

459

АКАДЕМИЯ НАУК
СОЮЗА СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ИЗВЕСТИЯ ИНСТИТУТА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(основаны Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

под редакцией
Н. С. КУРНАКОВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

Выпуск 11



2111.

ANNALES DE L'INSTITUT DU PLATINE

ET DES AUTRES MÉTAUX PRÉCIEUX

(Fondées par L. ČUGAJEV en 1918)

Rédigées par N. KURNAKOV et O. ZVĚAGINCEV

Livraison 11

2

ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
1933



Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР
Октябрь 1933 г.

Непременный секретарь академик *В. Волли*

Редакторы издания Н. С. Курнаков и О. Е. Звягинцев

Технический редактор Г. А. Стратановский

Ученый корректор М. И. Коровин

Сдано в набор 10 июня 1933 г. — Подписано к печати 31 октября 1933 г.

236 стр.

Формат бум. 72×110 см. — $14\frac{6}{8}$ печ. л. — 47.936 тип. зн. — Тираж 1150
Ленгортлит № 17002. — АНИ № 204. — Заказ № 1380

Типография Академии Наук СССР. В. О., 9 линия, 12

СОДЕРЖАНИЕ

ОТДЕЛ ПЕРВЫЙ

	Стр.
В. В. Лебединский. Новый ряд аммиачных соединений родия (с 2 фиг.)	5
Н. К. Пшеницын и С. Е. Красинов. О комплексных хлоронитритах иридия (с 1 фиг.)	13
И. И. Черняев и Н. В. Вальденберг. О нитросоединениях платины. Статья XI. Этиламиновые соединения (с 4 фиг.)	21
И. И. Черняев и Т. Б. Пейзнер. О нитросоединениях платины. Статья XII. Диэтиламиновые соединения (с 1 фиг.)	33
И. И. Черняев и А. С. Самсонова. Об асимметрической хлористой соли типа Клеве	39
И. И. Черняев и Л. Ю. Геннинг. О нитросоединениях платины. Статья XIII. Реакция нитрования (с 1 фиг.)	45
И. И. Черняев. О действии аммиака на соль Гро	55
И. И. Черняев. О нитросоединениях платины. Статья XIV. Определение азота	61
И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. Внедрение пиридина во внутреннюю сферу четырехвалентной платины (с 5 фиг.)	63
С. И. Хорунженков. Электропроводность этилендиаминтетрахлороплатинадипиридина	73
А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. О титровании соединений двухвалентной платины перманганатом калия	77
А. А. Гринберг. Исследование над комплексными соединениями двухвалентного палладия	95
А. А. Гринберг и В. М. Шульман. Об эффекте растворимости веществ в смешанных растворителях, порознь не растворяющих данное вещество (с 3 фиг.)	111
В. А. Немилов. О сплавах платины с хромом (с 3 фиг. и 3 табл. микрофот.)	125
Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. К вопросу об аналитическом разделении иридия и родия	135
И. Н. Плассин и С. М. Штамова. Методика амальгамационной пробы на платину	141

ОТДЕЛ ВТОРОЙ

С. М. Иергенсен. О строении платиновых оснований (с 4 фиг.). Перевод с нем. Е. М. Гринберг под ред. А. А. Гринберга	159
Э. Уичерс, Р. Джилирист и В. Г. Свенднер. Очистка шести платиновых металлов. Перевод выполнен на Гос. Аффинажном заводе в Свердловске	205

