

М. Я. КРАФТ и П. Ф. РЮМШИН

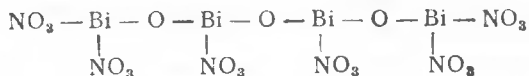
О ПРИРОДЕ ОСНОВНЫХ СОЛЕЙ  
ОСНОВНЫЕ СОЛИ ВИСМУТА  $\alpha$ -ФЕНИЛМАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 27 VII 1949)

Исследованию основных солей посвящено совершенно недостаточно работ. Наиболее интересная мысль о природе основных солей принадлежит еще Д. И. Менделееву, который высказал по этому поводу следующие соображения: „... есть повод думать, что способность образовать основные соли находится в связи с полимеризацией оснований...“<sup>(1)</sup>. Несмотря на то, что это соображение было высказано почти 50 лет тому назад, оно до настоящего времени никем не проверялось экспериментально.

Число известных основных солей чрезвычайно велико, однако их природа изучена совершенно недостаточно, что видно из того, что в подавляющем большинстве случаев им приписываются формулы, которые хотя и хорошо отражают их состав, но не дают никакого представления о строении этой большой и важной группы соединений. Примером могут служить хотя бы основные азотнокислые соли висмута — среди них описаны следующие соли<sup>(2)</sup>:  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{N}_2\text{O}_5$ ;  $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и т. д.

Известно очень ограниченное число попыток подойти к познанию существа основных солей: так, Вернер<sup>(3)</sup> рассматривал основные соли с точки зрения координационной теории; Пикон<sup>(4)</sup> рассматривал основные соли как соединения, в которых связи между атомами металла осуществлены кислородными мостиками. Например, основной азотнокислой соли висмута состава  $2\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Bi}_2\text{O}_3$  Пикон приписывал строение:



Такая точка зрения может, конечно, встретить много возражений. Кроме того, следует отметить, что обе эти попытки были чисто умозрительны — они не подкреплялись экспериментальными данными. Последнее обстоятельство не случайно: обычно основные соли или нерастворимы в воде и других растворителях (например, основные соли висмута) или растворимы только в воде (например, основные уксуснокислые соли свинца). Исследование же солей, растворимых только в воде, значительно осложнено явлениями электролитической диссоциации и т. д. Попытки применить для исследования основных солей рентгенографический метод<sup>(5)</sup> не дали определенных результатов.

Мы считали, что ряд трудностей, возникающих при исследовании основных солей, удалось бы преодолеть, если бы удалось получить их растворимыми в органических растворителях. Данные, полученные при исследовании подобных основных солей, могли бы быть использованы и для суждения о природе других основных солей. В поисках таких, растворимых в органических растворителях, основных солей, мы обратили внимание на то, что нейтральная соль висмута и  $\alpha$ -фенилмасляной кислоты хорошо растворяется в ряде органических растворителей и даже в жирных маслах<sup>(6)</sup>. Эти данные побудили нас попытаться получить основные соли висмута указанной кислоты. Нам удалось получить ряд таких солей, содержащих до 66—67%  $\text{Bi}$  (нейтральная соль  $\text{BiAc}_3$  содержит 30,0%  $\text{Bi}$ ; здесь и далее  $\text{Ac}$  — остаток  $\alpha$ -фенилмасляной кислоты —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ ).

Для получения таких солей мы можем рекомендовать три способа:

1. Нагревание на кипящей водяной бане смеси свежесажженной неосушенной окиси висмута (содержащей 96—98%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ),  $\alpha$ -фенилмасляной кислоты, бензола (или лучше толуола) и небольшого количества воды. Нагревание продолжается 4 часа. После окончания реакции охлажденную смесь отфильтровывают от непрореагировавшей окиси висмута, бензольный раствор сушат безводным сульфатом натрия и отгоняют бензол. Последняя операция имеет специфические особенности, так как получаемые основные соли не кристаллизуются и легко получают в стекловидном состоянии, что затрудняет дальнейшую работу. Во избежание этого следует поступать следующим образом: от раствора отгоняют большую часть растворителя, пока не останется густая вязкая масса, которую переливают в большой кристаллизатор и помещают в нагретую вакуум-сушилку. При включении вакуума происходит бурное вскипание и в результате получается рыхлая пеноподобная масса, которая может легко быть истерта в порошок и высушена до

Таблица 1

Количество исходных веществ				% $\text{Bi}$ в полученной соли
$\text{Bi}_2\text{O}_3$ в г	$\text{Ac}$ в г	бензол в мл	вода в мл	
20	20	50	1	44,5
30	20	50	1	50,9
40	20	50	1	60,4

удаётся получать основные соли, содержащие до 60%  $\text{Bi}$ , что видно из табл. 1.

