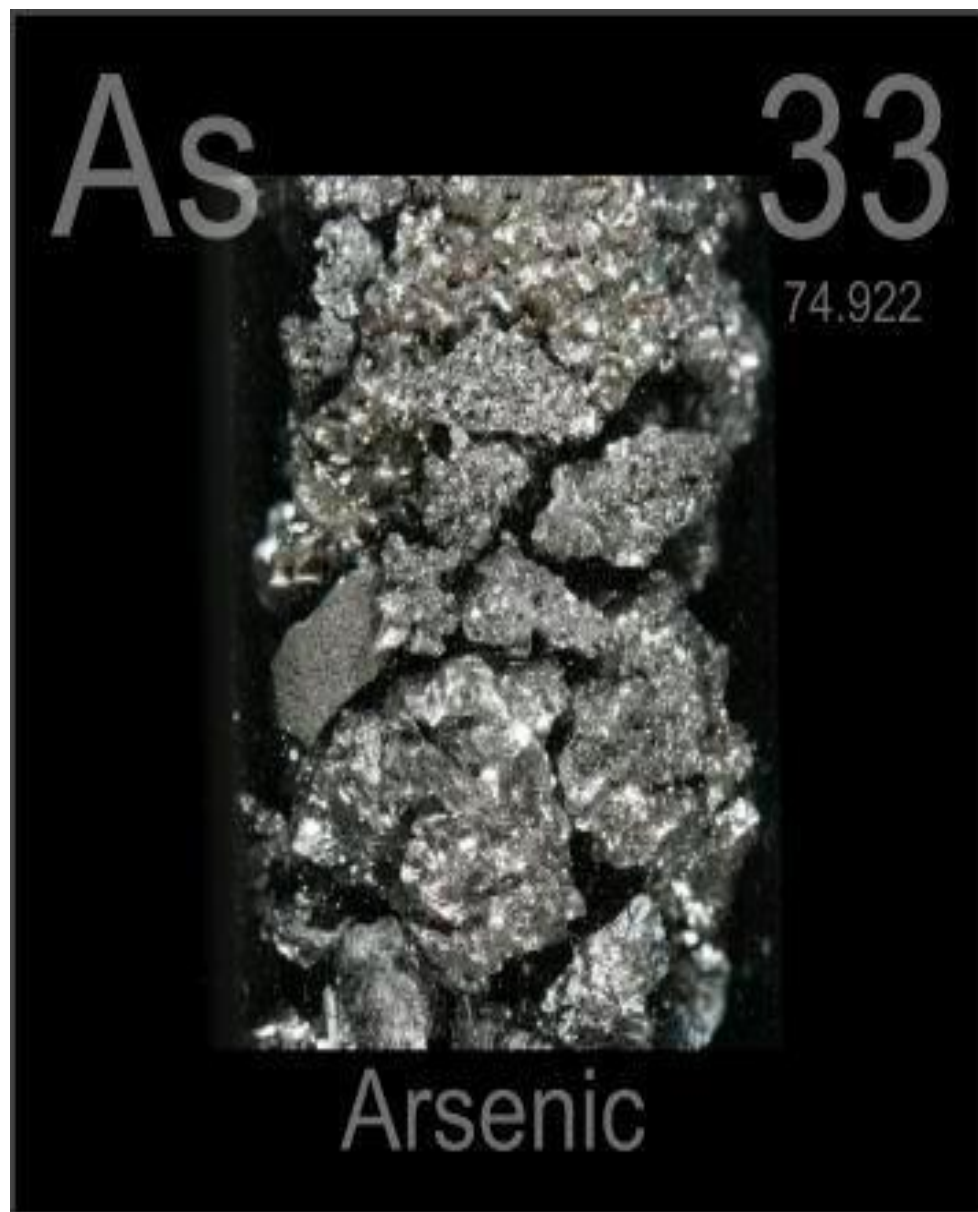


# Мышьяк

Мышьяк — химический элемент 15-й группы (по устаревшей классификации — главной подгруппы пятой группы) четвёртого периода периодической системы; имеет атомный номер 33, обозначается символом As. Простое вещество представляет собой хрупкий полуметалл стального цвета.



