

Л. К. Мартенс

Техническая энциклопедия
том 14

Москва
«Книга по Требованию»

УДК 62
ББК 30.6
Л11

Л11 **Л. К. Мартенс**
Техническая энциклопедия: том 14 / Л. К. Мартенс – М.: Книга по Требованию, 2018. – 484 с.

ISBN 978-5-458-23052-0

Техническая энциклопедия издавалась в 1927—1934 годах издательством «Акционерное Общество Советская энциклопедия» (Москва), позже ставшим Государственным Словарно-Энциклопедическим издательством "Советская Энциклопедия". Главный редактор Л. К. Мартенс. 1-ый том вышел 1 января 1928 г. Вместе с Энциклопедией выпускался "Справочник Физических Химических и Технологических величин" вышедший в 8-ти томах". Первый том Справочника вышел в 1927 году. 26 томов, около 6000 статей, около 5000 внутростатьейных иллюстраций. (в последующем — в конце 1936—1938 гг. были выпущены дополнительный том и предметный указатель). Репринтное издание по технологии print-on-demand с оригинала 1931 года.

ISBN 978-5-458-23052-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2018
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2018

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Aufl.—Auflage.
 B.—Band, Bände.
 v.—volume, volumes.
 вкл.—включительно.
 гг.—годы, города.
 д.—деревня, долгота.
 д. б.—должно быть.
 ж. д.—железная дорога.
 з.-европ.—западно-европейский.
 з-д—завод.
 изд.—издание.
 ин-т—институт.
 Jg.—Jahrgang.
 кпд—коэффициент полезного действия.
 к-рый—который.
 к-та—кислота.
 Lig—Lieferung.
 м—мета (хим.).
 м. б.—может быть.
 м. г.—минувшего года.
 меш (mesh)—число отверстий в ситах на лин. дюйм.
 мн-к—многоугольник.
 мол. в.—молекулярный вес.
 нек-рый—некоторый.
 о—орто (хим.).
 об-во—общество.

о-в—остров.
 n—пара (хим.).
 p.—pagina, paginae (лат.—страница, страницы).
 пром-сть—промышленность.
 проф.—профессор.
 SK—зегеровские конуса.
 С., Ю., В., З.—север, юг, восток, запад.
 с.-з., ю.-в.—северо-западный, юго-восточный.
 стр.—страницы.
 т.—том, томы.
 t.—tome, tomes.
 Т.—Teil, Teile.
 тв.—твердость.
 т-во—товарищество.
 темп-ра—температура.
 т. н.—так называемый.
 тр-к—треугольник.
 уд.—удельный.
 уд. в.—удельный вес.
 ур-ие—уравнение.
 У. II.—Урочное Положение.
 u. ff.—und folgende.
 ф-ия—функция.
 ф-ка—фабрика.
 ф-ла—формула.
 Н.—Heft, Hefte.

химич. сост.—химический состав.
 ц. т.—центр тяжести.
 Ztg.—Zeitung.
 Ztrbl.—Zentralblatt.
 Ztschr.—Zeitschrift.
 ш.—широта.
 эдс—электродвижущая сила.
 эфф.—эффективный.
 Ан. П.—английский патент.
 Ам. П.—американский »
 Г. П.—германский »
 Р. П.—русский »
 Сов. П.—советский »
 Ф. П.—французский »
 В.—Berlin.
 Brschw.—Braunschweig.
 L.—London.
 Lpz.—Leipzig.
 Mch.—München.
 N. Y.—New York.
 P.—Paris.
 Stg.—Stuttgart.
 W.—Wien.
 Wsh.—Washington.
 Л.—Ленинград.
 М.—Москва.
 П.—Петроград.
 СПб—Петербург.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ НАЗВАНИЙ РУССКИХ И ИНОСТРАННЫХ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ИЗДАНИЙ, ОБЩЕСТВ, ФИРМ

«АзНХ»—Азербайджанское нефтяное хозяйство, Баку.
 БМЭ—Большая медицинская энциклопедия, Москва.
 БСЭ—Большая советская энциклопедия, Москва.
 «ВВ»—Военный вестник, Москва.
 «ВВФ»—Вестник воздушного флота, Москва.
 «ВИ»—Вестник инженеров, Москва.
 «ВС»—Вестник стандартизации, Москва.
 «ВТ»—Вопросы труда, Москва.
 «ГЖ»—Горный журнал, Москва.
 «ГТ»—Гигиена труда, Москва.
 «Ж»—Журнал Русского физико-химического об-ва, Ленинград.
 «ЖРМО»—Журнал Русского металлургического об-ва, Ленинград.
 «ЖХП»—Журнал химической промышленности, Москва.
 «ИТИ»—Известия Теплотехнического института им. Ф. Дзержинского, Москва.
 «ИТПТ»—Известия текстильной промышленности и торговли, Москва.
 «МС»—Минеральное сырье, Москва.
 «МХ»—Мировое хозяйство и мировая политика, Москва.
 «НИ»—Нерудные ископаемые, Ленинград.
 «НХ»—Нефтяное хозяйство, Москва.
 ОСТ—Общесоюзные стандарты, Москва.
 «ПТ»—Промышленность и техника, СПб.
 «ПХ»—Плановое хозяйство, Москва.
 «СГ»—Социальная гигиена, Москва.

«СП»—Строительная пром-сть, Москва.
 Спр. ТЭ—Справочник физических, химических и технологических величин, Москва.
 «СТ»—Санитарная техника, Москва.
 «СХ»—Социалистическое хозяйство, Москва.
 «ТД»—Торфяное дело, Москва.
 «ТиТБП»—Телеграфия и телефония без проводов, Н.-Новгород.
 «Труды ГЭИ»—Труды Гос. экспериментального электротехнического института, Москва.
 «Труды НАМИ»—Труды Научного автомобильного ин-та, Москва.
 «Труды НИУ»—Труды Научного института по удобрениям, Москва.
 «Труды ЦАГИ»—Труды Центрального аэрогидродинамич. ин-та, Москва.
 ТЭ—Техническая энциклопедия, Москва.
 «УФН»—Успехи физических наук, Москва.
 «ХД»—Хлопковое дело, Москва.
 «AAZ»—Allgemeine Automobil-Zeitung, Wien.
 «A. Ch.»—Annales de Chimie et de Physique, Paris.
 AEG—Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft, Berlin.
 AGFA—Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin.
 «Am. Soc.»—Journal of the American Chemical Society, Easton, Pa.
 «Ann. d. Phys.»—Annalen der Physik, Lpz.
 «Ann. Min.»—Annales des Mines, Paris.

- «B»—Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Berlin.
 BAMAG—Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Aktien-Gesellschaft, Dessau.
 BASF—Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/R.
 BEAMA—The British Electrical and Allied Manufacturers Association, London.
 «B. u. E.»—Beton und Eisen, Berlin.
 Bayer—Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co., Köln a/R.
 «Ch. Ind.»—Chemische Industrie, Berlin.
 «Ch.-Ztg.»—Chemiker-Zeitung, Cöthen.
 «Ch. Ztrbl.»—Chemisches Zentralblatt, Berlin.
 «CR»—Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences, Paris.
 DIN—Deutsche Industrie-Normen.
 «Dingl.»—Dinglers polytechnisches Journal, Berlin.
 «EChZ»—Elektrochemische Zeitschrift, Berlin.
 «EMA»—Zeitschrift für Elektrotechnik und Maschinenbau, Berlin.
 «EuM»—Elektrotechnik und Maschinenbau, Wien.
 «ETZ»—Elektrotechnische Zeitschrift, Berlin.
 «GC»—Génie Civil, Paris.
 Handb. Ing.—Handbuch der Ingenieurwissenschaften, herausgegeben von L. Willmann, Th. Landsberg, E. Sonne, in 5 Teilen, 1910—25, Leipzig.
 «I. Eng. Chem.»—Industrial and Engineering Chemistry, Easton, Pa.
 I. G. Farben—Interessengemeinschaft Farben-Industrie A.-G., Leverkusen b. Köln a/R.
 «JAIEE»—Journal of the American Institute of Electrical Engineers, New York.
 «J. Ch. I.»—Journal of the Society of Chemical Industry, London.
 «Lieb. Ann.»—Liebig's Annalen der Chemie, Berlin.
 «Mitt. Forsch.»—Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens, Berlin.
 «MuM»—Wochenschrift für die gesamte Mülerei und Mühlenbau-Industrie, München.
 NDI—Normenausschuss der deutschen Industrie.
 «PeKa»—Fachblatt für Parfümerie und Kosmetik, München.
 «RGÉ»—Revue Générale de l'Électricité, Paris.
 «Soc.»—Journal of the Chemical Society, London.
 «St. u. E.»—Stahl und Eisen, Düsseldorf.
 Ullm. Enz.—Enzyklopädie der technischen Chemie, herausgegeben von F. Ullmann, Wien—Berlin, 1 Auflage, 1915—23, 2 Auflage erscheint ab 1928.
 «WeTeZ»—Westdeutsche Textil-Zeitung, Elberfeld.
 «Z. ang. Ch.»—Zeitschrift für angewandte Chemie, Berlin.
 «Z. d. VDI»—Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure, Berlin.
 «ZFM»—Zeitschrift für Flugtechnik und Motorluftschiffahrt, München.