2. Для получения основных солей, содержащих до 64%  $\text{Bi}$ , можно применить своеобразный алкоголиз полученных указанным способом солей. Для этого растворяют любую из полученных солей в бензоле (на 1 г соли 1,5 мл бензола), добавляют безводный метиловый спирт (на 1 г соли 1 мл) и нагревают полученный прозрачный раствор 3 часа до кипения.

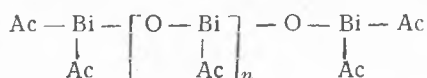
Охлажденный раствор выливают в избыток метилового спирта (4 объема на 1 объем раствора). Выпавшую соль отфильтровывают, промывают метиловым спиртом и сушат до постоянного веса в вакууме при 50—60°. Таким образом, даже исходя из нейтральной соли, легко можно получить основную соль, содержащую до 64%  $\text{Bi}$ .

3. Для получения основной соли, содержащей до 66—67%  $\text{Bi}$ , следует работать по второму методу, только, во-первых, исходить из основной соли, содержащей не менее 60%  $\text{Bi}$ , а во-вторых, добавить к раствору ее в смеси бензола и метилового спирта диэтиламин (0,3 мл на 1 г соли).

Все полученные указанными способами основные соли чрезвы-

чайно легко растворяются в бензоле, толуоле, эфире, дихлор- и дибромэтане и т. д. и нерастворимы в спиртах и воде. Основные соли, содержащие больше 60% Bi, очень плохо растворяются в петролейном эфире — обстоятельство, указывающее на то, что основная соль, содержащая, например, 50% Bi, не является смесью двух солей (например, нейтральной с 30% Bi и основной, содержащей 60% Bi). Интересно, что бензольный раствор основных солей, содержащих больше 50% Bi, при спокойном испарении оставляет блестящую, стекловидную пленку (лак!), которая, конечно, очень нестойка к действию щелочных агентов — разрушается с образованием окиси висмута и соли  $\alpha$ -фенилмасляной кислоты.

Способность этих основных солей образовывать стекловидную пленку очень напоминает свойства высокополимерных соединений. Действительно, формулу строения этих основных солей можно изобразить в виде обычной формулы строения высокополимерных соединений:



Легко подсчитать, что этой формуле удовлетворяют основные соли, содержащие от 38,5% Bi ( $n=0$ ) до 53,87% Bi ( $n=\infty$ ). Если исходить из этой формулы строения, то легко доказать, что между молекулярным весом основной соли висмута и  $\alpha$ -фенилмасляной кислоты должна существовать зависимость: мол. вес =  $\frac{17588}{53,87 - \% \text{Bi}}$ .

Мы провели определения молекулярного веса ряда полученных основных солей (криоскопически, в бензоле), и полученные результаты подтвердили ожидаемое (табл. 2).

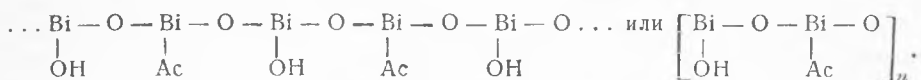
Таблица 2

Таблица определений мол. веса основных солей висмута

% Bi в соли	Навеска в г	Вес бензола в г	$\Delta t^\circ$	Мол. вес	
				найдено	вычислено
44,5	0,5919	15,605	0,099	2092	1875
44,5	1,1279	15,605	0,181	2123	1875
50,1	0,9090	15,768	0,057	5280	4670
50,1	1,8786	15,768	0,130	4262	4670
50,7	0,7070	15,772	0,042	5614	5354
50,7	1,7532	15,772	0,103	5480	5354