## Происхождение названия

Название мышьяка в русском языке связывают с употреблением его соединений для истребления мышей и крыс. Греческое название  $\acute{\alpha}\rho\sigma\epsilon\nu\acute{\iota}\kappa\acute{o}\nu$  происходит от персидского زرنیخ (zarnik) — «жёлтый аурипигмент». Народная этимология возводит к др.-греч.  $\acute{\alpha}\rho\sigma\epsilon\nu\acute{\iota}\kappa\acute{o}\varsigma$  — мужской[3].

В 1789 году А. Л. Лавуазье выделил металлический мышьяк из триоксида мышьяка («белого мышьяка»), обосновал, что это самостоятельное простое вещество, и присвоил элементу название «арсеникум».

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ ГЛАВНОЙ ПОДГРУППЫ v ГРУППЫ (ПОДГРУППЫ АЗОТА)

В ряду  $-N - P - As - Sb - Bi$  ® увеличиваются размеры атомов, ослабляется притяжение валентных электронов к ядру, ослабляются неметаллические свойства, возрастают металлические свойства, ЭО уменьшается.

N, P - типичные неметаллы

As, Sb - проявляют неметаллические и металлические свойства

Bi - типичный металл

P, As и Bi существуют в твердом состоянии в нескольких модификациях.

1. Основной характер оксидов  $R_2O_5$  увеличивается, а кислотный – ослабевает с увеличением порядкового номера.
2. Гидроксиды всех элементов в пятивалентном состоянии имеют кислотный характер.
3. Основной характер гидроксидов  $R(OH)_3$  увеличивается, а кислотный – ослабевает с увеличением порядкового номера.
4. As, Sb, и Bi плохо растворимы в воде.
5. Восстановительные свойства водородных соединений  $RH_3$  усиливаются, а устойчивость уменьшается с увеличением порядкового номера.

# Общая характеристика элементов главной подгруппы V группы (подгруппы азота)

## Электронное строение и физические свойства

Порядковый номер	Элемент	Относительная атомная масса	Степени окисления
№3	Азот (N)	14,01	-3, -2, -1, +1, +2, +3, +4, +5
№15	Фосфор (P)	30,97	-3, +1, +3, +5
№33	Мышьяк (As)	74,92	-3, +3, +5
№51	Сурьма (Sb)	121,75	-3, +3, +4, +5
№83	Висмут (Bi)	208,98	+3, +5

## Мышьяк и его соединения.

В периодической системе Менделеева Мышьяк находится в одной группе с фосфором, сурьмой и висмутом; по характеру своих соединений он ближе всего стоит к фосфору. Высшая степень окисления As 205 — мышьяковый ангидрид — дает соли, которые похожи на соли фосфорного ангидрида. Мышьяк и все его соединения ядовиты.

Окись мышьяка (III)(Мышьяковистый ангидрид, белый мышьяк)

Встречается в качестве побочного продукта при плавке свинца, меди и других цветных металлов и при обжиге руд, содержащих As.

Применяется для изготовления инсектицидов; осветления стекла; консервирования мехов и кож; очистки газов от H<sub>2</sub>S; инициирования реакций полимеризации; в производстве пиротехнических материалов.

