# Мышьяк

**Мышьяк** (лат. Arsenicum), As, химический элемент V группы периодической системы Менделеева, атомный номер 33, атомная масса 74,9216; кристаллы серо-стального цвета. Элемент состоит из одного устойчивого изотопа 75As.

Историческая справка. Природные соединения М. с серой (аурипигмент As2S3, реальгар As4S4) были известны народам древнего мира, которые применяли эти минералы как лекарства и краски. Был известен и продукт обжигания сульфидов М. - оксид М. (III) As2O3 ("белый М."). Название arsenikón встречается уже у Аристотеля; оно произведено от греч. ársen - сильный, мужественный и служило для обозначения соединений М. (по их сильному действию на организм). Русское название, как полагают, произошло от "мышь" (по применению препаратов М. для истребления мышей и крыс). Получение М. в свободном состоянии приписывают **Альберту Великому** (около 1250). В 1789 А. **Лавуазье** включил М. в список химических элементов.

Распространение в природе. Среднее содержание М. в земной коре (кларк) 1,7·10-4% (по массе), в таких количествах он присутствует в большинстве изверженных пород. Поскольку соединения М. летучи при высоких температурах, элемент не накапливается при магматических процессах; он концентрируется, осаждаясь из горячих глубинных вод (вместе с S, Se, Sb, Fe, Co, Ni, Cu и др. элементами). При извержении вулканов М. в виде своих летучих соединений попадает в атмосферу. Так как М. многовалентен, на его миграцию оказывает большое влияние окислительно-восстановительная среда. В окислительных условиях земной поверхности образуются арсенаты (As5+) и арсениты (As3+). Это редкие минералы, встречающиеся только на участках месторождений М. Ещё реже встречается самородный М. и минералы As2+. Из многочисленных минералов М. (около 180) основное промышленное значение имеет лишь арсенопирит FeAsS (см. **Мышьяковые руды**).

Малые количества М. необходимы для жизни. Однако в районах месторождении М. и деятельности молодых вулканов почвы местами содержат до 1% М., с чем связаны болезни скота, гибель растительности. Накопление М. особенно характерно для ландшафтов степей и пустынь, в почвах которых М. малоподвижен. Во влажном климате М. легко вымывается из почв.

В живом веществе в среднем 3·10-5% М., в реках 3·10-7%. М., приносимый реками в океан, сравнительно быстро осаждается. В морской воде лишь 1·10-7% М., но зато в глинах и сланцах 6,6·10-4%. Осадочные железные руды, железомарганцевые конкреции часто обогащены М.

Физические и химические свойства. М. имеет несколько аллотропических модификаций. При обычных условиях наиболее устойчив так называемый металлический, или серый, М. (a-As) - серо-стальная хрупкая кристаллическая масса; в свежем изломе имеет металлический блеск, на воздухе быстро тускнеет, т. к. покрывается тонкой плёнкой As2O3. Кристаллическая решётка серого М. ромбоэдрическая (*а* = 4,123 Å, угол a = 54?10', *х* = 0,226), слоистая. Плотность 5,72 *г/см3* (при 20?C), удельное электрическое сопротивление 35·10-8 *ом*×*м*, или 35·10-6 *ом*×*см*, температурный коэффициент электросопротивления 3,9·10-3 (0?-100 ?C), твёрдость по Бринеллю 1470 *Мн/м2*, или 147 *кгс/мм2* (3-4 по Моосу); М. диамагнитен. Под атмосферным давлением М. возгоняется при 615 ?C не плавясь, т. к. тройная точка (см. **Диаграмма состояния**) a-As лежит при 816 ?C и давлении 36 *ат*. Пар М. состоит до 800 ?C из молекул As4, выше 1700 ?C - только из As2. При конденсации пара М. на поверхности, охлаждаемой жидким воздухом, образуется жёлтый М. - прозрачные, мягкие как воск кристаллы, плотностью 1,97 *г/см3*, похожие по свойствам на белый **фосфор**. При действии света или при слабом нагревании он переходит в серый М. Известны также стекловидно-аморфные модификации: чёрный М. и бурый М., которые при нагревании выше 270?C превращаются в серый М.