TABLES DES MATIÈRES

PREMIÈRE SECTION

	Page
V. Lebedinsky. Une nouvelle série de combinaisons ammoniacales du rhodium (av. 2 fig.)	5
N. Pšenícyn et S. Krasikov. Les chlornitrites complexes d'iridium (av. 1 fig.)	13
I. Černiájev et N. Valdenberg. Les nitrites du platine. Art. XI. Les combinaisons d'éthylamine (av. 4 fig.)	21
I. Černiájev et T. Peisner. Les nitrites du platine. Art. XII. Les combinaisons de diéthylamine (av. 1 fig.)	33
I. Černiájev et A. Samsonova. Sur un sel chloré asymétrique appartenant au type de Cleve	39
I. Černiájev et L. Henning. Les nitrites du platine. Art. XIII. La „nitro“-réaction (av. 1 fig.)	45
I. Černiájev. De l'action de l'ammoniaque sur le sel de Gros	55
I. Černiájev. Les nitrites du platine. Art. XIV. La détermination de l'azote	61
I. Černiájev et A. Rubinstein. L'action de la pyridine sur la sphère interne du platine quadrivalent (av. 5 fig.)	63
S. Chorunženkov. Conductibilité électrique de l'éthylène-diamine-tetrachloroplatine-dipyridinate	73
A. Grünberg et B. Ptícyn. Sur la titration des combinaisons du platine bivalent à l'aide du permanganate de potassium	77
A. Grünberg. Recherches sur les combinaisons complexes du palladium bivalent	95
A. Grünberg et V. Schulmann. Un effet singulier de solubilité dans des mélanges de dissolvants (av. 3 fig.)	111
V. Nemilov. Les alliages platine-chrome (av. 3 fig. et 3 pl. de microphot.)	125
B. Karpov et A. Fedorova. Sur la séparation de l'iridium d'avec le rhodium	135
I. Plaxin et S. Štamova. Une méthode de détermination du platine par la voie de l'amalgamation	141

DEUXIÈME SECTION

S. M. Jörgensen. Sur la constitution des bases de platine. (av. 4 fig.). Trad. par. E. Grünberg	159
E. Wichers, R. Gilchrist et W. H. Swendger. Purification des six métaux du groupe du platine	205

В. В. ЛЕБЕДИНСКИЙ

НОВЫЙ РЯД АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РОДИЯ

Как известно, все комплексные аммиачные соединения родия могут быть представлены следующими шестью рядами:

- 1) Гексаминовый ряд $[\text{Rh}6\text{NH}_3]\text{X}_3$
- 2) Пентаминовый ряд $[\text{Rh}5\text{NH}_3\text{X}]\text{X}_2$
- 3) Тетраминовый ряд $[\text{Rh}4\text{NH}_3\text{X}_2]\text{X}$
- 4) Триаминовый ряд $[\text{Rh}3\text{NH}_3\text{X}_3]$
- 5) Диаминовый ряд $\text{Me}[\text{Rh}2\text{NH}_3\text{X}_4]$
- 6) Моноаминовый ряд $\text{Me}_2[\text{RhNH}_3\text{X}_5]$

Однако, не все эти ряды до настоящего времени были в одинаковой степени известны.

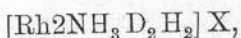
Так, соли гексаминового ряда, благодаря работам Иёргенсена¹ были изучены достаточно хорошо. Эти соли являются легко растворимыми и отличаются своим белым цветом. Кроме собственно аммиачных соединений этого ряда $[\text{Rh}6\text{NH}_3]\text{X}_3$, известны также лютео-триэтилендиаминовые соединения $[\text{Rh}3\text{en}]\text{X}_3$,² в которых шести молекулам аммиака отвечают три молекулы этилендиамина $\text{NH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$, занимающего два координационных места во внутренней сфере.

Соединения пентаминового ряда, как наиболее легко получаемые, являются в то же время и наиболее изученными из аммиачных соединений родия. Наиболее типичным представителем этого ряда является хлорпентаминовый хлорид родия $[\text{Rh}5\text{NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$, впервые полученный в 1854 г. К. Клаусом при выпаривании растворов хлористого родия с избытком аммиака. Получающийся при этом прекрасно кристаллизующийся, мало растворимый, светло-лимонножелтый кристаллический продукт представляет собою крайне устойчивое соединение, замещение молекул аммиака во внутренней сфере которого не удается даже при кипячении с царской водкой.

¹ Journ. f. prakt. Chem., (2) 44, 1831, 48, 63.

