

Таблица 1

№ № опы- тов	Испытуемые вещества	Количество вещества в г в 1 мл $C_6H_5NO_2$	ЭДС в милливольтгах		
			В момент погружения натрия	Через 5 мин.	Через 10 мин.
1	o- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.002781	1.5	1.2	1.2
2	m- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.002781	13.63	20.06	30
3	p- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.002781	14.3	19.08	25.5
4	o- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.000556	0.9	0.9	0.9
5	m- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.000556	7.57	21.2	22.73
6	p- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.000556	3.0	7.10	9.9
7	o- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.000278	0.8	0.8	0.5
8	m- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.000278	3.63	7.57	9.0
9	p- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.000278	1.5	2.21	3.0
10	o- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.0000556	0.8	0.6	0.4
11	m- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.0000556	1.5	2.4	3.0
12	p- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.0000556	1.06	1.06	1.06
13	o- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.00001112	0.8	0.6	0.4
14	m- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.00001112	1.2	1.2	1.2
15	p- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.00001112	0.8	0.8	0.6
16	o- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.00000556	0.8	0.6	0.4
17	m- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.00000556	1.2	1.1	1.1
18	p- C_6H_4 $\begin{cases} NO_2 \\ OH \end{cases}$	0.00000556	0.8	0.6	0.4
19	$C_6H_5NO_2$	—	0.8	0.6	0.4

многочисленные опыты с препаратами разных фабричных марок давали всякий раз аналогичные результаты, разницу в активности этих изомеров следует отнести за счет их структурного различия.

Нитрогруппа оказывает значительно более сильное влияние на подвижность водорода фенольного гидроксила, чем нитрогруппа, поэтому даже стотысячные доли процента паранитрозофенола удается еще обнаружить в нитробензольных растворах по реакции с натрием.

Таблица 2

№ № опы- тов	Количество p-нитрозо- фенсла в г на 1 мл $C_6H_5NO_2$	ЭДС в милливольтгах		
		в момент погружения натрия	через 5 мин.	через 10 мин.
1	0.00246	24.24	84	95
2	0.000492	3.63	4.84	6.06
3	0.0000492	1.5	1.81	1.97
4	0.00000984	1.21	1.21	1.36
5	0.00000492	1.06	0.91	0.91
6	0.000000984	0.91	0.91	0.91
7	0.000000492	0.8	0.6	0.6

Как и в случае мета- и пара-нитрофенолов, здесь также характерно постепенное увеличение ЭДС, т. е. максимум ее наступает не в первый момент погружения натрия в раствор, а спустя довольно большой промежуток времени, и только при содержании в нитробензоле десятитысячных долей процента (опыт 5) пара-нитрозофенола порядок этот меняется. Интересно, что для менее активного орто-нитрофенола при любых концентрациях не наблюдается подобного увеличения ЭДС; там, как и для чистого нитробензола, максимум ее достигается сразу и немногим отличается от максимума растворителя. Отрицательное влияние нитрогруппы, расположенной рядом с гидроксилем, становится еще более очевидным, если сравнить полученные данные с электродвижущей силой незамещенного фенола.

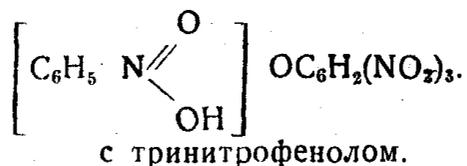
Таблица 3

№№ опы- тов	Количество фенола в г на 1 мл $C_6H_5NO_2$	ЭДС в милливольтгах			Примечание
		В момент погружения натрия	Через 5 минут	Через 10 минут	
1	0.0009405	13.63	19.08	21.6	Испытывался препарат C_6H_5OH , полученный синтетическим путем че- рез диазосоединение.
2	0.0000188	1.81	3.0	3.63	
3	0.00000188	0.9	0.9	0.9	
4	0.000000376	0.9	0.8	0.8	
5	0.000000186	0.8	0.6	0.6	

