

В. К. РИХЛАДЗЕ

М

ЫШЬЯК

AS

В. Г. РЦХИЛАД

МЫШЬЯК



ИЗДАТЕЛЬСТВО „МЕТАЛЛУРГИЯ“

Москва 1969

332/42✓

Мышьяк. Рцхиладзе В. Г., изд-во «Металлургия», 1969, с. 187.

Книга посвящена описанию важнейших минералов мышьяка, физико-химическим свойствам мышьяка и его соединений, области их применения. Дано теоретическое обоснование переработки мышьяковых руд и мышьяксодержащих материалов. Описана практика переработки руд. Изложены проведенные автором исследования теоретического и практического характера нового варианта получения металлического мышьяка диссоциирующим обжигом арсениопирита. Рассматриваются диаграммы состояния металлических соединений мышьяка. Книга содержит основные сведения о процессах производства неорганических и органических соединений мышьяка. Описаны методы очистки мышьяка. Изложены вопросы поведения и удаления мышьяка при производстве некоторых основных металлов. Освещены вопросы техники безопасности и охраны труда при производстве мышьяка и его соединений. Илл. 49. Табл. 32. Библ. 301 назв.

ВВЕДЕНИЕ

Мышьяк As (Arsenicum, от греч. Arsen — сильно действующий) — один из немногих элементов, известных в глубокой древности. Еще Аристотель упоминал об естественных сернистых соединениях мышьяка, получивших позже название реальгара и аурипигмента. Процесс прокаливания сернистого мышьяка упоминается уже Диоскоридом в I в. н. э. В средние века с трехокисью мышьяка европейцы сталкивались при плавке мышьяксодержащих руд. Белый дым, состоящий из трехокиси мышьяка, появляющийся при обжиге мышьяксодержащих руд, получил название рудного дыма. Особенно много интересовались соединениями мышьяка алхимики. Их интерес к сернистым соединениям мышьяка был обусловлен тем, что мышьяк наряду с серой и ртутью считался стихией (элементом), входившей в состав всех металлов. Свойство мышьяка окрашивать медь в белый цвет рассматривалось алхимиками как превращение меди в серебро.

Найденные на территории Грузии археологические памятники, богатые металлическим инвентарем, показывают, что еще в глубокой древности (IV—II тысячелетия до н. э.) медные предметы содержали мышьяк [1]. Благодаря высокой жидкотекучести мышьяковистой меди уже на начальном этапе литейного дела древние мастера могли отливать не только простые заготовки, но и предметы примитивной формы. Содержание мышьяка в древних медных предметах (2—6%) обусловлено тем, что мышьяк может присутствовать в самородной меди, а также в медных рудах, тем более, что недра Грузии богаты мышьяковистыми и медно-мышьяковистыми комплексными рудами. Бронзовые изделия Грузии среднего периода по сравнению с изделиями раннего периода уже отличаются высоким содержанием мышьяка (достигая почти 1%), и можно предположить, что мышьяк в то время ввели в сплав. Это подтверждается описанием плавки меди и латуни в Грузии XVII—XVIII вв., при-

332142

веденным в рукописи карталинского царя Вахтанга V. По этому описанию для получения сплава «следует взять три золоти́ника меди или латуни, прибавить буру, довести всю смесь до кипения; после кипячения добавить один золоти́ник белого мышьяковистого ангидрида. Состояние кипения поддерживать до полного сгорания мышьяковистого ангидрида, а затем металл слить. Лату́нь становится белее, а медь еще светлее».

Предметы, изготовленные из мышьяковистой бронзы встречаются во многих местах Европы и Азии [2]. Британских островах, в Скандинавии, во Франции, Испании, Португалии, Италии, в Германии, Венгрии, Югославии и на Балканах, в Азии от Анатолии и Сирии до Индии Персии и в Египте. Два кинжала, найденные в Восточной Италии, содержат 7,8 и 8% As. Индийские изделия эпохи ранней бронзы содержат до 3,0—4,0% As, изделия из бронзы Месопотамии — до 0,5%, а египетские бронзовые изделия содержат 4,71% As [3, 4]. Мышьяк содержат и древние предметы, найденные в Азербайджане [5].

Открытие металлического мышьяка относится к XIII в., но способ получения мышьяка сублимацией известен из известным только к концу XVII в. В 1744 г. Шееле были открыты мышьяковая кислота и мышьяк в виде простого вещества. Изучение мышьякорганических соединений ведет свое начало от Каде, получившего в 1800 г. первое органическое соединение мышьяка — жидкое каде — окись какодила (какодос — по-гречески — воинный, скверно пахнущий), структура которой была установлена и выяснена только через 80 лет Бунзен в первой половине XIX в. начала развиваться химия соединений мышьяка жирного ряда, во второй начали исследования мышьяка в ароматическом ряду. Эти исследования привели к созданию новых лечебных средств: атоксила, сальварсана, неосальварсана и др.