² Символом „en“ обозначается молекула этилендиамина $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Собственно аммиачных соединений тетраминового ряда до сих пор получено не было. Известно только полученное в 1883 г. Иергенсеном¹ тетрапиридиновое соединение, отвечающее формуле $[\text{Rh}4\text{PyCl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Сюда следует отнести также полученные в 1913 г. Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским² соединения родия с диметилглиоксимом общей формулы

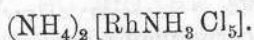


в которых диметилглиоксим играет роль одновременно и заместителя аммиака, занимая 2 координационных места, и роль кислотного остатка.

Из аммиачных соединений триаминового ряда в настоящее время известно только одно соединение, полученное в 1916 г. Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским³ $[\text{Rh}3\text{NH}_3\text{I}_3]$. Из других соединений этого ряда нужно указать пиридиновые производные, полученные Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским⁴ $[\text{Rh}3\text{PyCl}(\text{C}_2\text{O}_4)]$ и М. Delépine $[\text{Rh}3\text{PyCl}_3]$.⁵

Аммиачных соединений диаминового ряда до настоящего времени получено не было. В 1929 г. М. Delépine⁶ удалось получить лишь изомеры пиридинового производного этого ряда, отвечающие общей формуле $\text{Me}[\text{Rh}2\text{PyX}_4]$ и $\text{Me}[\text{Rh}2\text{PyX}_3\text{Y}]$. Кроме того, сюда следует отнести также комплексную кислоту $\text{H}[\text{RhD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2]$ и ряд ее солей, полученные в 1913 г. Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским⁷. Здесь точно так же диметилглиоксим (DH_2) играет одновременно роль заместителя аммиака и роль кислотного остатка.

Аммиачных соединений моноаминового ряда $\text{Me}_2[\text{RhNH}_2\text{X}_5]$ до сих пор известно не было. В настоящее время осторожным действием небольшого количества углекислого или уксуснокислого аммония в присутствии хлористого аммония на раствор хлорородиата при нагревании, мне удалось получить мелко-кристаллический продукт кирпичнокоричневого цвета, который оказался первым представителем, неизвестного до сих пор аммиачного соединения моноаминового ряда такого состава



Наиболее удобным реагентом для получения моноаммина родия является уксуснокислый аммоний, так как он дает возможность очень точно дозировать количество активного аммиака и кроме того дает возможность

¹ Journ. f. prakt. Chem., (2) 27, 1883, 478. М. Delépine. Bull. Soc. Chim., (4) 45—46, 1929, 288.

² Zeitschr. f. anorg. Chem., 83, 1913, I. Здесь символом D_2H_2 обозначены два остатка диметилглиоксима $\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NOH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{NO} - \end{array} \right)_2$.

³ Ж. Р. Ф.-Х. О., 48, 1956.

⁴ Ж. Р. Ф.-Х. О., 48, 1955.

⁵ Л. с.

⁶ Л. с.

⁷ Л. с.

вести реакцию не в щелочной, а в нейтральной или даже в уксусно-кислой среде, что является значительно более удобным, так как уменьшает гидролитические процессы, обусловленные наличием гидроксильных ионов от NH_4OH . Количество теоретически потребного раствора уксуснокислого аммония для получения моноамина родия может быть определено на основании данных предварительного анализа. Так например, титрованием отогнанного со щелочью аммиака, мною было определено, что в 1.0 куб. см 20% раствора уксусноаммониевой соли содержится 0.04142 г NH_3 . Если на каждые 102.9 г Rh для получения моноамина теоретически необходимо затратить 17.034 г NH_3 , то на 0.17 г Rh заключающиеся в 1 г $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ оказывается необходимым затратить 0.02814 г NH_3 , что отвечает 0.68 куб. см стандартного 20% раствора уксусноаммониевой соли.

Полученный моноамин родия представлял собою аммонийную соль гипотетической кислоты $\text{H}_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$, которая (соль) отличалась своей малой растворимостью в присутствии аммонийных ионов и способностью давать прекрасно образованные кристаллы; из других солей мало растворимыми оказались калийная, рубидиевая и цезиевая соли, а также производное первого основания Рейзе: $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$.