Минимальное количество фенола, обнаруживаемое по ЭДС, соответствует стотысячным долям процента (опыт 4), т. е. меньше того предела, который установлен для метанитрофенола, хотя последний при больших концентрациях (ср. напр. максимум ЭДС через 10 мин. в опыте №1 табл. 1) значительно активнее. Как и для других указанных выше замещенных фенола, за исключением $o-C_6H_4\begin{matrix} NO_2 \\ \backslash \\ OH \end{matrix}$, здесь также имеет место достижение максимума ЭДС не в первый момент реакции, и это обстоятельство, повидимому, не находится в связи с кислотностью данных соединений, т. к. все нитрозамещенные C_6H_5OH вообще являются более сильными кислотами, чем сам фенол. То же самое наблюдается и для полинитрозамещенных фенола, в частности для динитрофенолов 2,4,1 и 2,6,1, пикриновая же кислота дает сходную картину изменения ЭДС с ортонитрофенолом, хотя в водных растворах она является несомненно более сильной кислотой, чем все испытанные нами соединения.

Таблица 4

№№ опытов	Количество вещества в г на 1 мл $C_6H_5NO_2$	ЭДС в милливольтгах		
		В момент погружения натрия	Через 5 минут	Через 10 минут
1	$C_6H_2(NO_2)_3OH - 0.0000912$	25.15	23.63	21.7
2	" " 0.0000758	2.42	2.21	1.97
3	" " 0.0000458	1.7	1.33	1.21
4	" " 0.00000912	1.33	1.21	1.21
5	" " 0.000000458	0.8	0.8	0.8
6	$C_6H_2(NO_2)_2OH (2, 4, 1) -$ 0.00368	21.7	30	30
7	" " 0.000436	10.6	12.1	13.0
8	" " 0.0000368	5.45	6.6	8.8
9	" " 0.0000068	2.0	2.5	2.6
10	" " 0.000000736	0.8	0.7	0.7
11	$C_6H_2(NO_2)_3OH (2, 6, 1)$ 0.00368	21.0	29.0	30
12	" " 0.000436	9.1	11.2	12.0
13	" " 0.0000368	5.15	6.0	7.0
14	" " 0.00000368	1.2	1.4	1.55
15	" " 0.000000736	0.8	0.7	0.7



Прочность таких комплексов и их активность к металлическому натрию должна зависеть от числа и характера расположения нитрогрупп в бензольном кольце фенола. Чем больше нитрогрупп, тем сильнее заряжен электроотрицательный ионоидный компонент, тем более подвижным должен быть водород, расположенный у азота электроположительной части комплекса. Динитрофенолы и пикриновая кислота, поэтому, дают большую электродвижущую силу с натрием, активность же моонитрофенолов меньше и зависит от положения нитрогрупп. Так как ЭДС ортонитрофенола меньше мета и пара, надо думать, что близость гидроксил и нитрогруппы влияет на подвижность водорода вследствие внутримолекулярной компенсации зарядов этих заместителей, а это затрудняет образование солеобразного комплекса. Динитрофенолы и пикриновая кислота, у которых также присутствуют одна или две нитрогруппы рядом с гидроксильной группой, ведут себя иначе, т. к. общее количество отрицательных зарядов (именно вследствие избытка нитрогрупп) у них больше и поэтому способность к комплексообразованию с нитробензолом не уменьшается. В этом случае имеет значение также и положение нитрогрупп в кольце, например, активность изомерных динитрофенолов различна потому, что зарядность электроотрицательного ионоидного компонента в комплексе нитробензола с $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OH}$ (2:6:1) меньше, т. к. обе нитрогруппы расположены в непосредственной близости к гидроксилу. В пикриновой кислоте это влияние сказывается слабее, благодаря наличию третьей нитрогруппы, усиливающей электроотрицательный характер молекулы в целом.

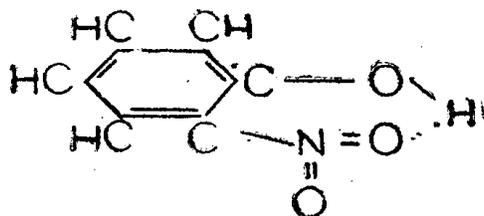
Таким образом по электродвижущей силе реакции с натрием можно не только определять следы примесей некоторых веществ в препаратах нитробензола, устанавливать комплексообразующую способность этих веществ, но и судить о роли функциональных групп в построении комплексов. Значительно менее характерны величины удельной электропроводности, которая измерялась для тех же соединений после погружения натрия в нитробензольные растворы (при 18°).