Применение препаратов мышьяка как яда для отравления мышей практиковалось также в древней России (русское название «мышьяк» произошло от «мышьяк»).

Мышьяк часто называют металлоидом. Но по характеру производства и применения мышьяка в металлургии его причисляют к металлам. Мышьяк входит в состав младших или малых тяжелых цветных металлов.

ГЛАВА I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЫШЬЯКА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ МЫШЬЯК

Мышьяк — хрупкий металл серо-стального цвета.

Ниже приводятся основные физико-химические свойства металлического мышьяка [6, 7, 8, 9, 10]:

Атомная масса	74,9216
Атомный номер	33
Группа периодической системы	5
Число электронов	+5 +3 —3
Плотность	
Структура тригональная, параметры:	
a	4,135
b	54,79
c	2,50
Взаимодействие между соседними атомами, Å	13,07
Молярный объем, см ³ /г-атом	1,21
Радиус, Å	0,71
Ионизационная энергия, Å	5,73
Плотность, г/см ³ , (25°C)	610
Температура возгонки, °C	818
Температура плавления, °C (при 36 ат)	0,24
Теплоемкость, кал/(г·град) (298°K)	
Теплоемкость в стандартном состоянии c_p , кал/(г·град):	
в стандартном состоянии	4,968
при сублимации, ккал/моль (°C)	5,97
в стандартном состоянии, ккал/(моль·град):	34,39
Теплота плавления, ккал/моль	41,62
Теплота сублимации, ккал/моль	8,4
Свободная энергия, ккал/моль (пар)	50,74
Константа линейного расширения	3,86·10 ⁻⁶
Плотность по Бринеллю, кг/мм ²	147
Электропроводность, м/(ом·мм ²)	2,85

Удельное электросопротивление, $\text{ом}\cdot\text{см}$ (0°C)	$35\cdot 10^{-6}$
Температурный коэффициент электросопротивления в интервале $0-100^\circ\text{C}$	$3,9\cdot 10^{-3}$
Коэффициент сжимаемости при 30°C	$4,5\cdot 10^{-6}$
Нормальный потенциал, в	$+0,239$
Работа выхода электрона, эв	$4,79-5,11$
Межядерное расстояние при комнатной температуре, $\text{\AA}$	2,495
Распространенность в литосфере, % (по массе)	$5\cdot 10^{-4}$
Распространенность в метеоритах, %:	
каменных	$2,0\cdot 10^{-3}$
железных	$3,6\cdot 10^{-2}$
хондритах	$1,8\cdot 10^{-3}$
Распространенность в солнечной системе на каждые 10^6 атомов Si	4

As состоит из одного стабильного изотопа с массовым числом 75. Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 73, 74, 76 и 77 [11].

Мышьяк обладает средней химической активностью. Кристаллическая структура мышьяка показана на рис. 1.

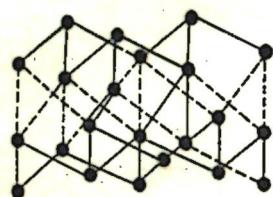


Рис. 1. Кристаллическая структура мышьяка

Видно, что структура состоит из двойных слоев, в которых каждый атом имеет три ближайших соседа. Кристаллическая структура, изображенная на рис. 1, ясно показывает, что она образовалась в результате создания каждым атомом трех нормальных ковалентных связей, т. е. обобщенном одном электроне с каждым из трех ближайших соседей. Можно рассматривать двойные слои атомов мышьяка как огромные молекулы, в которых атомы удерживаются вместе простыми ковалентными связями. Природа сил, связывающих двойные слои друг с другом, еще не совсем понятна. Согласно одной точке зрения, это — силы типа ван-дер-ваальсовых, а по другой — они напоминают силы сцепления в металлах. В кристаллах мышьяка существуют два различных типа сил сцепления.

Имеются четыре модификации мышьяка: α -As — серая (металлическая), β -As — аморфная стеклообразная, γ -As — желто-коричневая неустойчивая, δ -As — коричневая аморфная. Температура превращения $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ $738-750^\circ\text{C}$; $\beta \rightleftharpoons \alpha$ 360°C ; $\beta \rightleftharpoons \gamma$ $270-280^\circ\text{C}$. Изучением различ-

ных модификаций мышьяка занимались многие исследователи [12—16].