В четырнадцатом томе ТЭ помещено 686 иллюстраций в тексте, две вкладки к статье «Народное искусство» и одна цветная вклейка к статье «Облаточные машины».

М

МЫШЬЯКА СОЕДИНЕНИЯ. Мышьяк обладает характером *амфотерного* (см.) элемента, но с значительным преобладанием металлоидных свойств над металлическими; поэтому в гетерополярных М. с. As входит почти всегда в состав аниона. Известны соединения трех- и пентавалентного As; среди тех и других имеются представители, являющиеся важными технич. продуктами. С кислородом As образует два твердых окисла As_2O_3 и As_2O_5 с характером кислотных ангидридов; соответствующие им гидраты являются настоящими кислотами и дают многочисленные устойчивые соли. С водородом As дает газообразный гидрид AsH_3 , с металлами — а р с е н и д ы типа $AsMe_3$, As_2Me_4 и т. д. Галоидные соединения As отвечают типам AsX_3 и AsX_5 , из к-рых первый более устойчив; свойства ряда AsX_3 показывают постепенный переход от настоящих солей (AsJ_3) к типичным галоидангидридам ($AsCl_3$). Кроме этого атом As способен прочно связываться с серой и с органич. радикалами, давая начало обширным рядам более сложных производных.

Исходным сырьем для получения всех М. с. является трехокись As_2O_3 , которая получается в свою очередь непосредственно из мышьяксодержащих руд и минералов. По данным 1925 года общее производство М. с. (в пересчете на As_2O_3) составляло более 40 000 т и распределялось между главнейшими производящими странами след. обр. (в тыс. т с округлением):

США	20	Япония	3
Мексика	6	Франция	2,6
Германия	4	Англия (за 1928 г.)	1,5
Канада	3,5		

Производство М. с. в СССР находится еще в стадии организации; существующие опытные установки треста «Уралзолото», работающие с 1925 г., дали в 1926/27 г. около 180 т As_2O_3 из местного сырья. Ввоз М. с. в СССР (не считая фармацевтических препаратов) составлял: в 1926 г. — 632 т, в 1927 г. — 519 т, в 1928 — 447 т. Потребление М. с. сельским хозяйством СССР далеко еще не удовлетворяет фактич. потребности; оно равнялось за 1922 г. — 1 736 т, 1925 — 913 т, 1926 — 768 т, 1927 — 676 т. Среднее мировое потребление М. с. для с.-х. нужд в настоящее время достигает 40 000 т (из них около

15 000 т в виде арсената кальция). Основными областями применения М. с. являются: с. х-во (борьба с вредителями), силикатная промышленность (стеклоделие) и военно-химич. дело (боевые отравляющие вещества); в меньшей степени — консервирование дерева, производство минеральных красок и химико-фармацевтич. промышленность.

Все М. с. ядовиты; в наибольшей степени это свойство присуще растворимым либо легко летучим соединениям трехвалентного As. Поэтому всякая работа с М. с. на производстве и в лабораториях требует соблюдения соответствующих мер предосторожности и специальных мероприятий по охране здоровья работающих. Как острые, так и хронические мышьяковые отравления м. б. вызваны прониканием М. с. в организм через дыхательные пути (в виде пыли или паров), через кожу или через пищеварительный тракт. Максимальную опасность представляют технич. процессы, сопровождающиеся выделением AsH_3 , и работы с летучими М. с.; в этих случаях помимо соответствующего оборудования (вентиляция, вытяжные устройства) часто бывает необходимым применение индивидуальных защитных средств (противогазов). Лишь в крайне малых дозах некоторые М. с. способны стимулировать жизнедеятельность высших организмов и используются с этой целью в медицине. В большинстве реакций гетерогенного катализа М. с. являются типичными «ядами» для катализатора, уже в ничтожных количествах парализующими его действие.

Неорганические М. с.

Мышьяковистый ангидрид, трехокись мышьяка, As_2O_3 (технич. названия — белый мышьяк, или мышьяковистая кислота) образуется при горении мышьяка и его сульфидов и при окислительном обжиге As-содержащих руд; он известен в двух кристаллических и одном аморфном видоизменениях. Устойчивая форма As_2O_3 кристаллизуется в правильной системе (октаэдры), имеет удельный вес 3,64 и при нагревании возгоняется не плавясь (тем-ра возгонки 218°); в природе образует минерал а р с е н о л и т. Менее устойчивая модификация образует кристаллы моноклинной системы и отличается от предыдущей уд. весом

($D=4,0$) и несколько большей растворимостью в воде; встречается в виде минерала клаудетита. Обычный рыночный продукт—так наз. мышьяковая мука—состоит из мелких октаэдрич. кристаллов. Другая товарная форма As_2O_3 —стекловидная мышьяковистая кислота, или мышьяковое стекло,—представляет собою аморфное видоизменение As_2O_3 , получающееся при медленной конденсации его паров; в настоящее же время его рассматривают как переохлажденный сплав обеих кристаллических форм. Это — прозрачная, однородная, хрупкая масса, уд. в. 3,71, способная плавиться ($t_{пл.}$ 275°); при хранении постепенно мутнеет, переходя в фарфороподобную микрокристаллич. массу; влага и механич. измелчение сильно ускоряют этот переход. В парах молекула трёхокси имеет формулу As_4O_6 . Растворимость As_2O_3 (октаэдрич. формы) в 100 ч. воды следующая:

t°	1°	2°	15°	25°	40°	100°
Вс. ч.	1,2	1,66	2	3	6	

В спирте As_2O_3 нерастворим; растворяется в конц. HCl; имеет неприятный сладковатый вкус. Углем при накаливании As_2O_3 восстанавливается в металлич. As, водородом *in statu nascendi*—в AsH_3 , азотной к-той он окисляется в мышьяковую кислоту, избытком HCl переводится в $AsCl_3$, с концентр. H_2SO_4 образует непрочный сульфат. Ядовитость As_2O_3 весьма значительна: действующая доза его—от 0,01 г; смертельная доза для человека 0,1—0,2 г.