Постепенное увеличение электропроводности зависит от накопления в растворе продуктов реакции с натрием; однако и здесь полученные числа относятся, повидимому, не к отдельным фенолам, а к комплексам их с растворителем. Если бы электропроводность обуславливалась наличием в растворах индивидуальных веществ, она находилась бы в прямой зависимости от подвижности водорода гидроксильной группы фенола, т. е. от его кислотности, между тем уже для изомерных нитрофенолов наблюдается иная закономерность. Константы электролитической диссоциации орто и паранитрофенолов одинаковы ($5.6 \cdot 10^{-8}$), по электропроводности же в нитробензоле они резко отличаются друг от друга и пара-изомер оказывается во много раз активнее орто (уменьшение сопротивления раствора с $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ не обнаруживается нашим прибором даже при сравнительно высоких концентрациях). Электропроводность метанитрофенола меньше пара, что соответствует и поведению этих веществ в водных растворах (константа электролитической диссоциации $m\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ — $3.9 \cdot 10^{-9}$), но уже после пятиминутного пребывания натрия в нитробензольном растворе, активность первого становится заметно больше, а затем она увеличивается почти вдвое (опыты 6 и 10 таблицы 6). В общем для моонитрозамещенных фенолов, в опытах по измерению электропровод-

Таблица 6

№ опы- тов	Ф о р м у л а	Содержание ве- щества в г в 1 мм C ₆ H ₅ N ₂	Удельная электропроводность после погружения натрия в раствор			
			через 2 мин.	через 5 мин.	через 10 мин.	через 15 мин.
1	p-C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{matrix}$	0.00246	0.360	0.390	0.440	0.446
2	"	0.000492	0.200	0.260	0.340	0.360
3	"	0.000246	>0.09	>0.09	>0.09	>0.09
4	o-C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$	0.002781	>0.09	>0.09	>0.09	>0.09
5	"	0.000556	>0.09	>0.09	>0.09	>0.09
6	m-C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$	0.00278	0.285	0.690	1.00	1.200
7	"	0.000556	0.167	0.570	0.663	0.705
8	"	0.000278	>0.09	0.150	0.249	0.400
9	"	0.000556	>0.09	>0.09	>0.09	>0.09
10	p-C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$	0.00278	0.430	0.505	0.680	0.710
11	"	0.000556	0.280	0.420	0.496	0.535
12	"	0.000278	0.09	0.100	0.100	0.100
13	C ₆ H ₅ OH	0.00188	0.355	0.415	0.430	0.450
14	"	1.000376	>0.09	>0.09	0.09	0.09
15	C ₆ H ₂ (NO ₂) ₃ OH	0.000458	1.056	1.310	1.530	1.690
16	"	0.000916	0.856	0.890	0.920	0.990
17	"	0.000458	0.430	0.485	0.554	0.565
18	"	0.0000916	0.156	0.143	0.145	0.140
19	"	0.00000416	>0.09	>0.09	>0.09	>0.09

ности с погружением натрия в раствор, наблюдаются те же характерные особенности, которые отмечались нами и при сравнении этих веществ методом ЭДС. Надо думать, что исключительно малая активность орто-нитрофенола обуславливается его пониженной способностью к комплексообразованию. При соседнем положении нитрогруппы и гидроксила возможно, например, такое строение молекулы этого соединения:



Комплексно связанный водород фенольного гидроксила должен обладать малой подвижностью, чем затрудняется его переход в положительно заряженный ионоидный компонент солеобразного комплекса с нитробензолом. Менее характерны для оценки комплексообразующей способности вещества величины электропроводности, полученные с фенолом и паранитрозофенолом; они почти не отличаются друг от друга, в то время как наличие нитрозо-группы в пара положении должно, несомненно, усилить эту способность, что подтверждается и сравнением указанных веществ по электродвижущей силе. Кроме того, определение электропроводности растворов, даже с предварительным погружением в них натрия, не дает возможности обнаруживать такие следы примесей, которые легко узнаются по изменению ЭДС. Достаточно сказать, что для некоторых соединений, например, для паранитрозофенола, вторым методом удается

определить в тысячу раз меньшее количество этого вещества в нитробензоле, нежели первым *) (ср. опыты 6 табл. 2 и 3 табл. 6).