Рихтером [17] было получено и доказано существование различных модификаций аморфного мышьяка. На



Рис. 2. Рентгенограммы аморфного (а) и кристаллического (б) мышьяка

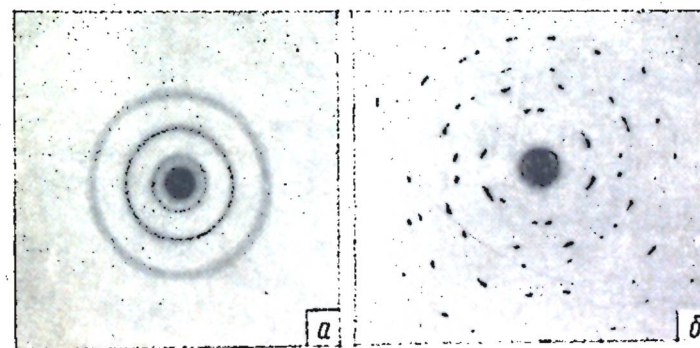


Рис. 3. Электронограммы аморфного (а) и кристаллического (б) мышьяка

рис. 2 и 3 представлены рентгенограммы и электронограммы аморфного и кристаллического мышьяка. Данные электрографического определения ориентации мышьяка совпадают с результатами рентгенографического исследования [18].

Кристаллическая модификация мышьяка не изменя-

ется в сухом воздухе, во влажном теряет блеск и покрывается слоем окиси.

Нагретый на воздухе мышьяк горит голубовато-белым пламенем, выделяя плотные белые пары мышьяковистого ангидрида. Азотная кислота окисляет мышьяк сначала до мышьяковистой, а затем до мышьяковой кислоты. Разбавленная серная кислота не действует на мышьяк. В крепкой горячей серной кислоте он растворяется. Соляная кислота слабо действует на мышьяк, образуя хлорид. При нагревании мышьяк соединяется с водородом, кислородом, металлами, неметаллами и многими органическими соединениями.

Для металлического мышьяка особенно характерна способность образовывать химические соединения с металлами; наиболее типичными из них являются арсениды: Cu_3As , CaAs_2 , Mg_3As , Zn_3As_2 , Cd_3As_2 . Кроме того, известны арсениды типа гидрида AsH (ZnAs_2 и CdAs_2), а также арсениды: CaAs , JnAs , Sn_3As_2 , MnAs , FeAs_2 , CoAs , AlAs , NiAs , Fe_3As_2 , Co_5As_2 , NiAs_2 и др. Непрерывные твердые растворы мышьяк образует только с сурьмой, с остальными металлами — либо механические смеси, либо твердые растворы ограниченных концентраций.

Мышьяк имеет достаточно высокую упругость пара. Для определения упругости пара мышьяк в области высоких давлений использовали различные варианты статического метода и метода точек кипения.

Результаты экспериментальных данных, определенные методом точек кипения (табл. 1) [19, 20], резко отличаются от результатов, полученных статическим методом, и не могут быть признаны правильными. Вызывает сомнение применение метода точек кипения для мышьяка, который сублимируется, не переходя в жидкое состояние.

В работе [21] давление пара мышьяка определяли кварцевым спиральным манометром компенсационным методом, который позволяет вычислить по давлению, объему и температуре пара массу молекул. Из описываемой работы следует, что до 500°C в парах находятся только молекулы As_4 . Парциальное давление молекул As_2 и As до 800°C очень мало по сравнению с парциальным давлением молекул As_4 , поэтому диссоциацией As_4 до 800°C можно пренебречь. От 800 до 1700°C пар состоит из смеси As_4 и As_2 , выше 1700°C только из As_2 .

Таблица 1

ДАВЛЕНИЕ ПАРА ТВЕРДОГО МЫШЬЯКА
(МЕТОД ТОЧЕК КИПЕНИЯ)

[19]		[20]	
$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p, \text{ мм рт. ст.}$
459	39	504,5	28,5
483	75	543,5	93
510	170	554,5	146
520	205	588	307
550	502	608	500
565	754	633	760

Статическим методом были также измерены давления пара твердого мышьяка [22, 23, 24], результаты были использованы в работе [10] при расчетах давлений пара молекул мышьяка (табл. 2). Этими величинами и следует пользоваться в настоящее время.

Таблица 2

ДАВЛЕНИЕ ПАРА МЫШЬЯКА, мм рт. ст.

