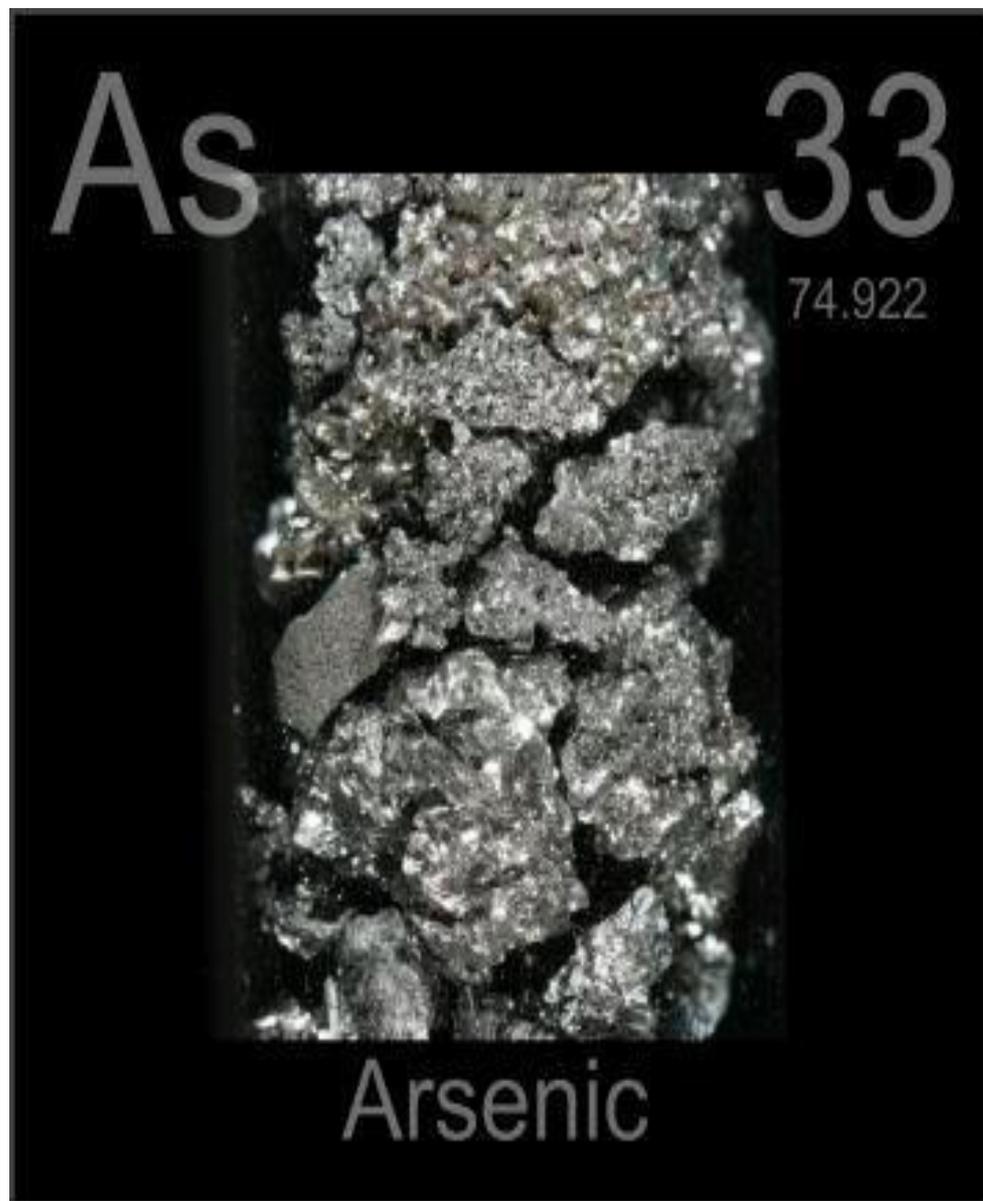


Мышьяк

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 H₂S; 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) FeAsS можно рассматривать как продукт замещения серы в пирите 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 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