Чувствительность ЭДС к примесям позволяет контролировать чистоту некоторых органических препаратов и судить об эффективности того или иного способа их обработки. Так, решающим фактором для получения чистейших препаратов нитробензола, свободных от веществ фенольного характера, является обработка растворами щелочей, а не многократная перегонка его. Приведенные ниже опыты достаточно наглядно иллюстрируют это положение.

Нитробензол с примесью паранитрозофенола (1/500 моля в литре)

Таблица 7

№№ опытов	Условия очистки нитробензола	ЭДС в милливольтгах			Окраска нитробензола
		В момент погруж. натрия	Через 5 мин.	Через 10 мин.	
1	До перегонки	2.73	3.94	4.5	Светложелтая с зеленоватым оттенком
2	После первой перегонки	3.33	3.33	3.0	
3	После второй перегонки	2.73	2.73	2.42	
4	После третьей перегонки	2.42	2.41	2.12	Желтая
5	После четвертой перегонки	2.77	2.21	2.21	
6	После пятой перегонки	2.00	2.00	1.8	
7	После двукратной обработки двунормальным раствором NaOH, водой, CaCl ₂ с последующей перегонкой . .	0.85	0.8	0.8	Слабожелтоватая

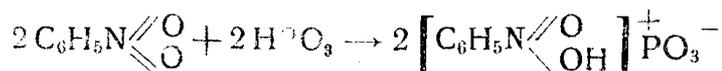
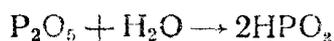
Следует отметить, что никаких изменений электропроводности (без погружения натрия в раствор) в указанных случаях не наблюдалось. Оказывает влияние на чистоту нитробензола и высушивание его с помощью того или иного водоотнимающего вещества, особенно, повидимому, в тех случаях, когда осушитель обладает кислотным характером. Ключко М. А. [1] применял для удаления следов воды фосфорный ангидрид, над которым нитробензол высушивался перед перегонкой. Проверка нашим методом препаратов нитробензола (марки „reinst“ Khb. с ЭДС = 0.8 мв.), обработанных P₂O₅, дала следующие результаты.

Таблица 8

№№ опытов	Время стояния C ₆ H ₅ NO ₂ с P ₂ O ₅	Цвет раствора		ЭДС в милливольтгах			Примечание
		до перегонки	после перегонки	В момент погруж. натрия	Через 5 мин.	Через 10 мин.	
1	5 мин.	Светлокоришный	Светложелтый	1.5	1.5	2	Нитробензол настаивался над P ₂ O ₅ и отбирался затем пипеткой
2	3 часа	Коричнев.	Светложелтый	1.07	2.21	2.21	
3	6 часов	Коричнев. с зеленым оттенком	Желтый с зеленым оттенком	2.42	2.50	2.73	
4	12 час.	"	Зеленовато-желтый	6.06	15.0	16.4	Перед перегонкой нитробензол встряхивался с P ₂ O ₅
5	12 час.	"	"	10.0	12.0	12.5	

*) Без предварительного погружения натрия в раствор нам не удалось наблюдать сколько-нибудь заметного изменения электропроводности и при значительно больших концентрациях р — NOC₆H₄OH.