$T, ^\circ\text{K}$	As	As_2	As_4
350	$1,8 \cdot 10^{-33}$	$1,2 \cdot 10^{-18}$	$2,89 \cdot 10^{-10}$
400	$4,5 \cdot 10^{-28}$	$6,4 \cdot 10^{-14}$	$1,31 \cdot 10^{-7}$
450	$6,1 \cdot 10^{-24}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$	$1,48 \cdot 10^{-5}$
500	$8,2 \cdot 10^{-21}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$6,23 \cdot 10^{-4}$
550	$3,5 \cdot 10^{-18}$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$
600	$6,0 \cdot 10^{-16}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$1,53 \cdot 10^{-1}$
650	$5,5 \cdot 10^{-14}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	1,23
700	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	7,27
750	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-3}$	33,4
800	$4,7 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-1}$	121
850	$1,3 \cdot 10^{-7}$	3,6	377

В работе [25], выполненной методом Кнудсена, было показано, что полученные значения скорости испарения мышьяка сильно занижены из-за малой величины коэффициента испарения ($5 \cdot 10^{-4}$). Это происходит вследствие того, что в кристаллической решетке мышьяка нет

молекул As_4 , из которых состоит пар, и в эффузионной камере не устанавливается равновесное давление пара. Попытка определить давление пара твердого мышьяка [26] при низких температурах статическим методом с применением радиоактивных изотопов также не увенчалась успехом.

В табл. 3 даны точки кипения мышьяка при различных давлениях [10].

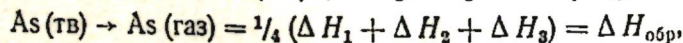
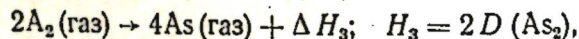
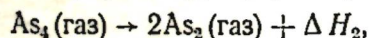
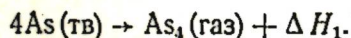
Таблица 3
ТОЧКИ КИПЕНИЯ МЫШЬЯКА (°К) ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ДАВЛЕНИЯХ (мм рт. ст.)

Молекула пара	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}
As_4	342	359	377	397	420	445	474
As_2	492	515	545	578	613	649	686
As	747	779	812	846	881	937	1012

Продолжение

Молекула пара	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760
As_4	507	546	590	644	710	792	885
As_2	722	758	793	827	860	905	950
As	1110	1246	1440	1696	1970	2222	2392

Теплоту образования газообразного атомарного мышьяка можно определить, пользуясь следующим циклом [27]:



где D — энергия диссоциации связей.

Келли [28] определил $\Delta H_1 = 31$ ккал.

Данные Преинера и Брокмелера [29] по плотности пара $\Delta H_2 \approx 21$ ккал [30] и $D(As_2) \approx 35$ ккал. Эти сведения не точны, поскольку имеются надежные спектро-

скопические данные, свидетельствующие о том, что $D(As_2)$ составляет около 3,96 эв, или 91 ккал [31, 32]. Используя данные по плотности пара для определения ΔH_2 и спектроскопические значения для ΔH_3 , получаем $\Delta H_{обр}(25^\circ C) = 59$ ккал.

Для твердого мышьяка в интервале температур 298—883°К Келли [33] дает уравнения

$$c_p = 5,23 + 2,22 \cdot 10^{-3} T;$$

$$H_T - H_{298} = -1658 + 5,23 T + 1,11 \cdot 10^{-3} T^2;$$

$$Z_T - H_{298} = -1658 - 5,23 T \ln T - 1,11 \cdot 10^{-3} T^2 + 27,23 T.$$

Таблица 4
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КОНСТАНТЫ

$T, ^\circ K$	$H_T - H_{298}$	S_T	$\frac{(Z_T - H_{298})}{T}$
298	—	8,40	8,4
400	610	10,16	8,64
500	1240	11,54	9,06
600	1880	12,73	9,60
700	2540	13,75	10,12
800	3230	14,68	10,64
900	(26630)	(33,39)	(3,81)
1000	(27070)	(33,86)	(6,79)
1100	(27520)	(34,28)	(9,27)
1200	(27960)	(34,67)	(11,37)
1300	(28410)	(35,03)	(13,18)
1400	(28850)	(35,36)	(14,76)
1500	(29300)	(35,67)	(16,14)
1600	(29740)	(35,95)	(17,37)
1700	(30190)	(36,22)	(18,47)
1800	(30640)	(36,48)	(19,46)
1900	(31080)	(36,72)	(20,37)
2000	(31530)	(36,95)	(21,19)

Расчетные данные термодинамических констант при различных температурах приводятся в табл. 4 (величины, заключенные в скобках, означают интервалы температур, для которых соответствующие величины были получены расчетным путем).

СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА С КИСЛОРОДОМ

Трехокись мышьяка As_2O_3 (мышьяковистый ангидрид) можно получить непосредственно нагреванием металла и сульфидных минералов мышьяка на воздухе. As_2O_3 — твердое вещество белого цвета, довольно хорошо растворимое в воде. Точка кипения As_2O_3 465—500°C. As_2O_3 в конденсированном виде существует в нескольких модификациях [35]:

стекловидная $\rightleftharpoons$ кубическая +2400 кал/моль;
моноклинная $\rightleftharpoons$ стекловидная +1300 кал/моль;
октаэдрическая $\rightleftharpoons$ моноклинная +1210 кал/моль;
жидкая при 315°C $\rightleftharpoons$ моноклинная +7750 кал/моль.

