

ХИМИЯ

ГИЛЬМ КАМАЙ и И. М. СТАРШОВ

**ОБ АТОМНОЙ РЕФРАКЦИИ МЫШЬЯКА В НЕКОТОРЫХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЯХ**

(Представлено академиком А. Е. Арбузовым 15 III 1954)

Атомная рефракция фосфора — ближайшего аналога мышьяка — неоднократно вычислялась из экспериментальных данных различными исследователями <sup>(1)</sup>. Одним из тщательных исследований в этом направлении является работа А. Е. Арбузова и А. А. Иванова <sup>(2)</sup>, в которой впервые было описано различие атомной рефракции для трех- и пятивалентного атома фосфора.

Атомная рефракция мышьяка в органических мышьяксодержащих соединениях сравнительно мало изучена. Одной из первых по этому вопросу является работа Гришкевич-Трохимовского и Сикорского <sup>(3)</sup>. В последнее время интересные данные опубликованы в работах Я. Ф. Комиссарова с сотр. <sup>(4)</sup>, Эйнар Салми и Элви Лаксонен <sup>(5)</sup>; в этих работах атомные рефракции мышьяка изучены на алкильных эфирах мышьяковистой и алкилмышьяковых кислот.

В нашей лаборатории одним из нас совместно с К. И. Кузьминым <sup>(6)</sup> были вычислены данные для атомных рефракций триалкиларсинов, алкильных эфиров мышьяковистой и мышьяковой кислот.

На основании физических констант соединений мышьяка, приведенных упомянутыми выше авторами, нами вычислены по формуле Лоренц — Лорентца средние значения  $AR_D$  мышьяка для различных типов мышьяк-органических соединений. В табл. 1 приведены средние значения атомных рефракций.

Таблица 1

| Тип соединений                                  | Общая формула  | $AR_D$ | Источник         |
|-------------------------------------------------|----------------|--------|------------------|
| Триалкиларсины                                  | $(R)_3 As$     | 11,51  | <sup>(6)</sup>   |
| Алкильные эфиры мышьяковистой кислоты           | $(RO)_3 As$    | 9,52   | <sup>(6,5)</sup> |
| Смешанные алкильные эфиры мышьяковистой кислоты | $(RO)_2 AsOR'$ | 9,70   | <sup>(4)</sup>   |
| Алкильные эфиры алкилмышьяковых кислот          | $R'AsO (OR)_2$ | 7,36   | <sup>(4)</sup>   |
| Алкильные эфиры мышьяковой кислоты              | $(RO)_3 AsO$   | 6,97   | <sup>(6)</sup>   |

Примечание.  $R = CH_3, C_2H_5, C_2H_4Cl, CH_3OC_2H_4, C_3H_5, C_3H_7H, C_3H_7u, C_4H_9H, C_4H_9u, C_5H_{13}-, C_8H_{17};$   
 $R' = CH_3, C_2H_5-$ .

Основные данные для соединений, впервые синтезированных нами, сведены в табл. 2.

| Формула                                                                                                                                                                                                                      | $d_0^{20}$ | $n_D^{20}$ | $MR_D$ | $AR_D$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|------------|--------|--------|
| Окиси фенилалкиларсинов                                                                                                                                                                                                      |            |            |        |        |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{As-O-As} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$                           | 1,4381     | 1,6252     | 86,09  | 11,30* |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{As-O-As} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$         | 1,3564     | 1,6062     | 96,17  | 11,72  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{As-O-As} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_7\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ | 1,2925     | 1,5900     | 106,02 | 12,03  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{As-O-As} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_9\text{H} \end{array}$ | 1,2460     | 1,5746     | 115,10 | 11,95  |
| Среднее                                                                                                                                                                                                                      |            |            |        | 11,75  |

## Эфиры фенилалкилмышьяковистых кислот

|                                                                                                                  |        |        |       |        |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-------|--------|
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{As-OCH}_3^{**}$                          | 1,2945 | 1,5628 | 49,56 | 11,27* |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{As-OC}_2\text{H}_5$                      | 1,2473 | 1,5559 | 54,65 | 11,75  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{As-OC}_4\text{H}_9\text{H}$              | 1,1987 | 1,4503 | 59,22 | 11,70  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{As-OC}_6\text{H}_{13}\text{H}$           | 1,1645 | 1,5338 | 63,92 | 11,78  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{As-OC}_2\text{H}_5$             | 1,1980 | 1,5425 | 59,45 | 11,93  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{As-OC}_4\text{H}_9\text{H}$     | 1,1692 | 1,5345 | 63,90 | 11,76  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{As-OC}_6\text{H}_{13}\text{H}$  | 1,1448 | 1,5295 | 68,53 | 11,77  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC}_2\text{H}_7 \end{array} \text{As-OC}_2\text{H}_5$            | 1,1700 | 1,5360 | 64,00 | 11,86  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC}_3\text{H}_7 \end{array} \text{As-OC}_4\text{H}_9\text{H}$    | 1,1397 | 1,5260 | 68,47 | 11,71  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC}_3\text{H}_7 \end{array} \text{As-OC}_6\text{H}_{13}\text{H}$ | 1,1253 | 1,5270 | 73,28 | 11,90  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC}_4\text{H}_9 \end{array} \text{As-OCH}_3$                     | 1,1747 | 1,5380 | 63,95 | 11,81  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC}_4\text{H}_9 \end{array} \text{As-OC}_2\text{H}_5$            | 1,1454 | 1,5318 | 68,74 | 11,98  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC}_4\text{H}_9 \end{array} \text{As-OC}_4\text{H}_9\text{H}$    | 1,1158 | 1,5220 | 73,31 | 11,93  |
| $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HC}_4\text{H}_9 \end{array} \text{As-OC}_6\text{H}_{13}\text{H}$ | 1,1038 | 1,5198 | 77,72 | 11,73  |
| Среднее                                                                                                          |        |        |       | 11,78  |

