

М. Я. КРАФТ и В. В. КАТЫШКИНА

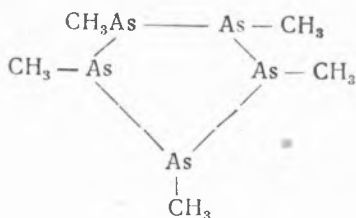
ПОЛИМЕРНЫЕ АРСЕНОСОЕДИНЕНИЯ

ПОЛИМЕРЫ АРСЕНОМЕТАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 14 III 1949)

Арсенометан был получен впервые Оже ⁽¹⁾ восстановлением метиларсиновой кислоты фосфорноватистой кислотой. Соединение представляет собою желтое маслянистое вещество с т. кип. 190°/15 мм. Определение молекулярного веса, проведенное Оже (криоскопически, в бензоле), дало величину 300—340. На этом основании Оже приписал этому соединению, названному им „метилмышьяк“, формулу $(\text{CH}_3\text{As})_4$.

В дальнейшем Бертхейм ⁽²⁾, на основании некоторых реакций и аналогий, приписал этому соединению строение $\text{CH}_3\text{As}=\text{AsCH}_3$ и назвал его арсенометаном. Более точное определение молекулярного веса было проведено Штейнкопфом ⁽³⁾, который нашел величины 428, 436 и на этом основании приписал ему циклическое строение:



и название „пентаметилпентаарсин“. Величина молекулярного веса, найденная Штейнкопфом, была в дальнейшем подтверждена Пальмером ⁽⁴⁾.

Еще Оже заметил, что это соединение, которое мы в дальнейшем, для простоты, будем называть „арсенометан“, очень легко полимеризуется, образуя твердое, интенсивно окрашенное, нерастворимое в обычных растворителях соединение, имеющее ту же суммарную формулу. Физические свойства этого соединения (нерастворимость в обычных растворителях, а также и то, что это соединение не плавится без разложения) указывают на его большой молекулярный вес. Оже приписывает этому соединению формулу $(\text{CH}_3\text{As})_n$. Величина n до настоящего времени оставалась неизвестной.

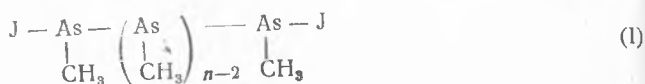
Повидимому, существует не один полимер арсенометана, а ряд полимеров, так как в литературе ^(1, 4) описано несколько полимеров, существенно отличающихся по внешнему виду (от оранжевых до почти черных). Сколько-нибудь детальному исследованию эти полимеры до настоящего времени не подвергались, что безусловно свя-

зано с их физическими свойствами — нерастворимость в обычных растворителях.

В настоящей работе мы задались целью выяснить, образуются ли при полимеризации арсенометана циклические полимеры или полимеризация сопровождается образованием открытой цепи главных валентностей.

Для решения этого вопроса мы обратили внимание на наблюдение Оже, который заметил, что полимеризация арсенометана значительно ускоряется (вызывается? М. К.) при соприкосновении его с соляной кислотой. Это наблюдение Оже мы использовали следующим образом: если при полимеризации арсенометана образуются циклические полимеры, то состав полимера должен точно соответствовать формуле CH_3As ; если же при его полимеризации образуется открытая цепь главных валентностей, то состав полимера уже не должен отвечать простой формуле, так как следовало ожидать, что в молекуле полимера должны содержаться какие-либо конечные группы или атомы, играющие их роль.

Для того чтобы показать наличие конечных групп в молекуле полимера, мы вызвали полимеризацию арсенометана добавкой метилдидиодарсина, рассчитывая, что в этом случае роль конечных групп в молекуле полимера будут играть атомы иода:



Этот выбор был сделан на основании большего атомного веса иода и легкости его определения.

Полимеризация арсенометана проводилась следующим образом: к раствору 3,6 г арсенометана (0,02 г-мол.) в 15 мл сухого бензола было добавлено 1,25 г иода (0,01 г-ат.). Полученный раствор был оставлен на 2 суток при комнатной температуре (15—20°). Через 2 дня выпавший темный осадок был отфильтрован и многократно промыт бензолом, спиртом и эфиром (растворители, в которых метилдидиодарсин хорошо растворим). Получено 1,5 г почти черного вещества.

0,1820 г вещества :	0,0185 г AgJ
0,1767 г "	0,0178 г AgJ
0,1592 г "	33,50 мл 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0,1472 г "	31,1 мл 0,1 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
Найдено %:	J 5,49, 5,44; As 78,88, 79,18

Содержание иода в полученном полимере не удастся снизить никакой промывкой; следовательно, содержание его обусловлено не явлениями адсорбции, а тем, что иод действительно входит в состав полимерной молекулы. На это указывает также и то, что даже резкое уменьшение взятого для реакции иода (в 100 раз!) существенно не сказывается на составе полученного полимера, уменьшается только его выход, а из фильтра после добавления иода опять выделяется полимер арсенометана.

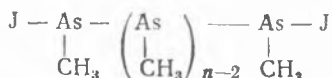
Эти данные довольно убедительно говорят о том, что молекула полимерного арсенометана содержит конечные группы (в данном случае их роль играют атомы иода). Об этом очень убедительно говорят и опыты полимеризации арсенометана, проведенные нами с применением различного количества растворителя. Как известно (Штаудингер), при полимеризации в более разбавленных растворах получают полимеры с меньшей степенью полимеризации, т. е. содержащие больший процент конечных групп. Естественно, что в случае адсорбции картина будет обратной. Вышеприведенный опыт был проведен

в 15 мл бензола. Если же, не меняя количеств исходных веществ, опыт провести в 50 мл бензола, то полученный полимер содержит 8,67% J. Дальнейшее увеличение количества бензола до 160 мл приводит к образованию полимера, содержащего 9,06% J.

По содержанию иода легко определить степень полимеризации полученных нами полимеров:

Для полимера с 9,06% J	$n = 27,10$	мол. вес = 2693
" " " 8,67% J	$n = 29,73$	мол. вес = 2930
" " " 5,47% J	$n = 48,76$	мол. вес = 4343

Если теперь обратиться к условиям полимеризации, описанным Оже, то можно сделать интересный вывод: совершенно естественно, что полимер строения



мог содержать в качестве конечных групп или атомы хлора (полимеризация в присутствии HCl) или гидроксильные группы (полимеризация проводилась в присутствии воды). Очевидно, что полимер подобного состава мог получиться из арсенометана только в присутствии окислителя. Таким окислителем в опытах Оже мог быть только воздух. Из сказанного легко сделать вывод, что в отсутствие воздуха полимеризация арсенометана протекать не может. Действительно, если полностью исключить возможность окисления арсенометана, то он не полимеризуется даже в присутствии соляной кислоты. Так как арсенометан очень легко окисляется, то проще всего это можно достигнуть добавкой к его смеси с соляной кислотой какого-либо восстановителя, лучше всего фосфорноватистой кислоты.

Выводы

1. Полимеризация арсенометана приводит к образованию макромолекул общей формулы (I).
2. Получены полимеры арсенометана, в которых роль конечных групп играют атомы иода.
3. Показано, что в условиях, когда конечные группы образоваться не могут, полимеризация арсенометана не имеет места.

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

Поступило
14 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ V. Auger, C. R., 138, 1706 (1904). ² A. Bertheim, Ber., 47, 271 (1914).
³ W. Steinkopf, S. Schmidt u. P. Smie, Ber., 59, 1468 (1926). ⁴ C. S. Palmer and A. B. Scott, J. Am. Chem. Soc., 50, 536 (1928).