Упругость пара для разных форм As_2O_3 будет различна, но ввиду малых величин тепловых эффектов превращения разница упругостей паров будет незначительна. Упругость пара As_2O_3 приводится в табл. 5 [35].

Таблица 5
УПРУГОСТЬ ПАРА As_2O_3

$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{мм рт. ст.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$p, \text{мм рт. ст.}$
153,5	0,01	240	5,96
160	0,047	260	15,7
180	0,186	280	38,5
200	0,653	300	89,1
220	2,06	465	760

Свойства главных форм As_2O_3 приведены ниже.

Аморфная — плотность 3,74; точка плавления 200°C; точка испарения 275—315°C; при 100°C в присутствии H_2O превращается в октаэдрическую форму.

Октаэдрическая — плотность 3,69; точка плавления 251—275°C при давлении собственных паров, но при нормальном давлении возгоняется без плавления.

Моноклинная — плотность 3,85; точка плавления около 315°C. В противоположность этим данным исследователи [36] наблюдали, что предварительное плавление до возгонки бывает только в стекловидных (аморфных) формах, а кристаллические формы, не плавясь, возгоняются.

Пары белого мышьяка при низких температурах (до 300°C) состоят почти целиком из As_4O_6 [35]; при более же высоких температурах As_4O_6 заметно диссоциирует на As_2O_3 , достигая при 1500°C степени диссоциации 0,5.

Об этом можно судить по изменению плотности паров белого мышьяка при разных температурах. Теоретическая плотность пара по отношению к воздуху 13,68.

Степень диссоциации As_4O_6 по уравнению



может быть вычислена из опытных данных для плотности паров белого мышьяка при данных температурах:

$$\alpha = \frac{D_{\text{теор}} - D_{\text{оп}}}{D_{\text{оп}}}.$$

Опытные данные Бальца (1896 г.) [35] приведены в табл. 6.

Таблица 7
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
 As_2O_3 (тв), кал/моль

Термодинамические константы	As_2O_3 (тв) ромбическая	As_2O_3 (тв) моноклинная
ΔH_{298}°	—157000	—152900
S_{298}° , кал/(град $\times$ $\times$ моль)	25,6	33,6
$\Delta H_{\text{прев}}$	4110	—
$\Delta H_{\text{пл}}$	7930	4000
$\Delta H_{\text{исп}}$	14300	14300

Таблица 6

$^\circ\text{C}$	$D_{\text{оп}}$	α
518	13,91	1
679	13,62	0,0044
851	13,51	0,0126
1059	12,76	0,072
1450	9,41	0,45

При температурах ниже 800°C пары белого мышьяка целиком состоят из As_4O_6 ; давление паров As_4O_6 в зависимости от температуры вычисляется по уравнению [35]

$$\lg p = \frac{-3130}{T} + 7,16 \text{ мм рт. ст.}$$

Термодинамические свойства трехокиси мышьяка As_2O_3 (тв) приведены в табл. 7 [37—39].

Для реакции $2\text{As} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{As}_2\text{O}_3$ расчетные данные представлены в табл. 8 (в скобках заключены величины, полученные опытным путем).

Таблица 8
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА As_2O_3 (θ), ккал/моль

T, °K	$H_T - H_{298}$		ΔH_T^0		ΔF_T^0	
	ромбическая	моноклинная	ромбическая	моноклинная	ромбическая	моноклинная
(298)	—	—	(-157000)	(-152900)	(-137700)	(-136000)
400	2550	2600	-156750	-152600	-131150	-130300
500	5610	5550	-156050	-152000	-124800	-124800
600	17225	13200	-146850	-146800	-119500	-119500
700	21200	17100	-145350	-145300	-115100	-115100
800	31100	26900	-138050	-138100	-111500	-111500
900	36500	32400	-154000	-154000	-107800	-107800
1000	38200	34100	-154000	-154000	-102700	-102700
1100	39800	35700	-154050	-154000	-97600	-97600
1200	41500	37300	-154050	-154100	-92450	-92500
1300	43000	39000	-154150	-154100	-87300	-87300
1400	44700	40600	-154200	-154200	-82200	-82200
1500	46500	42400	-154300	-154300	-77050	-77000
1600	48000	43900	-154400	-154400	-71900	-71900
1700	49700	45600	-154500	-154500	-66700	-66700
1800	51400	47200	-154650	-154600	-61550	-61600
1900	52900	48800	-154800	-154800	-56400	-56400
2000	54500	50600	-154950	-155000	-51200	-51200

Исследователи изучали модификации полиморфного As_2O_3 методом свободного испарения (при нормальном давлении [302]).

