

молоке в пределах 10^{-5} — 10^{-6} % с относительной погрешностью 10—15%.

Результаты хроматографического анализа молока контрольной и опытной групп животных приведены в таблице. Из данных таблицы следует, что бензойная кислота содержится в сравнимых количествах в молоке обеих групп животных. При этом с увеличением времени скармливания опытным животным силоса, консервированного бензоатом натрия, концентрация бензойной кислоты в молоке заметно не изменяется. Это характерно и для животных контрольной группы.

Известно [5], что бензойная кислота является естественным метаболитом живого организма и образуется в результате превращений тирозина и фенилаланина. Однако бензойная кислота обнаружена в молоке в незначительных количествах [6]. Содержание в молоке гиппуровой кислоты [7], которая в организме животных образуется из бензойной кислоты и гликокола [3], примерно на порядок больше.

Установлено, что при обработке проб молока по приведенной выше методике гиппуровая кислота полностью гидролизуется до бензойной кислоты и гликокола. Поэтому определяемое нами в молоке содержание бензойной кислоты, очевидно, в основном обусловлено количеством гидролизуемой гиппуровой кислоты.

Таким образом, потребление животными силоса, содержащего бензоат натрия, не приводит к накоплению бензойной кислоты в молоке, следовательно, консервант выводится из организма. По-видимому, бензоат натрия превращается в организме животных в гиппуровую кислоту, которая выводится с мочой [3].

Summary

A method to determine benzoic acid in milk by gas liquid chromatography has been developed. An effect of silage preserved by sodium benzoate on the benzoic acid content in the milk of animals has been investigated.

Литература

1. Авраменко П. С., Поставалова Л. М. Химические консерванты и качество силоса.— Мн., 1979, с. 22—28.
2. Лясковская Ю. Н., Крылова Н. Н., Воловинская В. П. и др. Применение химических консервантов, антиокислителей и ионообменных смол в мясной промышленности.— М.: Пищевая промышленность, 1967, с. 5—22.
3. Freuch M. R., Smith R. L., Williams R. T.— Biochem. J., 1970, vol. 118, N 1, p. 47—51.
4. Надин Б. Е., Зеленков М. М.— ЖАХ, 1978, т. 33, с. 836—839.
5. Scott T. W., Ward P. F. V., Dawson R. M. C.— Biochem. J., 1964, vol. 90, N 1, p. 12—24.
6. Chandan R. C., Gordon J. F., Morrison A.— Milchwissenschaft, 1977, Bd 32, N 9, S. 534—537.
7. Gieger U.— Lebensmittelchem. und Gerichtl. Chem., 1982, Bd 36, N 5, S. 109—110.

Институт физико-органической химии
АН БССР

Поступила в редакцию
15.12.83

УДК 547.254.8:536.423.15

А. Е. СОКОЛОВСКИЙ, А. К. БАЕВ

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ КАДМИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В последние годы значительно возрос интерес к алкильным соединениям кадмия [1, 2], в частности наиболее применимы низшие алкильные производные: диметил-, диэтил-, дипропил- и дибутилкадмий. На-

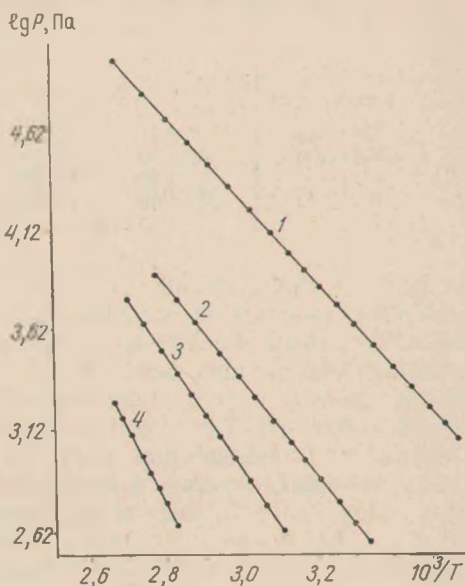
стоящая работа посвящена изучению процесса испарения указанных соединений.

В литературе имеются сведения по равновесию жидкость—пар только для диметилкадмия [3—5]. Приведенные значения теплот испарения существенно различаются. Общим недостатком этих исследований была возможность прямого контакта диметилкадмия с ртутью измерительного манометра [4, 5] или ртутного затвора [3], что могло привести в результате обменной реакции к образованию в системе диметилртути.

Синтез и очистка диметилкадмия проводились по способу [4]. Диэтил-, дипропил- и дибутылкадмий были получены из безводного хлорида кадмия и соответствующего реактива Гриньяра по методикам, описанным в [6, 7]. Очистка соединений проводилась вакуумной перегонкой. Полученные вещества тщательно дегазировались и перегонялись в ампулы перекомденсацией жидким азотом под вакуумом 0,13 Па. Ампулы хранились в жидком азоте. Чистота соединений, по данным хроматографического анализа [8], составляла 99,8 мас. %.

Исследования проводились статическим методом с мембранным нуль-манометром, существенным достоинством которого является отсутствие контакта паров изучаемо-

Зависимость $\lg P$ от $10^3/T$ соединений: 1 — $\text{Cd}(\text{Me})_2$, 2 — $\text{Cd}(\text{Et})_2$, 3 — $\text{Cd}(\text{Pr})_2$, 4 — $\text{Cd}(\text{Bu})_2$



го соединения с ртутью измерительного манометра и кислородом воздуха. Заполнение нуль-манометров осуществлялось перекомденсацией жидким азотом под вакуумом 0,13 Па. Одновременно проводилась дополнительная дегазация навески. Измерение давления производилось манометром МЧР-3 с точностью 13 Па, а температуры — ртутными термометрами с ценой деления 0,1 К.