\* Уменьшение атомной рефракции на 0,3—0,5 характерно для метиловых производных и наблюдалось многими авторами (<sup>1,6,7</sup>).

\*\* Для метилового эфира фенилметилмышьяковистой кислоты, синтезированного, правда, отличным от нашего методом (<sup>8</sup>), приводятся значения  $d_{31}^{31}$  1,295;  $n_D^{30}$  1,5613. Согласно этим данным мы подсчитали  $AR_D = 11,40$ .

Кроме того, нами были найдены значения атомных рефракций бутиловых эфиров мышьяковистой и фенилмышьяковистой кислот (см. табл. 3).

Таблица 3

| Формула                | $d_0^{20}$ | $n_D^{20}$ | $MR_D$ | $AR_D$ |
|------------------------|------------|------------|--------|--------|
| $n(C_4H_9O)_3As$       | 1,0670     | 1,4450     | 73,40  | 9,75   |
| $C_6H_5As(OC_4H_9)_2H$ | 1,1424     | 1,5102     | 78,10  | 10,46  |

Как видно из приведенных данных, атомная рефракция мышьяка алкильных эфиров мышьяковистой кислоты типа  $(RO)_3AsO$  несколько ниже, чем таковая алкильных эфиров алкилмышьяковых кислот типа  $RAsO(OR)_2$ . Этот факт нельзя считать случайным, так как подобное явление имеет место у третичных арсинов  $(R)_3As$  и эфиров мышьяковистой кислоты  $(RO)_3As$ . Можно считать установленным, что при замене алкоксигруппы у мышьяка на углеводородную со связью  $C-As$  значение атомной рефракции мышьяка увеличивается. Заслуживает быть отмеченным факт, подтверждающий сказанное, а именно: *n*-бутиловый эфир фенилмышьяковистой кислоты можно рассматривать как продукт с эфирными группами  $(RO)_2As-$  и углеводородной связью мышьяка  $R-As=$ . В этом случае атомная рефракция мышьяка должна занимать некоторое промежуточное значение между атомной рефракцией арсинов и атомной рефракцией алкильных эфиров мышьяковистой кислоты, что вполне согласуется с нашими экспериментальными данными.

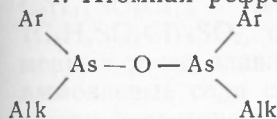
Суммируя изложенное выше, можно сделать следующие краткие выводы:

1. Атомная рефракция пятивалентного мышьяка как аналога фосфора меньше, чем трехвалентного.

2. Атомная рефракция мышьяка в пределах одного класса мышьяк-содержащих соединений остается постоянной.

3. При замене алкоксильной группы, связанной с атомом мышьяка, на углеводородную значение атомной постоянной мышьяка увеличивается.

4. Атомная рефракция мышьяка у окисей вторичных арсинов типа



и эфиров арилалкилмышьяковистых кислот остается постоянной в пределах ошибок опыта.

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
21 I 1954

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Lecchini, Zs. phys. Chem., **12**, 504 (1892); **16**, 242 (1895); В. А. Ковалевский, ЖРХО, **29**, 217 (1897); W. Strecker, E. Spitaler, Ber., **59**, 1754 (1926); D. Ph. Evans, W. C. Davies, W. J. Jones, J. Chem. Soc., 1310 (1930); J. phys. Chem., **37**, 594 (1933); М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН, 219 (1948); G. M. Kosolapoff, R. M. Watson, J. Am. Chem. Soc., **73**, 4101 (1951).  
<sup>2</sup> А. Е. Арбузов, А. А. Иванов, ЖРХО, **47**, 2015 (1915). <sup>3</sup> E. Gryszkiewicz-Trochimowski, S. F. Sikorski, Bull. Soc. Chim., **41**, 1570 (1927).  
<sup>4</sup> Я. Ф. Комиссаров, А. Я. Малеев, А. С. Сорокоумов, ДАН, **55**, 729 (1947); **56**, 51 (1947). <sup>5</sup> Einar J. Salmi, Elvi Lacksonen, Suomen Kemistilehti, **19 B**, 108—12 (1946). <sup>6</sup> Гильм Камай, К. И. Кузьмин, ДАН, **63**, 709 (1950); Тр. Казанск. хим. технолог. инст. им. С. М. Кирова, **17**, 7 (1952); Сборн. статей по общ. хим., **1**, 228 (1953). <sup>7</sup> А. Е. Арбузов, В. М. Зороастрова, Н. И. Ризположенский, Изв. АН СССР, ОХН, 208 (1948). <sup>8</sup> E. J. Gragoe, R. J. Andres et al., J. Am. Chem. Soc., **69**, 925 (1947).