд комплексов с другими многоядерными углеводородами и войти в интересную область молекулярных соединений нитро-тел в отношении выяснения их стойкости и связи строения с окраской.

Выводы

1. Удельная электропроводность некоторых испытанных нами нитробензольных растворов нитрозосоединений может быть определена только при повышенной температуре. При низких температурах она измерима для вторичных и третичных ароматических нитрозаминов и нитрозофенолов, а с погружением металлического натрия в раствор—для всех без исключения изученных веществ (кроме самого нитробензола).

2. Электродвижущая сила, возникающая при реакции нитрозосоединений с натрием, почти не зависит от температуры и позволяет легко сравнивать активность этих веществ в обычных условиях. Активность третичных ароматических нитрозаминов зависит от характера радикала при азоте (ЭДС нитрозодиэтиланилина больше, чем *p*-нитрозодиметиланилина, активность вторичных—от положения нитрогруппы (наименьшая ЭДС соответствует *N*-нитрозодифениламину).

3. Электродвижущая сила нитрозофенолов больше соответствующих им нитрофенолов, для соединений с фенольным гидроксилем характерно постепенное увеличение ЭДС, что дает возможность легко обнаруживать их даже в сильно разбавленных нитробензольных растворах.

4. Электропроводность нитробензола почти не изменяется в присутствии хинона (даже после погружения натрия в раствор), электродвижущая же сила увеличивается в 9—10 раз, т. е. имеет значительные преимущества перед первой в отношении оценки комплексообразующей способности этого вещества; то же самое наблюдается и для растворов нафталина в нитробензоле.

5. По электродвижущей силе реакции с натрием можно установить наличие комплексных соединений и в тех случаях, когда не наблюдается сколько-нибудь заметного изменения электропроводности, например, для нитрозамещенных бензола с многоядерными ароматическими углеводородами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губен И.—Методы органической химии, III, 2, стр. 323. 1935.
2. Кулев Л. П. и Троинов Б. В.—Определение активности водорода в органических соединениях по ЭДС реакции с натрием. ЖОХ, т. 4, стр. 197, 1934.
3. Кулев Л. П. и Иванов Б. В.—Определение чистоты и стандартизация нитробензола. Сборник трудов ТГПИ, т. 1, стр. 160, 1939.
4. Троинов Б. В. и Кулев Л. П.—Комплексы нитрозосоединений бензольного ряда с кислотами. ЖОХ, т. V, стр. 401. 1935.
5. Троинов Б. В. и Кулев Л. П.—Электродвижущая сила реакций с металлами, как метод исследования органических соединений. Юбилейный сборник трудов ТПИ, стр. 335. 1937.
6. Cherbuliez C. 1,1491. 1923.
7. Ley H. e. Engelhardt K. Ph. Ch, 74, 30, 39. 1910.
8. Pfeiffer. Organische Molekülverbindungen 226—236, 237—245 (1922). Bitto. Annalen. 269, 377, 1892. Hantzsch u. Kussel. Ber. 32, 3140.
9. Werner A. Ber. 42 (1909), 4324—28.