При определении молекулярного веса нейтральной соли, как и следовало ожидать, была получена величина, соответствующая удвоенной формуле, т. е.  $\text{Bi}_2\text{Ac}_6$ . Определение процента Bi во всех этих солях осуществляется легко любым методом. Мы пользовались определением в виде  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  — обработкой навески соли избытком NaOH и т. д. Метод прост и дает хорошо сходящиеся результаты (до 0,1%), лучшие, чем при определении в виде металла. Из щелочного фильтра легко может быть выделена неизменившаяся  $\alpha$ -фенилмасляная кислота. В табл. 2 мы не поместили основные соли с высоким содержанием висмута, так как  $\Delta t$  в этих случаях получалась столь незначительная, что подсчет молекулярного веса был бы весьма произволен. Однако надо отметить, что основные соли, содержащие 53—54% Bi, все-таки давали некоторую, правда, очень незначительную, депрессию температуры плавления бензола. Следы этой депрессии исчезли

только тогда, когда мы перешли к определению молекулярного веса основных солей, содержащих выше 65% Вi. В этом случае никакой депрессии температуры плавления не наблюдалось при применении в качестве растворителя бензола, дибромэтана и диоксана. Согласно всему изложенному, этой основной соли висмута и  $\alpha$ -фенилмасляной кислоты следует приписать строение полимерного соединения:



Приведенная структурная формула может быть проверена и путем определения процента гидроксильной группы по Церевитинову. Приведем результаты определений для основной соли, содержащей 65,98% Вi.

Навеска, мг	Объем метана, мл	% ОН-группы
24,000	0,93; 0°, 760 мм	2,96
9,685	0,35; 0°, 760 мм	2,75
	Вычислено:	2,7

Однако приведенная структурная формула совершенно не отображает истинной формы молекулы, что видно хотя бы из поразительно малой вязкости бензольного раствора этой основной соли, а также из того, что вязкость, определения которой проведены нами для растворов ряда описанных выше основных солей, совершенно не следует закону Штаудингера. Наоборот, было найдено, что для этих основных солей вязкость разбавленных растворов не зависима от степени дисперсности. Этот факт следует объяснить тем, что молекулы имеют не нитевидную форму, а скорее шарообразную. Повидимому, это явление в большой степени зависит от большого атомного веса висмута, так как, когда мы попытались получить формально сходно построенные основные соли алюминия и  $\alpha$ -фенилмасляной кислоты, то мы столкнулись с обратным явлением — вязкость даже 0,5% раствора этой соли была столь велика, что мы до настоящего времени не преодолели чисто технических трудностей, возникших при ее очистке, раствор был совершенно подобен коллодию и тянулся в виде нитей. Этот факт является хорошим подтверждением высказанного взгляда на строение основных солей.

Выводы. 1. Получен ряд основных солей висмута и  $\alpha$ -фенилмасляной кислоты, которые хорошо растворяются в бензоле, дибромэтано и диоксане.

2. Криоскопическое определение молекулярного веса в указанных растворителях показало, что данные основные соли следует отнести к классу высокомолекулярных соединений.

3. Аномально малая величина вязкости растворов этих солей может быть объяснена соответствующей формой молекул.

4. Высказано предположение, что аномально малая вязкость растворов этих солей зависит от большого атомного веса висмута, что находит подтверждение в свойствах основных солей алюминия той же кислоты, которые дают очень вязкие растворы в бензоле.

Всесоюзный научно-исследовательский  
химико-фармацевтический институт  
им. С. Орджоникидзе

Поступило  
11 VI 1949

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. И. Менделеев, Основы химии, 13-е изд., М.—Л., 1947, II, стр. 411.  
<sup>2</sup> Gmelin's Handb. d. anorg. Chem., 8 Aufl., Berlin, 1927, No. 19, 129. <sup>3</sup> A. Werner, Ber., 40, 4441 (1907). <sup>4</sup> M. Picon, Bull. Soc. chim. (5), 3, 186 (1936). <sup>5</sup> H. Feitknecht et W. Gerber, Helv. chim. Acta, 28, 1459 (1945). <sup>6</sup> Герм. патент No. 559630, Frdl. 19, 1255 (1934).