

## О ЧЕМ НЕ ПИШУТ В УЧЕБНИКАХ

## МЫШЬЯК

**Свойства мышьяка.** Мышьяк – очень интересное вещество. Подобно фосфору, сере, углероду и многим другим элементам, он может быть получен в разных видах. Самым обыкновенным его видоизменением является металлический, или серый, мышьяк. Это кристаллическая масса, по своему цвету похожая на сталь. Она блестит, как металл, и в 2,5 раза лучше ртути проводит электрический ток. Вместе с тем серый мышьяк хрупок. При нагревании до 615 °С он, не расплавляясь, превращается в бесцветные пары. Для того чтобы получить мышьяк в расплавленном виде, его надо нагревать под давлением. При быстром охлаждении паров мышьяка получают мягкие прозрачные кристаллики желтого цвета. Это желтый мышьяк. Он напоминает желтый фосфор и подобно ему растворяется в сероуглероде, быстро окисляется на воздухе и при этом светится.

Желтый мышьяк очень неустойчив. Стоит немного нагреть его или оставить (в закрытом сосуде) на свету – и перед вами уже блестит серый мышьяк. Если быстро нагревать последний в струе водорода или пропускать соединение мышьяка с водородом  $\text{AsH}_3$  через раскаленную стеклянную трубку, то получается черный мышьяк. Этот его вид не окисляется на воздухе, но при 360 °С снова превращается в обыкновенный серый мышьяк.

Если нагреть серый мышьяк на воздухе до 400 °С, он воспламенится. Его пламя синеватого цвета. Горящий мышьяк распространяет вокруг себя облако очень ядовитого белого дыма, сильно пахнущего чесноком, состоящего из частичек триоксида мышьяка  $\text{As}_2\text{O}_3$ . В кислороде мышьяк сгорает, образуя ослепительно блестящее пламя. Мышьяк, особенно в виде порошка, моментально сгорает в хлоре.

И сам мышьяк, и большинство его соединений очень ядовиты. Особенной ядовитостью обладают растворимые соединения мышьяка и газообразный мышьяковистый водород  $\text{AsH}_3$ .

По своему ядовитому действию соединения мышьяка располагаются в следующем порядке: наиболее ядовито газообразное соединение – мышьяковистый водород, за ним следует мышьяковистый ангидрид и соли мышьяковистой кислоты, далее мышьяковая кислота со своими солями. Завершают этот ряд веществ сульфидные соединения. Люди, позвоночные животные, насекомые, растения, бактерии отравляются и гибнут под действием мышьяка и его соединений. Ядовитое действие соединений мышьяка на животных и человека объясняется тем, что эти вещества нарушают деятельность частей мозга, управляющих органами кровообращения, и вызывают паралич дыхательного центра.

**Мышьяк в природе.** Содержание мышьяка в земной коре очень невелико – всего около одной десятитысячной доли процента. Однако его малые количества могут быть найдены почти всюду в природе: в растениях, каменном угле, морской воде, воде многих источников, в органах животных и человека.

В земной коре это вещество иногда встречается в самородном состоянии, имеет вид металлически блестящих серых скорлупок или плотных масс, состоящих из маленьких зернышек. В России такой мышьяк встречается на Урале. Гораздо чаще можно найти минералы, представляющие собой соединения мышьяка. Довольно часто встречаются два природных соединения мышьяка с серой: оранжево-красный прозрачный реальгар  $\text{AsS}$  и лимонно-желтый аурипигмент  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Одна из наиболее распространенных руд мышьяка – мышьяковый колчедан (арсенопирит) – представляет собой минерал  $\text{FeS}_2 \cdot \text{FeAs}_2$ , или  $\text{FeAsS}$ . Иногда арсенопирит содержит серебро и золото, и его месторождения разрабатываются для добычи этих металлов.