Конфигурация внешних электронов атома М. 3*d*104*s*24*p*3. В соединениях М. имеет степени окисления + 5, + 3 и = 3. Серый М. значительно менее активен химически, чем фосфор. При нагревании на воздухе выше 400?C М. горит, образуя As2O3. С галогенами М. соединяется непосредственно; при обычных условиях AsF5 - газ; AsF3, AsCl3, AsBr3 - бесцветные легко летучие жидкости; AsI3 и As2l4 - красные кристаллы. При нагревании М. с серой получены сульфиды: оранжево-красный As4S4 и лимонно-жёлтый As2S3. Бледно-жёлтый сульфид As2S5 осаждается при пропускании H2S в охлаждаемый льдом раствор мышьяковой кислоты (или её солей) в дымящей соляной кислоте: 2H3AsO4 + 5H2S = As2S5 + 8H2O; около 500?C он разлагается на As2S3 и серу. Все сульфиды М. нерастворимы в воде и разбавленных кислотах. Сильные окислители (смеси HNO3 + HCl, HCl + KClO3) переводят их в смесь H3AsO4 и H2SO4. Сульфид As2S3 легко растворяется в сульфидах и полисульфидах аммония и щелочных металлов, образуя соли кислот - тиомышьяковистой H3AsS3 и тиомышьяковой H3AsS4. С кислородом М. даёт окислы: оксид М. (III) As2O3 - мышьяковистый ангидрид и оксид М. (V) As2O5 - мышьяковый ангидрид. Первый из них образуется при действии кислорода на М. или его сульфиды, например 2As2S3 + 9O2 = 2As2O3 + 6SO2. Пары As2O3 конденсируются в бесцветную стекловидную массу, которая с течением времени становится непрозрачной вследствие образования мелких кристаллов кубической сингонии, плотность 3,865 *г/см3*. Плотность пара отвечает формуле As4O6: выше 1800?C пар состоит из As2O3. В 100 *г* воды растворяется 2,1 *г* As2O3 (при 25?C). Оксид М. (III) - соединение амфотерное, с преобладанием кислотных свойств. Известны соли (арсениты), отвечающие кислотам ортомышьяковистой H3AsO3 и метамышьяковистой HAsO2; сами же кислоты не получены. В воде растворимы только арсениты щелочных металлов и аммония. As2O3 и арсениты обычно бывают восстановителями (например, As2O3 + 2I2 + 5H2O = 4HI + 2H3AsO4), но могут быть и окислителями (например, As2O3 + 3C = 2As + 3CO).

Оксид М. (V) получают нагреванием мышьяковой кислоты H3AsO4 (около 200?C). Он бесцветен, около 500?C разлагается на As2O3 и O2. Мышьяковую кислоту получают действием концентрированной HNO3 на As или As2O3. Соли мышьяковой кислоты (арсенаты) нерастворимы в воде, за исключением солей щелочных металлов и аммония. Известны соли, отвечающие кислотам ортомышьяковой H3AsO4, метамышьяковой HAsO3, и пиромышьяковой H4As2O7; последние две кислоты в свободном состоянии не получены. При сплавлении с металлами М. по большей части образует соединения (**арсениды**).

Получение и применение. М. получают в промышленности нагреванием мышьякового колчедана:

FeAsS = FeS + As

или (реже) восстановлением As2O3 углем. Оба процесса ведут в ретортах из огнеупорной глины, соединённых с приёмником для конденсации паров М. Мышьяковистый ангидрид получают окислительным обжигом мышьяковых руд или как побочный продукт обжига полиметаллических руд, почти всегда содержащих М. При окислительном обжиге образуются пары As2O3, которые конденсируются в уловительных камерах. Сырой As2O3 очищают возгонкой при 500-600?C. Очищенный As2O3 служит для производства М. и его препаратов.

Небольшие добавки М. (0,2-1,0% по массе) вводят в свинец, служащий для производства ружейной дроби (М. повышает поверхностное натяжение расплавленного свинца, благодаря чему дробь получает форму, близкую к сферической; М. несколько увеличивает твёрдость свинца). Как частичный заменитель сурьмы М. входит в состав некоторых баббитов и типографских сплавов.