Таким образом, даже кратковременное настаивание нитробензола над фосфорным ангидридом, с последующей перегонкой жидкости, заметно сказывается на чистоте препарата; если же принять во внимание, что автор пользовался $C_6H_5NO_2$ с зеленоватой окраской, качество нитропродукта должно быть еще ниже (ЭДС такого бензола должна быть в 15—20 раз больше стандартной величины. См., например, опыт 4, табл. 8). Правда, на электропроводности и здесь влияние примесей не сказывается сколько-нибудь заметным образом, но ниже мы увидим, что присутствие их, при хранении препаратов нитробензола в течение более или менее продолжительного времени, становится уже ощутимым. Опыты по определению ЭДС нитробензола с примесью P_2O_5 подтверждают высказанное нами выше предположение о характере образующихся активных комплексов. Фосфорный ангидрид, вероятно, сначала реагирует с водой, растворенной в нитробензоле, образуемая же кислота вступает во взаимодействие с растворителем, давая активный солеобразный комплекс:



Тождественный характер такого соединения с комплексами нитрофенолов подтверждается и аналогичным изменением электродвижущей силы: она нарастает постепенно и максимум ее достигается не в первый момент реакции. Так же, как и с нитрофенолами, некоторое количество фосфорсодержащего комплекса, повидимому, увлекается вместе с парами нитробензола при его перегонке и способствует увеличению ЭДС.

Примеси кислотного характера, особенно с фенольным гидроксильном, содействуют увеличению электродвижущей силы нитробензола при хранении его на свету. Заметно изменяется при этом окраска образцов $C_6H_5NO_2$ от светложелтой до слабокоричневой, и увеличивается его электропроводность. Заметному (по величине ЭДС) изменению подвергаются и тщательно очищенные от примесей препараты нитробензола, причем процесс этот ускоряется влиянием небольших количеств воздуха, остающегося над слоем жидкости в сосуде; однако первоначальная окраска $C_6H_5NO_2$ и его проводимость в этом случае не изменяются. Опыты ставились с чистейшими препаратами нитробензола (с постоянной ЭДС), отдельные порции которого (по 50 мл) хранились на рассеянном свете в стеклянных запаянных ампулах.

По изменению электродвижущей силы, следовательно, можно судить о качестве препаратов нитробензола, как свежеприготовленных, так и сохраняемых более или менее продолжительное время в различных условиях, если даже внешний вид и обычные физические константы (t° кип., электропроводность и т. п.) не дают возможности установить сколько-нибудь заметного изменения вещества. Чувствительность метода ЭДС настолько велика, что позволяет устанавливать даже разницу в способах приготовления так называемых чистых препаратов, ничем, казалось бы, не отличающихся друг от друга. Например, в нашей практической работе нам приходилось пользоваться готовыми и синтетическими веществами, причем и те и другие подвергались одинаковой весьма тщательной очистке, по величине же ЭДС они оказывались далеко неравноценными, а, следовательно, имели разную степень чистоты. В качестве примера приведем данные по исследованию препаратов фенола и пара-нитрозофенола, растворенных в нитробензоле (1/50 моля в литре).

Все сказанное приводит к выводу, что метод исследования органических веществ по электродвижущей силе реакции с металлами, несомненно,

Таблица 9

№№ опытов	Характеристика образцов нитробензола	Время хранения на свету	ЭДС в милливольтгах					
			Свежеприготовленный раствор			После хранения на свету		
			В момент погружения натрия	Через 5 мин.	Через 10 мин.	В момент погружения натрия	Через 5 мин.	Через 10 мин.
1	Высушенный над P_2O_5	6 мес.	6.5	6.0	5.4	9.9	7.5	6.9
2	с $p-NO_2C_6H_4OH$ (0.004%)	4 мес.	1.5	1.8	1.9	16.2	12.1	11.9
3	с $p-NO_2C_6H_4OH$ (0.00009%)	"	0.91	0.75	0.75	19.0	11.3	11.1
4	с $p-NO_2C_6H_4OH$ (0.005%)	"	1.06	1.06	1.06	10.9	10.0	9.7
5	с $m-NO_2C_6H_4OH$ (0.005%)	"	1.5	2.4	3.0	13.5	13.8	14.0
6	с $o-NO_2C_6H_4OH$ (0.005%)	"	0.9	0.6	0.6	1.59	1.68	1.69
7	$C_6H_5NO_2$ (без воздуха над ним)	6 мес.	0.8	0.6	0.6	1.35	1.25	1.25
8	$C_6H_5NO_2$ (с воздухом)	"	0.8	0.6	0.6	1.41	1.36	1.35