Аммонийная соль $(\text{NH}_4)_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$

Для получения этой соли 1 г $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяется в 10 куб. см воды, к раствору добавляется 2 г NH_4Cl и смесь нагревается до растворения осадка. Затем к раствору прибавляется едва превышающее теоретически потребное количество свежеприготовленного 20% титрованного раствора уксусноаммониевой соли и смесь нагревается на электрической плитке до слабого кипения, при энергичном встряхивании. Уже через несколько минут на дне начинают появляться блестящие кирпичнокоричневого цвета кристаллы, количество которых увеличивается при дальнейшем кипячении. Когда количество кристаллов заметным образом уже более не увеличивается, нагревание прекращается и раствор охлаждается. Полученные кристаллы отфильтровываются через воронку с пористым стеклянным дном, промываются 2.5% раствором NH_4Cl и затем спиртом. Выход соли достигает 60—65% теории.

Анализ полученной таким образом соли дал следующие результаты:

0.1657 г	вещества при высушивании при 100°	потеряли в весе 0.0002 г
0.2004 "	вещества дали 0.0617 г Rh	
0.1679 "	" "	0.0511 " "
0.1066 "	" "	0.0326 " "
0.1685 "	" "	0.3512 " AgCl
0.1275 "	" "	0.2743 " "
0.1098 "	" "	0.2346 " "
0.1158 "	" "	12.0 куб. см влажного азота при 763.8 мм и 15° C
0.1303 "	" "	14.5 куб. см влажного азота при 759 мм и 15.5° C

Для $(\text{NH}_4)_2 [\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$

(M = 333.32)

вычислено: % Rh — 30.87;	% Cl — 53.20;	% N — 12.62
найдено: I — 30.81	53.14	12.12
II — 30.44	53.22	12.92
III — 30.53	52.86	

Определение геометрических и оптических свойств кристаллов этой соли было любезно произведено проф. О. М. Аншелесом. Однако, благодаря крайне малым размерам кристаллов (около 0.03—0.05 мм) и невозможности их перекристаллизации, эти определения были сделаны недостаточно полно.

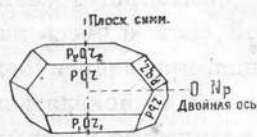
Сингония моноклиная; вид симметрии, по видимому, ромбопризматический. Кристаллы в большинстве случаев несколько удлинены параллельно двойной оси симметрии; реже — наоборот, укорочены или имеют вид треугольников. Состоят из комбинации двух или трех пинакоидов (pqr), параллельных двойной оси, и двух, иногда трех ромбических призм (pqr).

Цвет кристаллов оранжевожелтый; в более толстых кристаллах — гранатовокоричневый. Заметен легкий плеохроизм, с лучепоглощением

$$Ng > Nm > Np.$$

Кристаллы двусосны, оптически положительные. С двойной осью симметрии совмещена тупая биссектриса Np.

Внешний вид кристаллов под микроскопом изображен на фиг. 1 и 2. Аммонийная соль является мало стойкой в водном растворе: доста-



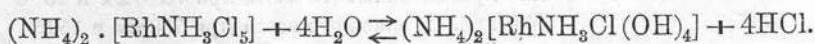
Фиг. 1.



Фиг. 2.