Чистый М. не ядовит, но все его соединения, растворимые в воде или могущие перейти в раствор под действием желудочного сока, чрезвычайно ядовиты; особенно опасен **мышьяковистый водород**. Из применяемых на производстве соединений М. наиболее токсичен мышьяковистый ангидрид. Примесь М. содержат почти все сульфидные руды цветных металлов, а также железный (серный) колчедан. Поэтому при их окислительном обжиге, наряду с сернистым ангидридом SO2, всегда образуется As2O3; большая часть его конденсируется в дымовых каналах, но при отсутствии или малой эффективности очистных сооружений отходящие газы рудообжигательных печей увлекают заметные количества As2O3. Чистый М., хотя и не ядовит, но при хранении на воздухе всегда покрывается налётом ядовитого As2O3. При отсутствии должной вентиляции крайне опасно травление металлов (железа, цинка) техническими серной или соляной кислотами, содержащими примесь М., т. к. при этом образуется мышьяковистый водород.

*? С. А. Погодин.*

М. в организме. В качестве **микроэлемента** М. повсеместно распространён в живой природе. Среднее содержание М. в почвах 4·10-4%, в золе растений - 3·10-5%. Содержание М. в морских организмах выше, чем в наземных (в рыбах 0,6-4,7 *мг* в 1 *кг* сырого вещества, накапливается в печени). Среднее содержание М. в теле человека 0,08-0,2 *мг/кг*. В крови М. концентрируется в эритроцитах, где он связывается с молекулой гемоглобина (причём в глобиновой фракции содержится его вдвое больше, чем в геме). Наибольшее количество его (на 1 *г* ткани) обнаруживается в почках и печени. Много М. содержится в лёгких и селезёнке, коже и волосах; сравнительно мало - в спинномозговой жидкости, головном мозге (главным образом гипофизе), половых железах и др. В тканях М. находится в основной белковой фракции, значительно меньше - в кислоторастворимой и лишь незначительная часть его обнаруживается в липидной фракции. М. участвует в окислительно-восстановительных реакциях: окислительном распаде сложных углеводов, брожении, гликолизе и т. п. Соединения М. применяют в биохимии как специфические **ингибиторы** ферментов для изучения реакций обмена веществ.

М. в медицине. Органические соединения М. (аминарсон, миарсенол, новарсенал, осарсол) применяют, главным образом, для лечения сифилиса и протозойных заболеваний. Неорганические препараты М. - натрия арсенит (мышьяковокислый натрий), калия арсенит (мышьяковистокислый калий), мышьяковистый ангидрид As2O3, назначают как общеукрепляющие и тонизирующие средства. При местном применении неорганические препараты М. могут вызывать некротизирующий эффект без предшествующего раздражения, отчего этот процесс протекает почти безболезненно; это свойство, которое наиболее выражено у As2O3, используют в стоматологии для разрушения пульпы зуба. Неорганические препараты М. применяют также для лечения псориаза.

Полученные искусственно радиоактивные изотопы М. 74As (T1/2 = 17,5 *сут*) и 76As (T1/2 = 26,8 *ч*) используют в диагностических и лечебных целях. С их помощью уточняют локализацию опухолей мозга и определяют степень радикальности их удаления. Радиоактивный М. используют иногда при болезнях крови и др.

Согласно рекомендациям Международной комиссии по защите от излучений, предельно допустимое содержание 76As в организме 11 *мккюри*. По санитарным нормам, принятым в СССР, предельно допустимые концентрации 76As в воде и открытых водоёмах 1·10-7 *кюри/л*, в воздухе рабочих помещений 5·10-11 *кюри/л*. Все препараты М. очень ядовиты. При остром отравлении ими наблюдаются сильные боли в животе, понос, поражение почек; возможны коллапс, судороги. При хроническом отравлении наиболее часты желудочно-кишечные расстройства, катары слизистых оболочек дыхательных путей (фарингит, ларингит, бронхит), поражения кожи (экзантема, меланоз, гиперкератоз), нарушения чувствительности; возможно развитие апластической анемии. При лечении отравлений препаратами М. наибольшее значение придают унитиолу (см. **Антидоты**).

Меры предупреждения производственных отравлений должны быть направлены прежде всего на механизацию, герметизацию и обеспыливание технологического процесса, на создание эффективной вентиляции и обеспечение рабочих средствами индивидуальной защиты от воздействия пыли. Необходимы регулярные медицинские осмотры работающих. Предварительные медицинские осмотры производят при приёме на работу, а для работающих - раз в полгода.

*Лит.:* Реми Г., Курс неорганической химии, пер. с нем., т. 1, М., 1963, с. 700-712; Погодин С. А., Мышьяк, в кн.: Краткая химическая энциклопедия, т. 3, М., 1964; Вредные вещества в промышленности, под общ. ред. Н. В. Лазарева, 6 изд., ч. 2, Л., 1971.