Мышьяковистый ангидрид является основной товарной формой, в к-рой мышьяк обращается на химич. рынке. Большая часть его (~90% всей продукции) получается как побочный продукт металлургии цветных и драгоценных металлов, а именно при переработке свинцовых, медных, никелевых, кобальтовых, серебряных и золотоносных руд, реже—цинковых, оловянных и сурьмяных; остальная часть As_2O_3 получается переработкой собственно мышьяковых руд (реальгара, аурипигмента, скородита, леллингита) и из пиритных газов сернокислотных заводов. При окислительном обжиге руд—в пламенных либо вращающихся печах, либо в печах Малетра—почти весь As удаляется с отходящими газами в виде дыма As_2O_3 , который м. б. уловлен в соответствующих устройствах. В старых установках для улавливания As_2O_3 пользуются системой механич. ловушек, представляющих серию камер и каналов с общей протяженностью до 1 000 м. Вновь сооружаемые установки оборудуются исключительно электрическими пылесосадытельными камерами системы Котреля (см. *Электрофилтры*). Камеры эти дают 100%-ное извлечение и более чистый продукт. Сырой продукт, получающийся при обжиге мышьяковых руд и колчеданов, содержит 40—90% As_2O_3 ; путем повторной возгонки—т. н. дублирования—из него получают рафинированный сублимат с содержанием 99,0—99,8% As_2O_3 . Наиболее чистый продукт дают печи, отапливаемые генераторным газом. Печная пыль металлургических печей, в зависимости от состава руды, системы печи и методики обжига и улавливания, содержит обычно 15—25% As_2O_3 .

загрязненного золовыми веществами, сажей и металлическим мышьяком. Ее подвергают вторичному обжигу с применением (в США) фракционированного осаждения сублимата; последнее достигается тем, что дымовые газы проходят через серию осадительных камер с последовательно убывающей темп-рой; при $t^\circ > 218^\circ$ осаждаются только нелетучие вещества, а As_2O_3 конденсируется и улавливается в отделениях с $t^\circ 200—100^\circ$. Чтобы получить «мышьяковое стекло», сырой (70—80%-ный) мышьяковистый ангидрид подвергают возгонке в замкнутом пространстве, конденсируя пары его на поверхности, нагретой выше 275° ($t_{пл.}$); чертеж применяемой для этой цели рафинировочной печи см. *Возгонка*, фиг. 2. Стекловидный продукт м. б. получен также горячим прессованием рафинированного As_2O_3 в железных формах при t° ок. 150°, под давлением 2 500 atm; этот способ дает брикеты стандартного веса и размера, что представляет большое удобство при дозировке As_2O_3 , напр. при варке стекла. Некоторое количество As_2O_3 получается в настоящее время в Америке (чиикагскими заводами) как побочный продукт при электролитич. рафинировке меди. Весь As, содержащийся в перерабатываемых медных анодах, переходит в электролит и накапливается в нем в форме As_2O_3 ; при переработке отходов электролита на медный купорос As_2O_3 остается в маточных шелоках. Эти шелоки выпаривают, причем выкристаллизовывается остаток $CuSO_4$ в смеси с As_2O_3 ; твердую массу выщелачивают водой для удаления $CuSO_4$, а остающийся As_2O_3 подвергают возгонке. В СССР производство As_2O_3 организуется на базе уральской руды золотосодержащих арсенопиритов Кочкарского месторождения. Опытная переработка их на белый мышьяк велась в печи системы В. Грум-Гржимайло, дающей непосредственно продукт высокой чистоты. As_2O_3 служит исходным веществом для получения всех остальных М. с. Непосредственное применение As_2O_3 имеет в стеклоделии как восстановитель, служащий для обесцвечивания стекла; в с. х-ве—в составе отравленных приманок для уничтожения грызунов и вредных насекомых; при выделке кож, мехов и чулок—как консервирующее средство.

Мышьяковистая кислота, H_3AsO_3 или $NaAsO_2$, в свободном виде существует только в разбавленных растворах, при выпаривании к-рых она распадается на As_2O_3 и воду. Растворы ее имеют очень слабую кислотную реакцию; сила мышьяковистой кислоты меньше, чем H_2S , но больше, чем борной кислоты. Соли мышьяковистой к-ты—арсениты, производимые от формы H_3AsO_3 , м. б. одно-, дву- и трехметаллическими. Арсениты щелочных металлов в растворах почти полностью гидролизуются (титруются как свободные щелочи); в твердом виде они двухметаллически. Кроме солей нормальной, или ортомышьяковистой, к-ты H_3AsO_3 , известны соли метамышьяковистой к-ты $HAsO_2$ (метарсениты) и пиروмышьяковистой кислоты $H_4As_2O_5$ (пироарсениты), а также и соли, к-рые отвечают гидратным формам $2As_2O_3 \cdot H_2O$ и $3As_2O_3 \cdot 2H_2O$. При накаливании все арсениты разлагаются с образо-

ванием солей мышьяковой к-ты (см. ниже) и свободного мышьяка.

Соли мышьяковистой кислоты. Мышьяковистокислый натрий, арсенит натрия, Na_2HAsO_4 , — белый порошок, легко растворимый в воде, растворяющийся в спирте. Технич. продукт имеет непостоянный состав и содержит значительный избыток As_2O_3 против теоретич. ф-лы (до 80%). Для получения его готовят крепкий раствор едкого натра или соды, к-рый нагревают до 70—80° в чугунном котле или деревянном чане с мешалкой и, продолжая нагревание, постепенно вносят As_2O_3 ; полученную жидкость фильтруют и выпаривают досуха в эмалированных чашах; продукт размалывают и просеивают. По другому способу, дающему сразу твердую соль, As_2O_3 смешивают с порошкообразным NaOH и слегка увлажняют водой; реакция проходит постепенно с саморазогреванием всей массы. Продукт более низкого качества получают, замешивая As_2O_3 с водой и содой в густое тесто, которое разделяют на короваи и прогревают в духовой печи. Арсенит натрия применяют для истребления саранчи и полевых грызунов, для лечения чесотки у животных (овец) и для уничтожения сорных трав на жел.-дор. путях; чистый препарат Na_2HAsO_4 находит применение в медицине. Мышьяковистокислый кальций, к-рый получается взаимодействием As_2O_3 с нагретым известковым молоком, применяется как инсекто-фунгисид. Состав продукта довольно изменчив. Метамышьяковистокислый цинк, $\text{Zn}(\text{AsO}_2)_2$, с недавнего времени получил применение в целях консервирующей пропитки дерева, например телеграфных столбов (США); он образуется постепенно из растворов уксуснокислого цинка, содержащих ионы AsO_4^{3-} . Соль практически нерастворима в воде (25 : 1 000 000), благодаря чему не выщелачивается из древесины. **Зелень Шееле**, арсенит меди, получается осаждением из растворов CuSO_4 и арсенита калия при нагревании; состав ее колеблется между формулами пирарсенита $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_7$ и ортоарсенита CuHAsO_4 . В настоящее время почти не изготавливается. **Швейнфуртская зелень**, парижская зелень, двойная уксусно-метамышьяковистокислая соль меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, — порошок зеленого цвета; растворимость в воде 1,9 : 100. Препарат, применяемый в борьбе с вредителями, готовится в настоящее время следующим образом. Установка состоит из двух баков для растворения и одного бака для осаждения, снабженных мешалками и паровыми змеевиками. В 1-м баке растворяют 40 ч. кальцинированной соды в 50 ч. воды при нагревании до 70—80°, затем постепенно вносят 78 ч. As_2O_3 ; полученному раствору арсенита натрия дают отстояться. Во 2-м баке растворяют 93,5 ч. медного купороса в 250 ч. воды при нагревании до 100°. В отдельном сосуде готовится раствор уксусной кислоты (91,5 ч. кислоты крепостью 6° Вё разбавляют 2—3-кратным количеством воды), к-рый должен иметь t° 20—22°. В бак для осаждения сливают сначала отстоявшийся раствор арсенита Na из 1-го бака, доводя его темп-ру

до 90° и вливают горячий раствор CuSO_4 из 2-го бака; размешивают, дают отстояться осадку арсенита меди и, не прекращая нагревания, вливают уксусную кислоту. Время от времени жидкость перемешивают, пока не прекратится выделение CO_2 , на что требуется 1—2 часа. Осадок промывают декантацией, сливая промывные воды и добавляя горячей воды, а затем отфильтровывают и центрифугируют; полученную пасту режут на куски, сушат при t° 35° и размалывают. Швейнфуртская зелень применяется в больших количествах как инсекто-фунгисид; о применении ее в качестве краски см. *Мышьяковые краски*.