точно очень недолго прокипятить насыщенный раствор этой соли, чтобы при охлаждении его она обратно уже не выпадала. Гидролиз идет очень легко и при обычной температуре во времени. Полученный без нагревания насыщенный свежий раствор аммонийной соли при прибавлении NH_4Cl выделяет ее обратно в виде осадка мало растворимого в присутствии ионов NH_4 . Однако, если раствор аммонийной соли оставить на другой день, то из него не могут быть обратно выделены ни аммонийная, ни калиевая и даже наиболее трудно растворимая цезиевая соль. Такое поведение аммонийной соли естественно указывает на далеко идущий гидролиз. И,

действительно, если взять раствор аммонийной соли и его прокипятить, то цвет этого раствора из оранжевокрасного переходит в яркожелтый и из такого раствора может быть осаждено около 4 атомов хлора. Нужно думать, что гидролиз здесь ведет к образованию гидроксосоли согласно такой схеме



На это указывает, во-первых, значительное повышение кислотности раствора после кипячения и, во-вторых, то обстоятельство, что ни пикрат, ни перхлорат не дают нерастворимых соединений, что можно было бы ожидать, если бы в растворе присутствовали комплексные катионы типа



Приведенные ниже данные по измерению электропроводности раствора аммонийной соли, полученные С. И. Хорунженковым, точно так же указывают на разрушение водю этой соли с течением времени.

Таблица 1

Наименование	Величины					Примечания
Разведение $v =$	250	500	1000	2000	4000	
Молекулярная электропроводность $\mu =$	258.7	265	273	280	286	При $t = 25^\circ \pm 0.05^\circ$
Погрешность $\pm \%$	0.3	0.2	1	0.2	1.8	Погрешности только от влияния изменяемости со временем, неточности отсчетов и температуры
$\pm \%$	0.5	0.5	1.4	1.8	2.5	Общая погрешность, считая погрешности: константы сосуда, разведения, электропроводности воды и предыдущие
Через 4 дня $\mu =$	618 $\pm 0.28\%$ $\pm 1.6\%$	—	—	—	—	Прирост $\Delta\mu = 618 - 259 = 359$ за 4 дня; $\frac{\Delta\mu}{\Delta t} = 90$ mho/cm в день, 3.8 в час и 0.06 в 1 мин. как средние за все время

Действительно, эти данные оказываются несколько выше данных А. Вернера, Миолати и Герти¹ для соединений, расщепляющихся при диссоциации на один комплексный и на два простых моновалентных иона.

Соль довольно мало растворима в холодной воде. Из свежеприготовленного насыщенного на холоду раствора она, как указано выше, может быть обратно выделена прибавлением хлористого аммония: достаточно прибавить хлористого аммония столько, чтобы получился 2—3% раствор его, и соль моментально, почти количественно выпадает в осадок. Кипящей водю соль гидролизуеться, однако при осторожном кипячении ее с разбавленной 1:2 соляной кислотой она не разрушается и при охлаждении и последующем прибавлении NH_4Cl почти количественно выпадает в осадок в неизменном виде.

При кипячении соли с крепким аммняком образуется объемистый аморфный осадок розового цвета.

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., 12, 35; 14, 506; 21, 231; 38, 331.

Раствор аммонийной соли с KCl дает осадок соответствующей калийной соли. С хлоридом первого основания Рейзе, азотносеребряной солью, а также с хлористым рубидием и цезием образуются мало растворимые соответствующие соли.

Калиевая соль $K_2[RhNH_3Cl_5]$

Путем обменного разложения аммонийной соли с KCl была получена калиевая соль $K_2[RhNH_3Cl_5]$, которая была промыта на фильтре небольшим количеством ледяной воды и затем спиртом.

Анализ полученной соли дал следующие результаты:

0.1413 г вещества дали	0.0393 г Rh	и 0.2684 г AgCl
0.2224 „ „ „	7.7 куб. см	влажного азота при 17.5°C и 752.5 мм
0.2130 „ „ „	7.0 куб. см	N при 16°C и 759 мм

Для $K_2[RhNH_3Cl_5]$		(M = 375.43)
вычислено: % Rh — 27.41;	% Cl — 47.23;	% N — 3.73
найдено: 27.81	46.99	I — 3.95
		II — 3.81

Производное хлорида первого основания Рейзе



Действием раствора хлорида первого основания Рейзе на раствор аммонийной соли получается мелко-кристаллический осадок коричневатого цвета, являющийся очень мало растворимым в холодной воде.