Основной сложностью при работе была низкая термическая стабильность диэтил-, дипропил- и дибутылкадмия, которые медленно разлагаются уже при комнатной температуре. Это потребовало определенных предосторожностей при проведении эксперимента. Заполненные нуль-манометры хранились в жидком азоте. Опыты проводились при малых соотношениях навески к объему мембранной камеры, а так как количество образующихся газообразных продуктов термораспада пропорционально количеству кадмийдиалкила, это существенно снижало вклад продуктов разложения в суммарное давление. Исследования осуществлялись при минимальном времени термостатирования системы с использованием жидкостного термостата. Это позволило провести изучение равновесия жидкость—пар указанных соединений в достаточно широком температурном интервале: для $\text{Cd}(\text{Et})_2$ 286,4—361,5 К, $\text{Cd}(\text{Pr})_2$ 311,7—372,8, $\text{Cd}(\text{Bu})_2$ 336,2—376,3 К. Для диметилкадмия исследования проводились в температурном интервале 271—378 К, т. е. от температуры плавления до температуры кипения.

На рисунке представлены результаты измерений в виде зависимостей $\lg P - f(10^3/T)$. Прямолинейный характер графиков указывает на отсутствие заметного разложения. В отличие от данных работ [4, 5]

нами не было отмечено существенного отклонения от прямолинейности зависимости $\lg P - j(10^3/T)$ для диметилкадмия.

Обработка результатов проводилась методом наименьших квадратов по уравнению $\lg P = -A/T + B$. Полученные значения констант A и B , а также рассчитанные из них величины теплот и энтропий испарения представлены в таблице.

Сравнение наших результатов с данными работ [3—5] показало, что наиболее точным является уравнение $P = j(t)$, приведенное в [4]. В среднем отклонение полученных данных по давлению пара диметил-

Термодинамические свойства кадмийорганических соединений

| Соединение | A | B | ΔH_{T}^0 , кДж/моль | ΔS_{T}^0 , Дж/(моль·К) |
|--------------------------|---------------|------------------|---------------------------------------|--|
| $\text{Cd}(\text{Me})_2$ | 1938 \pm 4 | 10,14 \pm 0,02 | 37,1 \pm 0,07 | 98,3 \pm 0,2 |
| $\text{Cd}(\text{Et})_2$ | 2400 \pm 20 | 10,51 \pm 0,07 | 46,0 \pm 0,4 | 106,2 \pm 1,3 |
| $\text{Cd}(\text{Pr})_2$ | 2830 \pm 20 | 11,39 \pm 0,06 | 54,2 \pm 0,4 | 122,3 \pm 1,2 |
| $\text{Cd}(\text{Bu})_2$ | 3535 \pm 60 | 12,60 \pm 0,20 | 67,7 \pm 1,2 | 146,5 \pm 3,3 |

кадмия от предложенного в [4] уравнения не превышало 250 Па, что меньше, чем средняя ошибка опытов в этой работе. Попытка обработки полученных экспериментальных результатов по уравнению Антуана с подстановкой константы $C=198$, приведенной в [9], показала, что наши данные хуже описываются этим уравнением, чем уравнением $\lg P = -A/T + B$. При этом отклонения экспериментальных точек от зависимостей, приведенных в [4, 9], при низких и высоких давлениях были положительными, а в средней части графика — отрицательными. Это говорит о том, что, по-видимому, нелинейность зависимости $\lg P - j(1/T)$ в [4] была следствием ошибки эксперимента. Возможно, это связано со взаимодействием паров диметилкадмия с ртутью в манометре.

Значения теплот и энтропий испарения для диэтил-, дипропил- и дибутилкадмия нами получены впервые.

Summary

The process of dimethyl-, diethyl-, dipropyl- and dibutylcadmium vaporization has been studied by a static method with a use of a membrane zero-manometer. Thermodynamic functions of vaporization of these compounds have been defined.

Литература

1. Кузнецов П. И., Шемет В. В., Один И. Н. и др.—ДАН СССР, 1979, т. 248, № 4, с. 879—882.
2. Manasevit H. M., Simpson W. I.—J. Electrochem. Soc., 1971, vol. 118, N 4, p. 644—647.
3. Bamford C. H., Levi D. L., Newitt B. M.—J. Chem. Soc., 1946, p. 468—471.
4. Anderson R. D., Taylor H. A.—J. Phys. Chem., 1952, vol. 56, N 2, p. 161—163.
5. Li J. C. M.—J. Amer. Chem. Soc., 1956, vol. 78, N 6, p. 1081—1083.
6. Шевардина Н. И., Кочетков К. А. Методы элементоорганической химии. Цинк, кадмий.—М.: Наука, 1964, с. 150—151.
7. Gilman H., Nelson J. F.—Rec. trav. chim., 1936, vol. 55, N 6, p. 518—530.
8. Longi P., Marzocchi R.—Chim. Ind. (Milan), 1966, vol. 48, N 7, p. 718—720.
9. Long L. H., Cattanch J.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, vol. 20, N 5, p. 340—342.