Мышьяковый ангидрид, пятиокись мышьяка, As_2O_5 , — твердая масса белого цвета, уд. в. 4,09; растворяется в воде в отношении 245 : 100 (при 12°), переходя в мышьяковую кислоту; плавится при t° красного каления; при более сильном нагревании разлагается на $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$. Самостоятельного применения не имеет.

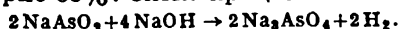
Мышьяковая кислота, ортомышьяковая к-та, H_2AsO_4 , в виде бесцветных иголок получается кристаллизацией из растворов при $t^\circ \geq 100^\circ$. При более низких t° выделяется гидрат состава $\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ — сильно гигроскопич. кристаллы ромбич. системы, с $t^\circ_{\text{пл.}}$ 36°, очень легко растворимые в воде. Растворимость при 10°—376 ч., при 100°—ок. 1 700 ч. в 100 ч. H_2O . При нагревании до 180° H_2AsO_4 переходит в пиромышьяковую к-ту $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$, а при 206° — в аморфную метамышьяковую кислоту HAsO_4 ; последняя при t° красного каления дает As_2O_5 . Мышьяковая к-та, в отличие от мышьяковистой, принадлежит к сильным к-там: она растворяет металлич. цинк и железо при обыкновенной t° . В химич. практике ею пользуются почти исключительно в виде конц. водных растворов. Свободная H_2AsO_4 применяется иногда в органич. синтезе как окислитель и служит для получения нек-рых органич. препаратов мышьяка. Соли мышьяковой кислоты — **арсенаты** — весьма устойчивы, даже при очень высоких t° , и отличаются разнообразием состава; они, равно как и самая кислота, значительно менее ядовиты (для высших организмов), чем As_2O_3 и арсениты. Получение мышьяковой кислоты и арсенатов, осуществляемое ныне в крупном промышленном масштабе, сводится в основном к реакции окисления $\text{As}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_5$ или в более общей формулировке к превращению $\text{As}^{\text{III}} \rightarrow \text{As}^{\text{V}}$.

Техническое получение H_2AsO_4 из белого мышьяка может быть изображено следующим общим ур-нем:



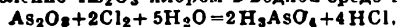
Этот процесс выполняется различными методами с применением химич. окислителей, катализаторов или электрич. тока. 1) Окисление As_2O_3 азотной к-той до настоящего времени самый употребительный способ получения H_2AsO_4 . На германских заводах для этой цели применяются керамиковые баллоны емкостью по 300 л с тремя тубусами; средний (широкий) тубус служит для введения As_2O_3 , два боковых — для ввода кислоты и отвода газов. Баллоны соединены в батарею и погружены в водяную баню.

нагреваемую в начале реакции до 65—70°, а под конец несколько выше. На 5 вес. ч. As_2O_3 берут 6 ч. HNO_3 уд. веса 1,35—1,40; время от времени в баллоны продувают воздух. Образующиеся окислы азота проходят сперва через несколько пустых баллонов, служащих брызго- и непоулавливателями, затем направляются в конденсационную установку для рекуперации HNO_3 . По окончании реакции жидкость перепускают в кислотопорные резервуары, где проверяют и исправляют (добавкой HNO_3 или As_2O_3) ее состав и—в случае работы на арсенат—нейтрализуют соответствующим основанием; если же работают на свободную к-ту, то жидкость сливают прямо в выпарительные соуды. Выпаривание ведется на песчаной бане до концентрации 75°Вé или досуха. Растворением продукта в малом количестве воды и повторным выпариванием из него удаляются остатки HNO_3 . В новейших америк. установках окисление ведется в реакционных котлах большой емкости, изготовляемых из сплава Fe-Si и снабженных паровой рубашкой и мешалкой. В котел загружается As_2O_3 , затем вводится азотная к-та, разбавленная до нужной концентрации. Отходящие пары проходят через обратный холодильник, затем направляются в башенный рекуператор HNO_3 . Скорость окисления As_2O_3 азотной к-той сильно варьирует в зависимости от содержания различных примесей в исходных материалах; напр. следы соединений ртути резко замедляют окисление, в присутствии же ванадата аммония оно протекает значительно быстрее. Последним веществом нередко пользуются как катализатором для данной реакции. 2) Электролитич. окисление арсенита натрия в арсенат, в первоначальной форме (с платиновым анодом) не привившаяся на практике, впоследствии было снова применено в США (1924 г.). По новому способу Ллойда и Кеннеди, электролизу подвергают щелочной раствор арсенита (на 1 ч. As_2O_3 берут 1,25 ч. $NaOH$ в виде 10%-ного раствора) в ванне с железными электродами при рабочем напряжении 3 В и плотности тока на аноде около 3 А/дм². Выход по току примерно 85%. Схема процесса:

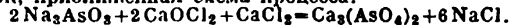


В результате вторичных реакций выделяются также As (~1%) и кислород. Окисленный электролит после фильтрования переводят обычно в арсенат кальция, с регенерацией $NaOH$ (см. ниже).

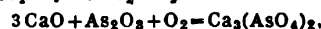
3) Окисление As_2O_3 хлоратами Na или K по ур-ю $3As_2O_3 + 2KClO_3 + 9H_2O = 6H_2AsO_4 + 2KCl$ в присутствии катализатора, напр. OsO_4 , протекает с максимальной скоростью (реакция заканчивается в течение нескольких мин.). На 100 ч. As_2O_3 берут 50 ч. $KClO_3$ и 50—100 ч. воды, прибавляя около 0,005 ч. катализатора. Способ этот практиковался, но он был мало рентабелен вследствие дороговизны осмиевых препаратов. Однако, согласно позднейшему предложению Ф. Ульмана [1], окисление As_2O_3 хлоратом натрия ($NaClO_3$) может быть легко проведено в присутствии столь малоценных катализаторов, как соляная кислота, а также соли меди и ванадия; катализатор прибавляют к суспензии As_2O_3 в растворенном $NaClO_3$ при $t_{кип.}$ раствора. 4) Предлагающиеся [2] способы окисления As_2O_3 смесью кислорода с окислами азота или с парами HNO_3 под давлением (в автоклаве при ~20 атм и t° 70—90°), в присутствии катализаторов (окислов Fe, Co, Mn, Cr, Mo, V или As°), повидимому не получили промышленного применения. 5) Окисление As_2O_3 хлором в водной среде по ур-ю



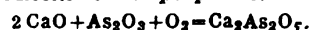
с последующей отгонкой HCl , в настоящее время уже не применяется. 6) Окисление арсенита натрия хлорной известью, по предложению М. и П. Дворниковых, дает непосредственно арсенат кальция, выпадающий в осадок; приближенная схема процесса:



7) Каталитическое окисление As_2O_3 кислородом воздуха в качестве промышленного метода еще не получило удовлетворительного разрешения. Пригодными для этой цели катализаторами оказались вещества типа пермутитов, представляющие собой силикаты хрома, ванадия, вольфрама или бора с распределенной в них окисью другого металла (Ca, Mn, Ni, Co, Pb, Ce, Pt, Os). Окисление может быть достигнуто фильтрованием As_2O_3 , растворенного в воде или в разбавленной HCl , через слой такого катализатора при темп-ре 30—40° и встречной продувке теплого воздуха. Выполнение этого метода наталкивается на серьезные технические затруднения. 8) Новый метод, предложенный в СССР Э. Бричке и находящийся еще в стадии проработки, состоит в окислении As_2O_3 воздухом (без катализатора) в присутствии оснований, причем получают непосредственно арсенаты двувалентных металлов. Для этой цели As_2O_3 возгоняется в струе горячего воздуха и пропускается через слой накаливаемой окиси кальция, свинца или магния. При t° 700—800° образуется ортоарсенат:



а при более высокой t° —пироарсенат:

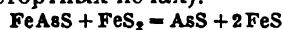


Аналогичный метод окисления (прокаливание As_2O_3 в смеси с окисями щелочноземельных металлов в атмосфере газа, содержащего свободный O_2) был предложен также во Франции.