Анализ этой соли дал следующие результаты:

На титрование 0.0648 г вещества по методу А. А. Гринберга и Б. В. Птицына пошло 4.66 куб. см раствора $KMnO_4$, 1 куб. см которого отвечает 0.004918 г Pt; отсюда содержание Pt в данном веществе составляет 35.37%.

Вторая навеска в 0.1087 г соли потребовала для титрования 7.73 куб. см раствора хамелеона, что отвечает 34.97% Pt.

0.1436 г вещества дали	0.1787 г AgCl
Для $[Pt_4NH_3][RhNH_3Cl_5]$	(M = 560.57)
вычислено: % Pt — 34.82;	% Cl — 31.68
найдено: I — 35.37	30.79
	II — 34.97

Электропроводность этой соли, благодаря ее малой растворимости, могла быть определена (С. И. Хорунженковым) лишь при очень больших разведениях.

Сопоставляя данные молекулярной электропроводности для обеих солей



с подвижностью ионов NH_4^+ и иона $[Pt_4NH_3]^{++}$ при различных разведениях, могут быть получены следующие величины подвижности для иона $[RhNH_3Cl_5]^{--}$, которая правда является повидимому несколько повышенной благодаря идущим гидролитическим процессам.

¹ См. стр. 77—94 настоящего выпуска.

Таблица 2

Наименование	Величины		Примечания и объяснения
Разведение $v =$	4000	8000	При $t^\circ = 25^\circ \pm 0.05^\circ$
Молекулярная электропроводность в mho/cm $\mu =$	272	279	
Погрешность $\pm \%$	1.4	2.7	Погрешность только от влияния: изменчивости со временем, неточности отсчетов и температуры
$\pm \%$	2.2	3.6	Общая погрешность, считая погрешности: константы сосуда, разведения, электропроводности воды и предвзвешивания. Большая погрешность объясняется изменчивостью со временем и тем, что при многократном переливании при растворении электропроводность воды нельзя было определить точно
Молекулярная электропроводность μ через 23 часа	299 $\pm 0.2\%$ и $\pm 2\%$	—	Прирост $\Delta\mu = 27 \text{ mho/cm}$ за 23 часа $\frac{\Delta\mu}{\Delta\tau} = 1.27 \text{ в час}$ 0.02 в мин. mho/cm

Таблица 3

Разведение $V =$	250	500	1000	2000	4000	8000
Молекулярная электропроводность $(\text{NH}_4)_2[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$	258.7	265	273	280	286	—
Молекулярная электропроводность $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{RhNH}_3\text{Cl}_5]$	—	—	—	—	272	279
Подвижность ионов $2\text{NH}_4 \cdot 1$	142	143.8	144.8	145.6	146	—
Подвижность ионов $[\text{Pt}4\text{NH}_3] \cdot 2$	—	—	—	—	130	131
Подвижность иона $[\text{RhNH}_3\text{Cl}_5] \cdot$	116.7	121.2	127.8	134.4	I—140 II—142	148 —

1 Средние величины при $t = 25^\circ\text{C}$ из данных Lorenz, Neu и Mischel (Zeitschr. f. anorg. Chem., 116, 161, 45 и др. 1921).

2 Цифры полученные экстраполяцией из данных молекулярной электропроводности для $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{NO}_2)_2$ (Л. А. Чугаев и Н. А. Владимиров. Изв. Плат. инст., 1, 88), для $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$ (Л. А. Чугаев. О химическом строении комплексных соединений, 1910, стр. 86 и А. А. Гринберг. О приложениях теории Гоша. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926, 276) и для ионов Cl' (Lorenz, Neu и Mischel, l. c.)

Пользуюсь случаем, чтобы выразить мою искреннюю благодарность проф. О. М. Аншелесу и С. И. Хорунженкову за их любезную помощь, выразившуюся в определении геометрических и оптических свойств кристаллов и в определении молекулярной электропроводности описываемых здесь впервые полученных мною родиевых солей, принадлежащих к моноаминовому ряду.

(Поступило в Редакцию 1 февраля 1933 г.).