Авторы отмечают, что модификации As_2O_3 (арсенолит и клаудетит) вследствие их очень различной структуры решетки представляют собой модели вещества, на которых можно исследовать влияние структуры одного и того же вещества на его физико-химические свойства.

Арсенолит построен из кирпичей (клеток) As_4O_6 , которые образуют молекулярную решетку, состоящую из двух входящих друг в друга поверхностно центрированных (тип алмаза) решеток.

Клаудетит обладает моноклинной решеткой. За основную единицу принят для обеих модификаций координационный полиэдр $AsO_{3/2}$; координационное число As 3, а кислорода 2. У арсенолита четыре таких полиэдра замыкаются в их кислородном углу в целостную клетку (кирпич) As_4O_6 . У клаудетита полиэдры становятся в ряд друг за другом в кислородном углу в про-

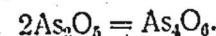
странственную решетку и образуют дважды бесконечную волнистую поверхность.

Отдельные слои, которые можно принять за громадные молекулы, скрепляются взаимными связями (притяжениями). Средняя молекулярная масса свободно испаряющегося арсенолита приводится в области 350—380°K и равна $M=409,19$ моль⁻¹, т. е. арсенолит испаряется в форме As_4O_6 ($M_{теор} = 395,65$ моль⁻¹).

Экспериментальные данные для клаудетита показывают, что в испарении принимают участие 26% молекул As_2O_3 и 74% молекул As_4O_6 . На рис. 4 представлена термическая схема испарения клаудетита.

Твердость трехокиси мышьяка низка и не превышает твердости гипса; в стеклообразном состоянии трехокись является более твердой в то же время очень хрупкой.

Пятиокись мышьяка As_2O_5 (мышьяковый ангидрид) может быть получена прямым действием кислорода на мышьяк, а также на его трехокись. Пятиокись мышьяка при температуре 400°C начинает разлагаться по реакции.



Соединение As_2O_5 образуется с выделением теплоты 217,99 ккал/моль при окислении мышьяка и 62,2 ккал/моль при образовании из трехокиси мышьяка [8]. Пятиокись восстанавливается при нагревании до трехокиси самыми различными восстановителями: фосфором, самим мышьяком, углеродом, сурьмой, висмутом, кремнием, калием, натрием, цинком, железом, медью, оловом, свинцом, марганцем, кобальтом. При сильном нагревании,

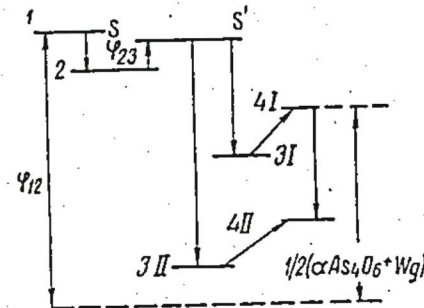


Рис. 4. Термическая схема испарения клаудетита (отношенная к As_2O_3) по стадиям:

1—2 — отделение двойного многогранника As_2O_3 ; 2—3I — образование насыщенных молекул As_2O_3 ; 3I—4I — переход молекул As_2O_3 в паровую фазу; 4I—4II — рекомбинация молекул As_2O_3 в As_4O_6 в паровой фазе; 2—3II — образование насыщенных молекул As_4O_6 ; 3II—4II — переход молекул As_4O_6 в паровую фазу; Φ_{12} — энергия активации для нарушения главных валентностей; Φ_{23} — активизирующая энергия для рекомбинации; W_d — теплота диссоциации

хотя и с трудом, пятак мышьяка восстанавливается ртутью и серебром и совершенно не восстанавливается золотом и платиной.

Мышьяковый ангидрид можно получить также нагреванием гидрата, образующегося при окислении As крепкой азотной кислотой. As_2O_5 представляет собой белую стекловидную массу, расплывающуюся на воздухе, его плотность 4,09.

Для получения чистого As_2O_4 , не загрязненного исходными реагентами, в работе [40] к эквимолекулярной смеси As_2O_3 и As_2O_5 добавляли небольшое количество воды до образования пасты. Пасту нагревали в запаянной трубке в течение 19 ч или в открытом кварцевом тигле при $110^\circ C$ до постоянной массы. Полученный продукт исследовали методом изотермического взвешивания ($400^\circ C$) и идентифицировали рентгенографически. Установили, что образуется гидрат вероятного состава $6As_2O_4 \cdot 5H_2O$, переходящий при дальнейшем нагревании ($>110^\circ C$) в As_2O_4 . В случае сухой смеси оксидов мышьяка нагревание при температурах 350, 400 и $430^\circ C$ не приводило к получению чистого As_2O_4 . Высказано предположение, что атомы кислорода в As_2O_4 связаны как с As^{3+} , так и с As^{5+} .