Соли мышьяковой кислоты. Арсенаты натрия: однометаллический $NaH_2AsO_4 \cdot 4H_2O$ — диморфные кристаллы, уд. в. 2,32; двуметаллический $Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$ — моноклинные кристаллы, уд. в. 1,72, $t_{пл.}$ 28°; трехметаллический $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ — белый порошок, уд. в. 1,76 (безводная соль имеет уд. в. 2,84). Технический мышьяковокислый натрий представляет собою б. или м. обезвоженный двунатриевый арсенат Na_2HAsO_4 с содержанием 58—63% As_2O_3 ; его растворимость при 0° равна 7,3 : 100, в горячей воде соль растворяется очень легко. Арсенат натрия получают следующими способами: 1) нейтрализацией H_2AsO_4 содой, 2) сплавлением As_2O_3 с натриевой селитрой и 3) щелочной плавкой мышьяксодержащих руд с Na_2CO_3 или $NaOH$ при хорошем доступе воздуха, с последующим выщелачиванием водой, и 4) электролизом арсенита натрия (см. выше). Обычно его готовят, приливая конц. раствор соды к раствору H_2AsO_4 ; полученный раствор арсената выпаривают в открытых чашах или в вакууме до крепости 40° Вé, затем досуха в пламенных печах, причем удаляется и кристаллизационная вода; твердый продукт подвергают размолу и просеиванию. В США производится в широких размерах переработка скородита $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ (природного арсената железа) на арсенат натрия, по способу Ф. Камерона, — обменным разложением тонко измельченной руды с едким натром при нагревании, после чего раствор арсената, отфильтрованный от гидроокиси железа, переводят непосредственно в кальциевую соль (см. ниже) с регенерацией $NaOH$. Технич. арсенат натрия применяется гл. обр. как инсектисид для борьбы с саранчой и другими вредителями растений. Мышьяковокислый кальций — важнейший из всех мышьяковых инсектисидов по размерам производства и потребления. Технич. препарат — белый тонкий порошок, очень мало растворимый в воде; различные образцы его

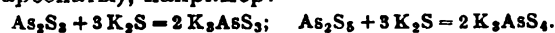
имеют растворимость 0,25—2,75 ч. на 100 ч. H_2O и содержат 40—58% (иногда до 63%) As_2O_3 . В состав его входят гл. обр. средний и основной арсенаты: $Ca_3(AsO_4)_2$ (с 57,8% As_2O_3) и $Ca_2(AsO_4)_2 \cdot CaO$ (с 50,7% As_2O_3); более ценной является последняя соль, обладающая наименьшей растворимостью. Основной арсенат получают горячим осаждением из раствора Na_2AsO_4 известковым молоком 20%-ной концентрации, при перемешивании и нагревании паром; осадок отделяют на фильтр-прессе, промывают водой и сушат во вращающихся сушильных барабанах в токе нагретого воздуха. Осаждение из растворов Na_2AsO_4 и $CaCl_2$ дает продукт с преобладанием средней соли. См. также *Кальция соединения*. Мышьяковокислый свинец, являющийся важным инсектицидом, представляет собою кислый (двуметаллический) арсенат $PbHAsO_4$ (с 33% As_2O_3). Технический препарат может содержать также средний арсенат $Pb_3(AsO_4)_2$ (с 25,5% As_2O_3) и основную соль состава $Pb_4(PbOH)(AsO_4)_3 \cdot H_2O$; растворимость препарата в воде равна 0,2—0,7 ч. на 100 ч. H_2O . Арсенат свинца получают осаждением раствора Na_2HAsO_4 раствором уксуснокисл. или азотнокислого свинца при нагревании либо растворяя свинцовый глет в разбавленной эквимолекулярной смеси уксусной и азотной к-т и смешивая с раствором мышьяковой кислоты. Продукт выпадает в продажу в сухом виде (тонко молотый) или в виде пасты с добавкой основной уксусносвинцовой соли и коллоидов (клея, альбумина, казеина).

Сульфиды мышьяка. Обыкновенный сернистый мышьяк, трехсернистый мышьяк As_2S_3 образуется в виде желтого аморфного осадка при действии H_2S на подкисленные растворы арсенитов или As_2O_3 ; в природной форме (аурипигмент) он имеет неяснокристаллическое сложение и уд. вес $D_4^{20} = 3,43$, искусственно полученный As_2S_3 — уд. веса 2,76; $t_{пл.} 310^\circ$, $t_{кип.} 707^\circ$. As_2S_3 нерастворим в воде и к-тах, растворяется в сернистых и едких щелочах, в аммиаке и углекислотной соли. Т. н. желтое мышьяковое стекло получают в технике возгонкой смеси As_2O_3 с 3—4% серы; оно представляет хрупкую полупрозрачную массу и состоит гл. обр. из As_2O_3 с примесью As_2S_3 . Некоторое количество As_2S_3 получается как побочный продукт при очистке серной и соляной кислот с помощью сероводорода. Реальгар, или сандрак, AsS (или As_4S_4), красного цвета, кристаллизуется в моноклинной системе; часто встречается в природных образованиях. Уд. вес 3,55; $t_{пл.} 320^\circ$, $t_{кип.} 565^\circ$; нерастворим в воде, растворяется в едких и сернистых щелочах и щелочных карбонатах. Искусственно AsS получают возгонкой смеси арсениопирита с пиритом (в муфельных или ретортных печах):



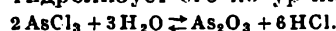
либо сплавлением As_2O_3 с серой. В обоих случаях получается т. н. красное мышьяковое стекло — рубиново-красная просвечивающая кристаллич. масса с уд. весом 2,3—3,3; в случае надобности продукт «рафинируют» путем сплавления в закрытых котлах, исправляя его состав добавлением соответствующего количества серы, и затем раз-

малывают в порошок. Сульфиды AsS и As_2S_3 , как природного, так и искусственного происхождения применяются в кожевенной промышленности в качестве депиляториев (т. е. средств для удаления волоса с кож), а также в декоративной и военной пиротехнике (фейерверки, горючие составы, сигнальные дым). Природный реальгар и аурипигмент — ценные мышьяковые руды (см.). Пятисернистый мышьяк, As_2S_5 , образуется при действии H_2S на подкисленные растворы арсенатов; бледножелтый легкоплавкий порошок, при 500° диссоциирующий на $As_2S_3 + S_2$; технич. значения не имеет. Известен также сульфид состава As_4S_3 . Растворением сульфидов мышьяка в сернистых щелочах получают тиоарсениты (сульфоарсениты), а также тиоарсенаты (сульфоарсенаты), например:

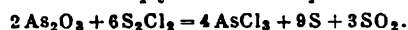


Эти соли применяются в ограниченных размерах как инсектициды.

Галогидные соединения мышьяка известны для всех галогенов. Технич. значение имеет хлористый мышьяк (треххлористый), $AsCl_3$, —тяжелая маслообразная жидкость, дымящая на воздухе; уд. в. $D_4^{20} = 2,163$; $t_{кип.} 130,2^\circ$; $t_{пл.} = -18^\circ$. Растворяется в конц. HCl , а также в спирте, эфире, $CHCl_3$ и других органич. растворителях. В химич. отношении $AsCl_3$ является хлорангидридом мышьяковистой к-ты $As(OH)_3$; вода легко гидролизует его по ур-ию:



Реакция эта обратима и м. б. использована для получения $AsCl_3$, для чего As_2O_3 растворяют в конц. соляной кислоте и затем прибавляют конц. серной кислоты; $AsCl_3$ выделяется при этом в маслянистом нижнем слое. В технич. размерах эту реакцию чаще проводят, нагревая в оловянном сосуде смесь белого мышьяка, поваренной соли и купоросного масла и отгоняя образующийся $AsCl_3$. Другой применявшийся способ получения $AsCl_3$ — обработка As_2O_3 хлористой серой (S_2Cl_2), производимая в закрытом котле с мешалкой и наружным обогревом:



$AsCl_3$ — весьма ядовит; пары его в концентрациях от 0,1 мг/л сильно раздражают слизистые оболочки носа и верхних дыхательных путей; в жидком виде он действует на кожу, вызывая некроз тканей и трудно за-

Свойства галогидных М. с.