# СОСТАВ, СТРОЕНИЕ , СВОЙСТВА МЫШЬЯКА.

Состав минералов, образуемых мышьяком (а их известно около 200), отражает «полуметаллические» свойства этого элемента, который может находиться как в положительной, так и в отрицательной степени окисления и соединяться со многими элементами; в первом случае мышьяк может играть роль металла (например, в сульфидах), во втором – неметалла (например, в арсенидах). Сложный состав ряда минералов мышьяка отражает его способность, с одной стороны, частично заменять в кристаллической решетке атомы серы и сурьмы, с другой – атомы металлов. В первом случае атомы мышьяка имеют скорее отрицательную степень окисления, во втором – положительную. Наиболее распространенный минерал мышьяка – арсенопирит (мышьяковый колчедан)  $\text{FeAsS}$  можно рассматривать как продукт замещения серы в пирите  $\text{FeS}_2$  атомами мышьяка (в обычном пирите тоже всегда есть немного мышьяка). Такие соединения называют сульфосолями. При конденсации пара Мышьяка на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом, образуется желтый Мышьяк - прозрачные, мягкие как воск кристаллы, плотностью  $1,97 \text{ г/см}^3$ , похожие по свойствам на белый фосфор. При действии света или при слабом нагревании он переходит в серый Мышьяк. Известны также стекловидно-аморфные модификации: черный Мышьяк и бурый Мышьяк, которые при нагревании выше  $270 \text{ }^\circ\text{C}$  превращаются в серый Мышьяк.

# НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Мышьяк — рассеянный элемент. Содержание в земной коре  $1,7 \times 10^{-4}\%$  по массе. В морской воде 0,003 мг/л. Это вещество может встречаться в самородном состоянии, имеет вид металлически блестящих серых скорлупок или плотных масс, состоящих из маленьких зернышек.

Известно около 200 мышьяксодержащих минералов. В небольших концентрациях часто содержится в свинцовых, медных и серебряных рудах. Довольно часто встречаются два природных соединения мышьяка с серой: оранжево-красный прозрачный реальгар  $AsS$  и лимонно-желтый аурипигмент  $As_2S_3$ . Минерал, имеющий промышленное значение — арсенопирит (мышьяковый колчедан)  $FeAsS$  или  $FeS_2 \cdot FeAs_2$  (46 % As), также добывают мышьяковистый колчедан — лёллинит ( $FeAs_2$ ) (72,8 % As), скородит  $FeAsO_4$  (27 — 36 % As). Большая часть мышьяка добывается попутно при переработке мышьяксодержащих золотых, свинцово-цинковых, медноколчеданных и других руд.

# МЕСТОРОЖДЕНИЕ

Главный промышленный минерал мышьяка — арсенопирит  $\text{FeAsS}$ . Крупные медно-мышьяковые месторождения есть в Грузии, Средней Азии и Казахстане, в США, Швеции, Норвегии и Японии, мышьяково-кобальтовые — в Канаде, мышьяково-оловянные — в Боливии и Англии. Кроме того, известны золото-мышьяковые месторождения в США и Франции. Россия располагает многочисленными месторождениями мышьяка в Якутии, на Урале, в Сибири, Забайкалье и на Чукотке.



# Получение

Открытие способа получения металлического мышьяка (серого мышьяка) приписывают средневековому алхимику Альберту Великому, жившему в XIII в. Однако гораздо ранее греческие и арабские алхимики умели получать мышьяк в свободном виде, нагревая «белый мышьяк» (триоксид мышьяка) с различными органическими веществами.

Существует множество способов получения мышьяка: сублимацией природного мышьяка, способом термического разложения мышьякового колчедана, восстановлением мышьяковистого ангидрида и др.

В настоящее время для получения металлического мышьяка чаще всего нагревают арсенопирит в муфельных печах без доступа воздуха. При этом освобождается мышьяк, пары которого конденсируются и превращаются в твердый мышьяк в железных трубках, идущих от печей, и в особых керамических приёмниках. Остаток в печах потом нагревают при доступе воздуха, и тогда мышьяк превращается в  $As_2O_3$ . Металлический мышьяк получается в довольно незначительных количествах, и главная часть мышьякосодержащих руд перерабатывается в белый мышьяк, то есть в триоксид мышьяка — мышьяковистый ангидрид  $As_2O_3$ .

Мышьяк используется для легирования сплавов свинца, идущих на приготовление дроби, так как при отливке дроби башенным способом капли сплава мышьяка со свинцом приобретают строго сферическую форму, и кроме того, прочность и твёрдость свинца возрастают. Мышьяк особой чистоты (99,9999 %) используется для синтеза ряда ценных и важных полупроводниковых материалов — арсенидов и сложных алмазоподобных полупроводников.