Таблица 10

№№ опытов	Вещество	Способы получения	ЭДС в милливольтгах		
			В момент погруж. натрия	Через 5 мин.	Через 10 мин.
1	C_6H_5OH	Из анилина через диазосоединение	13.63	18.0	24.5
2	C_6H_5OH	Каменноугольный (бесцветный)	18.0	25.3	29.0
3	C_6H_5OH	Каменноугольный (розоватый)	25.3	28.5	30
4	$p-NO_2C_6H_4OH$	Из синтетического фенола	24.2	25.6	28.8
5	$p-NO_2C_6H_4OH$	Из пара-нитрозодиметиланилина	25.5	26.6	29.0

должен быть признан одним из самых удобных и чувствительных методов, имеющих значительные преимущества перед многими другими обычно применяемыми методами. Подбор соответствующих растворителей, с уже установленной комплексообразующей способностью (гетероциклы, карбонильные соединения и др.) а, может быть, и других металлов, как это сделано было нами [3] в исследовании карбоновых кислот, надо думать, позволит глубже изучить природу органических соединений и разрешить ряд практических вопросов, связанных с производством и анализом этих веществ.

Выводы

1. Присутствие небольших количеств в нитробензоле нитрофенолов способствует значительному увеличению ЭДС и позволяет обнаруживать эти вещества даже при сильном разбавлении растворов. Минимальные количества веществ фенольного характера, обнаруживаемые методом ЭДС, характеризуются следующими пределами:

Для фенола — 0.0003%; орто-нитрофенола — 0.05%; мета-нитрофенола — 0.0003%; пара-нитрофенола — 0.001%; пара-нитрозофенола — 0.00009%; динитрофенола 2, 4, 1 — 0.0003%; динитрофенола 2, 6, 1 — 0.0003%; пикриновой кислоты — 0.00009%.

Электропроводность нитробензола с такими количествами веществ не изменяется.

2. Увеличение ЭДС обуславливается образованием активных к металлическому натрию комплексов фенолов с нитробензолом, имеющих солеобразный характер. Активность комплексов зависит от числа и характера расположения нитрогрупп в бензольном кольце; наименьшая комплексообразующая способность — у орто-нитрофенола, у которого при соседнем расположении заместителей имеет место внутримолекулярная компенсация зарядов.

3. По электродвижущей силе можно установить влияние веществ, применяемых при обработке нитробензола с целью получения чистых препаратов его. Например, фосфорный ангидрид следует признать менее пригодным осушителем нитробензола, чем хлористый кальций, т. к. увеличение ЭДС указывает на склонность P_2O_5 (или HPO_3) давать активный солеобразный комплекс с $C_6H_5NO_2$, остающийся в заметном количестве и после перегонки продукта.

4. При длительном хранении нитробензола с примесью ничтожных количеств соединений фенольного характера, особенно на свету, имеет место увеличение электродвижущей силы, пропорциональное комплексообразующей способности их; влияние света и воздуха на чистейшие препараты нитробензола незначительно.

5. Исследование нитробензольных растворов многих веществ методом ЭДС позволяет устанавливать роль функциональных групп в построении комплексов, определять степень чистоты препаратов и их устойчивость при хранении в различных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ключко М. А.—Изв. Акад. наук СССР, сер. химич., вып. 3, стр. 664. 1937.
2. Кулев Л. П. и Иванов В. В.—Определение чистоты и стандартизация нитробензола. Сборник трудов ТГПИ, т. 1, стр. 160. 1939.
3. Кулев Л. П.—К методике анализа карбоновых кислот по ЭДС реакции с металлами. Изв. ТИИ, т. 59, вып. III. 1942.
4. Тронов В. В. и Кулев Л. П.—Определение активности водорода в органических соединениях по ЭДС реакции с натрием. ЖОХ IV, стр. 784. 1934.
5. Cherbutiez C. 1, 1491. 1923.