Химич. Ф-ла	Агрегат. состояние	Уд. в.	$t_{пл.}$	$t_{кип.}$	Отношение к воде
AsF_3	Жидк.*1	$D_4^{20} 2,67$	$-38,5^\circ$	63°	Разл.
$AsCl_3$	Жидк.*1	$D_4^{20} 2,20$	-18°	130°	Разл.
$AsBr_3$	Крист.*1	$D_4^{20} 3,54$	33°	221°	Разл.
AsI_3	Крист.*1	$D_4^{20} 4,4$	146°	$\sim 400^\circ$	Раств.*4
As_2S_3	Крист.*3				Разл.
$(As_2S_4)_3$	Газ.*1		-80°	-53°	Раств.
AsF_5	Жидк.*1		$\sim -40^\circ$		Быст. раз.
$AsCl_5$	Крист.*2	$D_4^{20} 3,93$	76°		Разл.

*1 Бесцветный. *2 Красный. *3 Темнокрасный. *4 При кипячении разлагается.

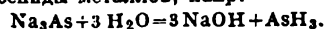
живающие язвы. $AsCl_3$ имеет применение в военно-химич. деле, где он входит в состав различных боевых смесей, напр. с фосгеном,

с синильной к-той и т. п.; кроме этого он может служить исходным материалом для получения ряда As-содержащих боевых веществ—адаменита, люизита и др. (см. *Боевые отравляющие вещества*).

Свойства всех известных галонидных соединений мышьяка сопоставлены в приведенной выше таблице.

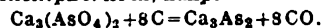
Известны также хлорокиси мышьяка, напр. AsOCl и $\text{As}_2\text{O}_4\text{Cl}$ (или $\text{As}_2\text{O}_3 \cdot \text{AsOCl}$), — непрочные соединения, разлагающиеся при действии избытка воды.

Мышьяковистый водород, AsH_3 , нормальный гидрид мышьяка—бесцветный газ, в совершенно чистом состоянии не имеющий запаха (запах неочищенного AsH_3 чесночный). Удельный вес $D = 3,5$ (жидк.); уд. вес $d = 2,7$ (газообразный AsH_3 : воздух); $t_{\text{кип.}} = -54,8^\circ$; $t_{\text{пл.}} = -113,5^\circ$. AsH_3 мало растворим в воде (20 : 100 по объему), хорошо растворится в терпенах. Образуется при восстановлении всех М. с. водородом *in statu nascendi* и при действии воды или кислот на арсениды металлов, напр.



Поэтому AsH_3 является обычной примесью в технич. водороде, получаемом действием металлов на к-ты (очистка газов от AsH_3 м. б. достигнута пропусканием их через промыватель с раствором CuSO_4). В химич. отношении AsH_3 крайне непрочен; он легко разлагается при нагревании или соприкосновении с телами, обладающими большой уд. поверхностью; будучи соединением эндотермическим, он способен взрываться от детонации. Является сильным восстановителем; горит голубоватым пламенем, образуя дым As_2O_3 . Ядовитость AsH_3 чрезвычайно высока; при вдыхании он вызывает быстрый гемолиз эритроцитов, а затем жировое перерождение печени и воспаление почек. Как промышленная вредность AsH_3 опасен в концентрациях от 0,01% (0,04 мг/л); острые отравления в большинстве смертельны; хронич. отравления возможны при содержании свыше 0,0003% AsH_3 в воздухе рабочих помещений. Внешние признаки отравления и перечисление вредных производств—см. Спр. ТЭ, т. IV, стр. 85. Кроме AsH_3 доказано существование гидридов As_2H_2 и $(\text{AsH})_2$.

Арсениды, или мышьяковистые металлы, соединения As^{III} с металлами. Они могут быть получены следующими путями: 1) непосредственным сплавлением металлов с мышьяком; 2) действием AsH_3 на водные растворы солей тяжелых металлов (Cu , Ag , Hg); 3) растворением металлов (I и II групп периодической системы) в жидком аммиаке и пропусканием AsH_3 в полученный раствор (образующиеся осадки арсенидов обыкновенно содержат непрочный связанный NH_3 и AsH_3 , удаляемые путем нагревания в вакууме); 4) восстановлением арсенатов и арсенидов углем при t° электр. печи, напр.



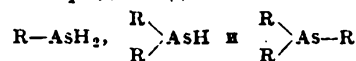
Все арсениды способны гидролизоваться с образованием AsH_3 ; арсениды щелочных металлов (Na_3As , K_3As) легко разлагаются уже водой; арсениды щелочноземельных металлов (Ca_3As_2) водой разлагаются медленно, но легко—разбавленными кислотами; арсениды остальных металлов (Hg_3As_2 , SnAs_2)—только кислотами. Арсениды металлов VIII группы периодической системы наиболее устойчивы и встречаются в природе, образуя ряд минералов: *леллингит*, FeAs_2 , *арсеницит*, FeAsS (или $\text{FeAs}_2 \cdot \text{FeS}_2$), *шмальтеин*, CoAs_2 , *никелин*, NiAs , *хлорантит*, NiAs_2 , *герсдорфит*, NiAsS (или $\text{NiAs}_2 \cdot \text{NiS}_2$) и др.; некие из них используются как руды.

Органические М. с.

Органические М. с. содержат атомы As^{III} или As^{V} , связанные с углеводородными радикалами. Одновременно с этим часть сродства (валентностей) As м. б. насыщена водородом, кислородом, серой, галогеном, углеродом, циангруппой и т. п. По строению радикалов или цепей различают жирные, ароматические и гетероциклические М. с. По характеру связей их делят на первичные (где As связан с углеродом радикала только одной валентностью), вторичные (где As связан с двумя радикалами), третичные и четвертичные, или арсониевые, соединения.

Производные As^{V} применяются гл. обр. в медицине, производные As^{III} —преимущественно в военно-химич. деле. В связи с исследованиями, ведущимися в этих двух областях, было синтезировано и изучено весьма большое число органич. М. с.

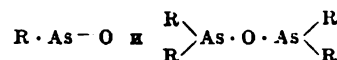
Соединения трехвалентного As. Арсенины, образующие ряды вида



и являющиеся ближайшими производными AsH_3 , технич. значения не имеют. К диарсенинам (вторичным) относятся *какодил* (правильнее, *дикакодил*), $(\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2$, жидкость с $t_{\text{кип.}} 170^\circ$, $t_{\text{пл.}} -6^\circ$, воспламеняющаяся в соприкосновении с воздухом, трудно растворимая в воде, легко—в спирте и эфире. Содержится в количестве 50—56% в составе жидкости Каде—продукта сухой перегонки As_2O_3 с уксуснокислым калием. За радикалом $(\text{CH}_3)_2\text{As}$, входящим в это соединение, сохраняется название *какодила*, а все производные As, содержащие этот радикал, называются *какодиловыми соединениями*. Ближе к последним стоят арсеносоединения вида $\text{R} \cdot \text{As} = \text{As} \cdot \text{R}$, некие представители к-рых находят применение в медицине.

Галонидные арсенины м. б. рассматриваемы как органич. производные AsCl_3 . К ним принадлежит напр. *хлористый какодил*, $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$,—жидкость с $t_{\text{кип.}} 106^\circ$, уд. в. 1,50, нерастворимал в воде и эфире; он получается проще всего действием конц. HCl в присутствии HgCl_2 на жидкость Каде; при действии металлов, напр. цинка, образует *какодил*. Соответствующие первичные *хлорарсенины* вида $\text{R} \cdot \text{AsCl}_2$ и ароматич. вторичные, напр. $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$, применялись как боевые отравляющие вещества (см. *Арсенины боевые*).