При изучении свойств оксидов мышьяка [41] As сжигали в кислороде в закрытой бомбе при давлении 20—30 ат; нижняя часть бомбы покрывалась толстым слоем кристаллических оксидов, а стенки тигля, в котором производилось сжигание, покрывались оксидами в виде стеклообразной массы. Продукты горения анализировали на содержание As^{3+} и As^{5+} , определяли растворимость компонентов при частичной экстракции водой, теплоты растворения.

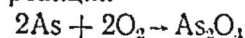
Отношение количеств As^{3+}/As^{5+} в продуктах всегда больше единицы и уменьшается с увеличением давления O_2 . Стеклообразный продукт состоял в основном из As_2O_3 и As_2O_4 , сублимат — из As_2O_3 и As_2O_5 , который превращался в As_2O_4 , соединяясь с As_2O_3 в присутствии влаги. As_2O_3 в сублимате является новой модификацией, богатой энергией, растворимость его в воде в 30 раз превышает растворимость обычного As_2O_3 . Для As_2O_4 обнаружены характеристические рентгеновские дифракционные линии. Не обнаружено никаких других промежуточных оксидов, кроме As_2O_4 . Сделан вывод [41], что

калориметрическая бомба не может дать точных данных для теплоты образования оксидов мышьяка.

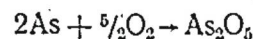
Энергия связей As—O рассмотрена Дейнтоном [42]. Он указывает, что теплота образования As_4O_6 (газ) установлена довольно надежно и что $\epsilon(As-O) = 72$ ккал (ϵ — термохимическая средняя энергия связей). Это относится к мостиковой связи As—O.

Теплота образования As_4O_{10} (газ) точно не установлена, но, используя имеющиеся данные, Дейнтон выводит для высших связей $\epsilon(As-O) = 93$ ккал. Энергия же диссоциации связей в двухатомной молекуле $D(AsO) = 4,9 \pm 0,1$ эв [31, 32].

Термодинамические свойства четырехокиси и пятиокиси мышьяка для реакций



и



сопоставлены в табл. 9 (в скобках — расчетные величины констант).

Таблица 9 [38, 39, 43]

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
 As_2O_4 и (тв) As_2O_5 (тв)

Термодинамические константы	As_2O_4 (тв)	As_2O_5 (тв)
H_{298}^0 , ккал/моль	—175500	—218500
S_{298} , э. е.	(36)	(25,2)

Расчетные данные приведены в табл. 10 (в скобках заключены величины, полученные опытным путем).

Гидроокись мышьяка. $As(OH)_3$ амфотерна с преобладанием кислотного характера.

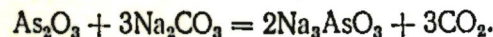
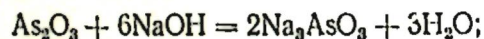
Мышьяковистая кислота H_3AsO_3 известна лишь в растворе, очень слабо растворяется в воде. H_3AsO_3 , будучи сильным восстановителем в щелочной среде, в кислой окисляется уже значительно труднее. Кислотной диссоциации H_3AsO_3 отвечают значения $k_1 = 4 \cdot 10^{-10}$, $k_2 = 7 \cdot 10^{-13}$ и $k_3 = 4 \cdot 10^{-14}$, а для основной диссоциации $As(OH)_3$ известно лишь значение $k_1 = 5 \cdot 10^{-15}$. Из этих данных видно, что обе функции выражены весьма слабо, однако кислотная все же значительно сильнее основной. Для H_3AsO_3 характерен практически

нерастворимый в воде желтый арсенат серебра (Ag_3AsO_3).

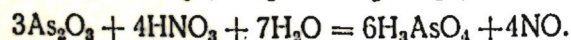
Таблица 10
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗОВАНИЯ
ЧЕТЫРЕХ- И ПЯТИОКИСИ МЫШЬЯКА

T, °K	$H_T - H_{1000}$		H_T^0		S_T^0	
	As_2O_3	As_2O_5	As_2O_3	As_2O_5	As_2O_3	As_2O_5
(298)	—	—	(-175500)	(-218500)	(-149000)	(-184500)
400	2700	3000	-175500	-218500	-140000	-173000
500	5900	6600	-175000	-219000	-131000	-161500
600	9200	9800	-174500	-219000	-122000	-150000
700	12500	12500	-174000	-218500	-113500	-138500
800	17000	15900	-172500	-218500	-105000	-127000
900	22500	23100	-186500	-233500	-96000	-115500
1000	26200	26600	-184500	-232500	-86000	-102500
1100	30300	30000	-182000	-231500	-76500	-89500
1200	35000	33500	-179000	-230500	-67000	-76500
1300	39700	37600	-176000	-229000	-58000	-63500
1400	44900	41700	-172500	-227500	-49000	-51000
1500	50300	46000	-169000	-226000	-40000	-38500
1600	—	49800	—	-224500	—	-26000
1700	—	54500	—	-222500	—	-13500
1800	—	59200	—	-220500	—	-1500
1900	—	64400	—	-218000	—	+10500
2000	—	69400	—	-216000	—	+22500