**Краткая история мышьяка.** Знакомство человечества с веществами, содержащими в своем составе мышьяк, началось очень давно. Мы точно не знаем, когда люди впервые познакомились со свойствами соединений мышьяка. Известно, что уже в глубокой древности его природные

соединения использовали для приготовления красок и лечебных снадобий. В Китае с давних времен соединения мышьяка применялись для уничтожения вредных насекомых и грызунов. Упоминание о реалгаре, который был тогда известен под названием сандарака, находим в сочинениях древнегреческого ученого Аристотеля и его ученика Теофраста. Там же мы узнаем об арсениконе (по-гречески «арсен» – сильный), названном так из-за сильной ядовитости. Древние римляне называли этот минерал аурипигмент, т.к. он имеет золотистый цвет (по-латыни «аурум» – золото, «пигментум» – краска). Греческий врач Диоскорид в I в. н. э. описал способ получения триоксида мышьяка  $As_2O_3$  путем обжигания аурипигмента.

Золотистый цвет аурипигмента привлек внимание средневековых алхимиков в их настойчивых поисках веществ, из которых они надеялись добыть золото. Продукт прокаливания сульфидных руд мышьяка также был известен алхимикам. Они дали ему название «белый мышьяк», которое используется до сих пор для обозначения триоксида мышьяка.

Открытие так называемого металлического мышьяка (серого мышьяка) приписывают знаменитому средневековому алхимику Альберту Великому, жившему в XIII в. Однако гораздо ранее греческие и арабские алхимики умели получать мышьяк в свободном виде, нагревая «белый мышьяк» с различными органическими веществами. Алхимики знали, конечно, и о ядовитых свойствах мышьяковистых соединений. Известный своеобразными чертами своего характера, оригинальными взглядами, многочисленностью и разнообразием своих сочинений, а также своей изменчивой судьбой, Парацельс положил начало применению соединений мышьяка в медицинской практике.

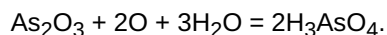


***Производство белого мышьяка по Василию Валентину (1404):  
в чашах А – руда, содержащая мышьяк; Б – железные руды,  
в которых плотным слоем оседает мышьяк; В – крышки***

Несмотря на то, что металлический мышьяк был известен уже Альберту Великому и даже до него, прошли века, прежде чем выяснилось, что это простое вещество, а «белый мышьяк» представляет собой соединение мышьяка с кислородом. Доказал это в 1789 г. А.Л.Лавуазье, присвоивший веществу латинское название «арсеникум».

**Получение и применение мышьяка из его соединений.** Для получения металлического мышьяка чаще всего нагревают арсеникпирит в муфельных печах без доступа воздуха. При этом освобождается мышьяк, пары которого превращаются в твердый мышьяк в железных трубках, идущих от печей, и в особых керамических приемниках. 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, т.е. в триоксид мышьяка – мышьяковистый ангидрид  $As_2O_3$ .

Мышьяковая кислота  $H_3AsO_4$  и ее соли значительно менее ядовиты по сравнению с  $As_2O_3$  и солями мышьяковистой кислоты. Мышьяковая кислота получается путем окисления различными способами триоксида мышьяка:



Она применяется в некоторых случаях в химической лабораторной практике при получении органических соединений и в промышленности – для изготовления красителей и в качестве протравы при крашении.

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).

Уже со времени Парацельса известно, что очень небольшие количества соединений мышьяка могут оказывать благоприятное влияние на те живые организмы, которые под действием более значительных доз этих веществ испытывают повреждения и даже гибнут. Лошади, получающие в пищу небольшие количества соединений мышьяка, оказываются более дружными к усиленной работе и лучше выглядят. Известно также, что люди, привыкшие к восприятию мышьяковых соединений, отличаются здоровьем и телесной крепостью. В качестве примера часто приводят жителей северо-западной части Штирии, работающих в районе расположения мышьяковых руд. Это обстоятельство находит свое объяснение в том, что небольшие количества соединений мышьяка усиливают работу кроветворных органов и способствуют повышению усвоения азота и фосфора.



**Высокочистый мышьяк (99,9999%)  
для использования в полупроводниковой  
отрасли промышленности**

Многие из мышьяковых соединений применяются в качестве лекарств для борьбы с малокровием и рядом тяжелых заболеваний. Из неорганических соединений мышьяка мышьяковистый ангидрид применяется в медицине для приготовления пилюль и в зубоврачебной практике в виде пасты как некротизирующее лекарственное средство.

**Материал подготовил П.А.КОШЕЛЬ**