Окиси арсенинов для трехвалентного As представлены типами



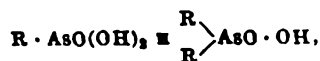
Метиларсеноксид, или окись метиларсина, $\text{CH}_3 \cdot \text{As} - \text{O}$ (кристаллы, $t_{\text{пл.}} 95^\circ$), и этиларсеноксид, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{As} - \text{O}$ (жидкость, $t_{\text{кип.}} 158^\circ$ при 10 мм, уд. вес 1,80), получаются при действии щелочей на соответствующие первичные *хлорарсенины*. Фениларсеноксид, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{As} - \text{O}$ ($t_{\text{пл.}} 130^\circ$), является промежуточным продуктом в техн. синтезе дифенилхлорарсина. Окись *какодила*, $(\text{CH}_3)_2\text{As} \cdot \text{O} \cdot \text{As}(\text{CH}_3)_2$, зловонная жидкость, с уд. весом 1,48, $t_{\text{кип.}} 150^\circ$, $t_{\text{пл.}} -25^\circ$, очень мало растворимая в воде, растворяющаяся в спирте и эфире. Содержится в жидкости Каде в количестве около 40%; служит для получения *какодилогой к-ты* (см. ниже).

Алкил- и арилмышьяковистые кислоты—первичные, $\text{R} \cdot \text{As}(\text{OH})_2$, и вторичные, $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{As} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R} \end{array}$,—известны только в фор-

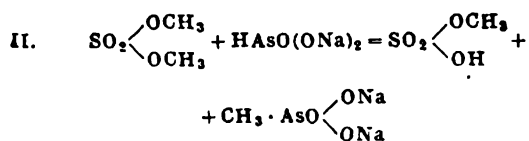
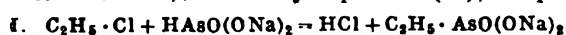
ме солей, к-рые служат промежуточными продуктами при получении некоторых производных As^{III} . Гетероциклические соединения As^{III} довольно многочисленны. Из числа их в технич. размерах вы-

рабатывается 10-хлор-9, 10-дигидрофенарс-азин, или ада м с и т, $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{AsCl} \end{smallmatrix} C_6H_4$, получаемый сплавлением дифениламина с $AsCl_3$, или, лучше, хлористоводородной соли дифениламина с As_2O_3 ; кристаллич. вещество зеленого цвета, $t_{пл.} 195^\circ$, $t_{кип.} \sim 410^\circ$. Применяется как боевое отравляющее вещество и как инсекто-фунгисид для окуливания древесных насаждений; предложен также (в виде раствора в тяжелых маслах) для предохранительной пропитки дерева.

Соединения пятивалентного As. Алкил- и арилмышьяковые кислоты, или арсиновые кислоты,



в виде солей имеют применение в медицине, а также служат для получения других М. с. Метилмышьяковая к-та, $CH_3 \cdot AsO(OH)_2$, — кристаллич. вещество с $t_{пл.} 161^\circ$; ее натриевая соль $CH_3 \cdot AsO(ONa)_2 \cdot 6H_2O$, т. наз. а р р е н а л, является фармацевтич. препаратом. Этилмышьяковая кислота, $C_2H_5 \cdot AsO(OH)_2$, имеет $t_{пл.} 99^\circ$; препарат м о н а р с о н — двунатриевая соль этой к-ты. Общим методом технич. получения арсиновых к-т жирного ряда является реакция Г. Мейера—взаимодействие щелочных солей мышьяковистой к-ты с галоидными алкилами (в автоклаве под давлением или в водно-спиртовой среде) в присутствии свободной щелочи (I) либо алкилирование тех же солей диалкилсульфатами (II), напр.:



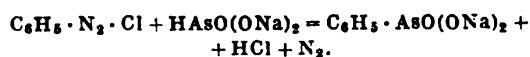
Какодиловая кислота, диметилмышьяковая кислота, $(CH_3)_2AsO \cdot OH$, — кристаллич. кристаллы с $t_{пл.} 200^\circ$, без запаха; растворяется в воде и спирте, нерастворима в эфире; чрезвычайно устойчива по отношению к окислителям. Получается окислением других какодиловых соединений, например действием HgO на жидкость Каде либо с помощью реакции Мейера из солей метилмышьяковистой кислоты. Соли какодиловой кислоты, главным образом натриевая, применяются в медицине.

В ароматическом ряду фенилмышьяковая кислота, $C_6H_5 \cdot AsO(OH)_2$, и дифенилмышьяковая кислота, $(C_6H_5)_2AsO \cdot OH$, служат промежуточными продуктами при получении дифенилхлорарсина $(C_6H_5)_2AsCl$ для военно-химических целей. Арсениловая кислота, n -аминофенилмышьяковая кислота, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)_2 \cdot (2H_2O)$, — кристаллы с $t_{пл.} > 200^\circ$; нерастворима в воде, мало растворима в спирте и эфире. Для ее технич. получения смесь конц. мышьяковой к-ты с избытком анилина (1,5–4,5 молей анилина на 1 моль H_2AsO_3) нагревают несколько часов—сначала при $160–170^\circ$, затем при $180–190^\circ$; избыточный анилин отгоняют с паром и кри-

сталлизуют арсениловую кислоту. Ее одно-металлическая натриевая соль—а т о к с и л



Продукт содержит примесь соответствующего *o*-изомера и диаминодифенилмышьяковой кислоты $(NH_2 \cdot C_6H_4)_2AsO \cdot OH$; натриевая соль последней удаляется путем извлечения технич. препарата небольшими порциями спирта. Аналогичным путем м. б. получены алкил-, аминонитро-, окси- и алкилокси-замещенные арсиновые кислоты (с заместителями в ароматич. ядре). Другой удобный общий метод для получения ароматич. арсиновых к-т—т. наз. реакция Барта: взаимодействие диазосоединений с арсенитом щелочного металла, причем диазогруппа замещается остатком $-AsO(OMe)_2$, напр.:



Восстанавливая эти продукты гидросульфитом или другим восстановителем, получают арсеносоединения (производные As^{III}), например арсенобензол (см.) и его дериваты типа сальварсана (см. Мышьяковые препараты). В реакцию Барта м. б. введена также любая арил-мышьяковистая кислота $Ar \cdot As(OMe)_2$: в результате получают продукты с двумя ароматич. ядрами при мышьяке (Ar здесь обозначает ароматич. радикал, к-рый может содержать различные заместители).

Аналитическое определение As в М. с. Качественные реакции. А. Общие: 1) при прокаливании сухого вещества в трубке с углем или со смесью $Na_2CO_3 + NaCN$ на холодных частях трубки получается зеркало металлического As; 2) при восстановлении пробы водородом *in statu nascenti* образуется AsH_3 , открываемый по окрашиванию водородного пламени или по выделению зеркала As в случае прохождения газа через накалившую зону (реакция Марша); 3) испытуемый раствор подщелачивают $NaOH$ и восстанавливают прибавлением алюминия; выделяющийся при этом AsH_3 открывают бумажкой, смоченной раствором $HgCl_2$ (пожелтение); 4) при действии $SnCl_2$ в концентр. солянокислом растворе получается побурение или почернение. Б. Реакция на арсенаты: 1) $AgNO_3$ в нейтральном растворе дает осадок Ag_3AsO_4 , красноватого цвета, растворимый в HNO_3 и в NH_4OH ; 2) раствор метаванадата аммония, восстановленный и смешанный с арсенатом при добавлении раствора стрихнина в H_2SO_4 дает красное окрашивание. В. Реакция на арсениты: 1) с молибдатом аммония и $SnCl_2$ в подкисленном растворе—голубое окрашивание, извлекаемое эфиром (реакция Денинге); 2) с диазотированным хлористоводородным анилином при t° ниже 0° —красное окрашивание, постепенно переходящее в желтое; 3) с 8-оксихинолином—желтый осадок, растворяющийся в спирте; раствор при добавлении $FeCl_3$ делается зеленым; 4) с раствором $AgNO_3$ —бледножелтый осадок Ag_3AsO_3 .