Сульфидные соединения мышьяка — аурипигмент и реальгар — используются в живописи в качестве красок и в кожевенной отрасли промышленности в качестве средств для удаления волос с кожи. В пиротехнике реальгар употребляется для получения «греческого», или «индийского», огня, возникающего при горении смеси реальгара с серой и селитрой (ярко-белое пламя).

Многие из мышьяковых соединений в очень малых дозах применяются в качестве лекарств для борьбы с малокровием и рядом тяжелых заболеваний, так как оказывают клинически значимое стимулирующее влияние на ряд функций организма, в частности, на кроветворение. Из неорганических соединений мышьяка мышьяковистый ангидрид может применяться в медицине для приготовления пилюль и в зубоврачебной практике в виде пасты как некротизирующее лекарственное средство. Этот препарат называли «мышьяк» и применялся в стоматологии при удалении нерва (см. пульпит). В настоящее время препараты мышьяка применяются в зубоврачебной практике редко из-за токсичности. Разработаны и применяются другие методы безболезненной денервации зуба под местной анестезией.



Биологическая роль и физиологическое действие мышьяка и все его соединения ядовиты. При остром отравлении мышьяком наблюдаются рвота, боли в животе, понос, угнетение центральной нервной системы. Сходство симптомов отравления мышьяком с симптомами холеры длительное время позволяло маскировать использование соединений мышьяка (чаще всего, триоксида мышьяка) в качестве смертельного яда. Во Франции порошок триоксида мышьяка за высокую «эффективность» получил обиходное название «наследственный порошок» (фр. poudre de succession). Существует предположение, что соединениями мышьяка был отравлен Наполеон на острове Святой Елены. В 1832 году появилась надёжная качественная реакция на мышьяк — проба Марша, значительно повысившая эффективность диагностирования отравлений.

На территориях, где в почве и воде избыток мышьяка, он накапливается в щитовидной железе у людей и вызывает эндемический зоб.

Помощь и противоядия при отравлении мышьяком: приём водных растворов тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , промывание желудка, приём молока и творога; специфическое противоядие — унитиол.

Работают с мышьяком в герметичных боксах, используя защитную спецодежду. Из-за высокой токсичности соединения мышьяка использовались Германией как отравляющие вещества в Первую мировую войну.

В западных странах мышьяк был известен преимущественно как сильный яд, в то же время в традиционной китайской медицине он почти на протяжении двух тысяч лет использовался для лечения сифилиса и псориаза. Теперь медики доказали, что мышьяк оказывает положительный эффект и в борьбе с лейкемией. Китайские ученые обнаружили, что мышьяк атакует белки, которые отвечают за рост раковых клеток. Мышьяк в малых дозах канцерогенен, его использование в качестве лекарства, «улучшающего кровь» (так называемый «белый мышьяк», например «Таблетки Бло с мышьяком», и др.) продолжалось до середины 1950-х гг., и внесло свой весомый вклад в развитие онкологических заболеваний.

Недавно широкую огласку получила техногенная экологическая катастрофа на юге Индии — из-за чрезмерного отбора воды из водоносных горизонтов мышьяк стал поступать в питьевую воду. Это вызвало токсическое и онкологическое поражение у десятков тысяч людей. Считалось, что «микродозы мышьяка, вводимые с осторожностью в растущий организм, способствуют росту костей человека и животных в длину и толщину, в отдельных случаях рост костей может быть вызван микродозами мышьяка в период окончания роста

## Загрязнения мышьяком

На территории Российской Федерации в г. Скопин Рязанской области вследствие многолетней работы местного металлургического комбината СМК «Металлург» в могильниках предприятия было захоронено около полутора тысяч тонн пылеобразных отходов с высоким содержанием мышьяка. С учётом того, что пяти миллиграммов мышьяка достаточно, чтобы отравить человека, в могильниках находится более 200 миллиардов смертельных доз мышьяка.

# Искусственно выведенный мышьяк













Copyright © 2003 Theodore W. Gray