



МЫШЬЯ́К

Авторы: С. С. Бердоносков

МЫШЬЯ́К (лат. Arsenicum), As, химич. элемент V группы короткой формы (15-й группы длинной формы) периодич. системы; ат. н. 33, ат. м. 74,92160; неметалл. В природе представлен стабильным нуклидом ${}^{75}\text{As}$; получены радионуклиды с массовыми числами 60–89, 91–92, наиболее долгоживущие из которых ${}^{73}\text{As}$ ($T_{1/2}$ 80,3 сут, электронный захват) и ${}^{74}\text{As}$ ($T_{1/2}$ 17,77 сут, β -распад, электронный захват).

Историческая справка

Природные соединения М. – жёлтый аурипигмент и тёмно-красный реальгар – использовались в древних Китае, Египте, Греции для приготовления красок и лекарств; было известно также, что соединения М. ядовиты. Сильное действие на организм соединений М. отражено в лат. названии элемента, которое, возможно, происходит от греч. ἄρσεν – сильный, мощный. По др. версии, название элементу дано от греч. ἄρσενικόν – жёлтый аурипигмент. Рус. название происходит от слов «мышь» и «яд» – соединения М. издавна использовали для уничтожения мелких грызунов. Алхимики, прокаливая на воздухе природные минералы М., получали т. н. белый мышьяк – ядовитый оксид состава As_2O_3 (в средние века использовался для отравления неугодных лиц). В свободном виде М., возможно, впервые получен *Альбертом Великим* в сер. 13 в.

Распространённость в природе

М. принадлежит к числу редких рассеянных элементов; содержание в земной коре составляет $1,7 \cdot 10^{-4}\%$ (по массе). Известно более 180 минералов М. Среди них наибольшее значение имеют *арсенопирит* (мышьяковый колчедан) FeAsS , *реальгар* As_4S_4 и *аурипигмент* As_2S_3 . Очень редко в природе встречается *мышьяк самородный*. Для пром. получения важное значение имеет присутствие М. в медных и полиметаллич. рудах, при переработке которых получают осн. количества М. и его соединений; см. *Мышьяковые руды*.

Свойства

Конфигурация внешних электронных оболочек атома М. $3d^{10}4s^24p^3$; в соединениях проявляет степени окисления –3, +3 и +5. Энергии ионизации при переходе от As^0 к As^{5+} равны соответственно 9,82, 18,62, 28,35, 50,10, 62,60 эВ. Электроотрицательность по Полингу 2,18. Атомный радиус (эмпирический) 115 пм, радиус иона As^{5+} 60 пм (координац. число 6).

В свободном виде существует в виде нескольких аллотропных модификаций. Наиболее устойчив при обычных условиях серый (металлический) М. ($\alpha\text{-As}$) с ромбоэдрич. решёткой; $\beta\text{-As}$ – хрупкие кристаллы серо-стального цвета, плотность 5727 кг/м^3 , удельное электрич. сопротивление $30 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, теплопроводность $50 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$. При темп-ре $614 \text{ }^\circ\text{C}$ серый М. возгоняется. При охлаждении паров образуется модификация с кубической кристаллич. структурой – жёлтый М. (мягкие, как воск, кристаллы). Известны также чёрный аморфный

(твёрдый и хрупкий) М. и др. модификации. Расплавить М. можно при 817 °С под давлением его собств. паров (3,7 МПа).

На воздухе поверхность М. тускнеет из-за образования тонкой оксидной плёнки. При нагревании на воздухе М. загорается, образуется кислотный оксид As_2O_3 . При нагревании М. реагирует с галогенами (образуются галогениды, напр. хлорид AsCl_3), серой и др. неметаллами. Оксиду As_2O_3 отвечает слабая ортомышьяковистая (мышьяковистая) кислота

H_3AsO_3 , существующая только в растворах. Соли этой кислоты – ортоарсениты. При окислении М. в азотной кислоте или в царской водке образуется средняя по силе мышьяковая кислота H_3AsO_4 , соли которой – арсенаты (напр., арсенат натрия Na_3AsO_4). При воздействии на раствор, содержащий соединения As^{3+} , водорода в момент его выделения (напр., при реакции цинка с соляной кислотой) образуется арсин – мышьяковистый водород AsH_3 . Арсин при нагревании в стеклянной трубке (где происходит его образование) до 300–400 °С быстро разлагается, причём на внутр. стенке трубки образуется чёрный блестящий налёт («мышьяковое зеркало»). По этому налёту судебные медики определяют присутствие в испытуемом материале очень малых количеств веществ, содержащих М. (проба Марша).

С некоторыми металлами М. образует соединения – арсениды. Среди арсенидов наибольшее значение имеет арсенид галлия GaAs, обладающий полупроводниковыми свойствами. Известны многочисл.

[мышьякорганические соединения.](#)

Соединения М. очень токсичны; хронич. отравления приводят к заболеваниям нервной системы, онемению конечностей, атрофии костного мозга, изменениям в печени и пр. Элементарный М. обладает тератогенными (нарушающими развитие эмбриона) свойствами. М. и его соединения относят к безусловным канцерогенным веществам. Соединения М. составляли основу запрещённого химич. оружия.

Получение

Для получения М. используют сульфидные руды М. или отходы переработки медных и полиметаллич. руд. В обоих случаях проводят обжиг сульфидов, далее М. извлекают в виде оксида As_2O_3 , который восстанавливают нагреванием с древесным углём до свободного М. Для получения высокочистого М., необходимого при изготовлении полупроводниковых материалов, используют зонную плавку, дистилляцию в вакууме и др. Объём мирового произ-ва М. в пересчёте на As_2O_3 ок. 50 тыс. т/год.

Применение

М. используют как добавку к некоторым сплавам, при получении арсенида галлия и др. полупроводниковых материалов. Соединения М. входят в состав пестицидов, антисептиков для пропитки древесины, применяются в медицине.

Литература

Лит.: Рцхиладзе В. Г. Мышьяк. М., 1969; Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка. М., 1976.