Количественное определение п. с. 1) Весовым путем As может быть определен в виде аммоний-магний-арсената $NH_4MgAsO_4 \cdot 6H_2O$ или пироарсената магния $Mg_2As_2O_7$ или в форме сульфида As_2S_3 . 2) Объемное определение As основано на окислении $As^{III} \rightarrow As^V$ иодом или гипохлоритом, например: а) кипятят навеску с $NaOH$ до растворения, восстанавливают действием H_2 , оттитровывают избыток иода гипосульфитом, после чего титруют As^{III} иодом в присутствии $NaHCO_3$; б) титруют As^{III} свежеприготовленным щелочным раствором $NaOCl$ при $40–50^\circ$, с метиленовым синим в качестве индикатора (титр $NaOCl$ устанавливают иодометрически); в) из кипящего кислого раствора вещества осаждают гипофосфитом свободный As, окисляют его иодом в As_2O_3 и титруют As^{III} иодом в присутствии $NaHCO_3$ и крахмала; г) менее точный, но скорый метод заключается в том, что навеску растворяют HCl при нагревании, сильно разбавляют водой, прибавляют $(NH_4)_2CO_3$ до растворения осадка и титруют иодом (10^{-1} N) до перехода голубой окраски в зеленую.

Лит.: 1) Ам. П. 1699823; 2) Ан. П. 255522; Ам. П. 1650860.—Неорганические М.с.: Константинов С. В., Материалы комиссии по изучению естеств. производств. сил России, П., 1917, вып. 15; Ган Н. Ю., Мышьяк, «Источники минер. сырья для химической промышленности», Л., 1928, т. 2, стр. 134; Маркова Н. К. и Чупилин И. И., «Годовой обзор минеральн. ресурсов СССР за 1926/27», Л., 1928, стр. 631; Waeser B., «Metallbörse», Berlin, 1923, В. 13, р. 1785, 1883; Frydender J. H., «Revue des produits chimiques», Paris, 1925, t. 28, p. 109; Roberts F., Arsenic, «Mineral Industry during 1929», N. Y., 1930; Ullm. Enz., 2 Aufl., B. 1, p. 582; Wöbling H., Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons u. Zinns u. ihre Trennung von d. anderen Elementen, Die chemische Analyse, hrsg. v. B. Margoschies, B. 17/18, Stg., 1914.—Органические М.с.: Шпигель Л., Фабричные способы производства фенилмышьяковых соединений, «Хим. Пром.», Берлин, 1926, стр. 110; Berthelm A., Handbuch d. organischen Arsenverbindungen, Chemie in Einzeldarstellungen, hrsg. v. J. Schmidt, B. 4, Stg., 1913; Schmidt H., Die aromatis. Arsenverbindungen, B., 1912; Morgan G. T., Organic Compounds of Arsenic and Antimony, L., 1918; Raiziss G. W. a. Gavron J. L., Organic Arsenical Compounds, N. Y., 1923. В. Янковский.

МЫШЬЯКОВЫЕ КРАСКИ дают шкалу различных цветов и обладают большой яркостью тона; распространение их в настоящее время крайне ограничено вследствие ядовитости.

К желтым М. к. относятся следующие. Мышьяковая желтая получается сплавлением и возгонкой белого мышьяка (мышьяковистого ангидрида) с серой; желтый плав («желтое мышьяковое стекло») измельчают в тонкий порошок. Королевская желтая получается измельчением аурипигмента (As_2S_3). Мышьяковосвинцовая желтая получается сплавлением 100 ч. белого мышьяка с 75 ч. глета; смесь размалывают и отмучивают.

К зеленым М. к. относятся следующие. Брауншвейгская зелень готовится из 100 ч. медного купороса, растворенного в воде, $\frac{1}{4}$ ч. мышьяковистого ангидрида и 10 ч. кальцированного поташа; к смеси прибавляют известкового молока; осадок промывают, сушат и прессуют в таблетки. Как масляная краска брауншвейгская зеленая обладает красивым тоном, но темнеет от сероводорода. Искусственная горная вырабатывается так же, как брауншвейгская зеленая, но мышьяковистого ангидрида берется большее количество ($2\frac{1}{2}$ ч. на 100 ч. медн. купороса). Швейнфуртская зелень состава $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3 Cu(AsO_2)_2$ вырабатывается из мышьяковистого ангидрида, солей меди, а также уксусной кислоты (см. Мышьяка соединения неорганические); в продаже ее обыкновенно смешивают с желтой хромовой и сернокислым свинцом. Краска эта прочна, но мало укрывиста; для покраски по извести непригодна, т. к. разлагается от щелочей. С примесью гипса она выпускается также под названием шведской зелени. Зелень Шееле, более или менее чистая желтая медная соль мышьяковистой к-ты, $CuHAsO_3$, получается смешиванием 32 ч. поташа, 11 ч. мышьяковистого ангидрида и горячего раствора 32 ч. медного купороса. Лучший сорт зелени Шееле получается из 100 ч. медного купороса, 90 ч. разведенного поташа и 66 ч. As_2O_3 . При фабричном производстве зелени Шееле требуются чаны вместимостью 2 500—3 000 л; в одном чане растворяют 75 кг медного купороса в 500 л воды, в другом—смесь из

16 кг белого мышьяка и 17 кг поташа, после чего обе жидкости сливают вместе; осадок сушат при $t^\circ 60-70^\circ$. Зелень Шееле обладает большой кроющей силой и применяется иногда как масляная краска. Персидская зелень—механич. смесь брауншвейгской зелени с хромовой желтой. В настоящее время большинство перечисленных М. к. почти исчезло с рынка и заменено безвредными красками соответствующих тонов. О применении М. к. в качестве инсектицидов см. Мышьяка соединения.

При производстве М. к. необходимо соблюдать общие правила профессиональной гигиены, принятые при работах с мышьяком или его соединениями (по постановлению НКТ СССР 19/XI 1924 г.); см. Мышьяка соединения. С. Михайлов.

Лит.: см. Краски минеральные.

МЫШЬЯКОВЫЕ ПРЕПАРАТЫ фармацевтические имеют большое значение в медицине, что обуславливается способностью соединений мышьяка стимулировать работу кровотоков органов. Мышьяк, принятый в малых дозах, понижает азотистый обмен и увеличивает усвоение азота и фосфора; поэтому препараты мышьяка применяют при лечении малокровия и для укрепления организма после болезни. За последнее время особенно большое значение приобрели органич. препараты мышьяка, дающие химикотерапевтич. эффект при лечении тяжелых инфекционных болезней (сифилис, возвратный тиф, малярия). Современная наука пока еще не дала ответа на механизм химикотерапевтич. действия М. п. Одни считают, что при этом происходит специфич. отравление болезнетворных микроорганизмов (Эрлих); по мнению других (Кравков), здесь имеется общее благотворное действие на жизнедеятельность тканей, усиливающее их рост и делающее их стойкими по отношению к различным ядам.

Из неорганических препаратов As получили распространение следующие: 1) мышьяковистая к-та, правильнее мышьяковистый ангидрид— As_2O_3 , который применяется как внутреннее—в виде пилюль—и наружное—в виде пасты (зубоврачебная практика); 2) калиевая соль мышьяковистой к-ты K_2HAsO_3 —в виде Фоулера раствора, приготовляемого из 1 ч. мышьяковистого ангидрида, 1 ч. чистого поташа, 3 ч. лавандового спирта и 100 ч. воды; 3) мышьяковокислый натрий Na_2HAsO_4 —в виде 0,5—1%-ного водного раствора часто применяется для подкожного впрыскивания. Из органических препаратов As применяются гл. обр. следующие. 1) Натриевая соль метилмышьяковой кислоты—арренал— $(CH_3)_3AsO(ONa)_2$ готовится метилированием мышьяковистокислого натрия иодистым метилом или диметилсульфатом. Применяется в виде 1%-ного раствора в воде для подкожных впрыскиваний. 2) Натриевая соль какодиловой к-ты— $(CH_3)_2AsO \cdot ONa$, менее ядовитая, чем неорганич. препараты мышьяка; применяется в виде 1%-ного раствора в воде для подкожных впрыскиваний. 3) Атоксил, натриевая соль арсаниловой к-ты— $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsO(OH)(ONa)$, отличается значительно меньшей ядовитостью, чем