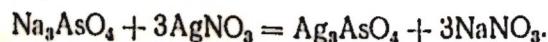
Арсениты — соли мышьяковистой кислоты — стойкие соединения:



Мышьяковая кислота (H_3AsO_4) может быть получена по реакциям

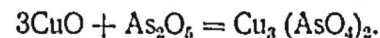
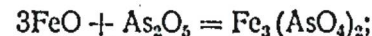
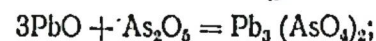


Она легко растворима в воде и приблизительно равна фосфорной по силе. Для мышьяковой кислоты $k_1 = 6 \cdot 10^{-3}$, $k_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $k_3 = 3 \cdot 10^{-12}$ очень характерна практически нерастворимая в воде шоколадно-бурая соль серебра:



Различием цвета Ag_3AsO_3 и Ag_3AsO_4 часто пользуются для установления валентности находящегося в растворе мышьяка. Выделяющийся при обычных условиях из раствора As_2O_5 в воде кристаллогидрат имеет состав $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. При его обезвоживании образуется сначала $3\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, который начинает распадаться на As_2O_5 и H_2O уже со 120°C , однако отдает последнюю воду лишь около 500°C . Отвечающие по составу пиро- и метаформам мышьяковой кислоты гидраты в процессе обезвоживания не образуются. Напротив, NaH_2AsO_4 изменяется при нагревании подобно соответствующему фосфиту. Образующийся в конечном счете метаарсенат плавится при 615°C . При низких температурах (около 30°C) может быть выделен кристаллогидрат $\text{As}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, отвечающий по составу кислоте H_7AsO_6 .

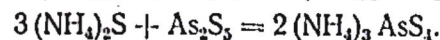
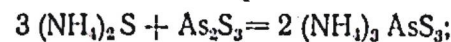
Арсенаты — устойчивые соли мышьяковой кислоты — образуются при взаимодействии пятиоксида мышьяка (As_2O_5) с оксидами металлов [44]:



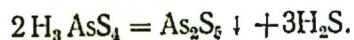
СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА С СЕРОЙ

Отвечающие оксидам сернистые соединения мышьяка могут быть получены как непосредственным взаимодействием As с серой при нагревании, так и путем обменного разложения в растворах. Из растворов сульфиды мышьяка выделяются в виде ярко-желтых порошков. Они не растворимы в воде, а также и в концентрированной HCl.

Подобно тому как окислы As при взаимодействии со щелочами дают соли кислот H_3AsO_3 или H_3AsO_4 , сульфиды его образуют с растворимыми сернистыми металлами соли соответствующих тиокислот, например, по реакциям [45]:



В противоположность солям свободные тиокислоты неустойчивы и легко разлагаются на соответствующий сульфид и сероводород:



Аурипигмент (As_2S_3) кипит, не диссоциируя, в то время как реальгар (As_2S_2) диссоциирует. В нейтральной атмосфере As_2S_2 плавится и перегоняется. Теплота образования As_2S_2 по константам восстановления равна +51,43 ккал/моль и по упругости диссоциации +21,93 ккал/моль.

Определение плотности соединения As_2S_2 для красного видоизменения реальгара дало значение 3,506, для черного 3,254 и для аморфного 3,161 г/см³. As_2S_2 плохо проводит ток, на свету разлагается и отчасти окисляется.

Аурипигмент плавится при 310° и кипит при 706°C. Это соединение более устойчиво в химическом отношении, чем реальгар, и при кипячении в воде лишь начинает разлагаться, а при нагревании на воздухе окисляется в трехокись As_2O_3 . As_2S_3 так же, как и реальгар, не проводит электрического тока при обыкновенной температуре, имеет малую твердость. Величины плотности его, по данным различных исследователей, находятся в пределах 3,44—3,48 г/см³.

Многие металлы, например железо, магний, серебро, платина и др., при действии паров аурипигмента переходят в мышьяковистые соединения.

Для аурипигмента известны две модификации: желтая (обычная) и красная, при нагревании до 170°C желтая переходит в красную.

В вакууме аурипигмент начинает возгоняться при температуре 225°C, а при 250°C летит нацело без разложения.

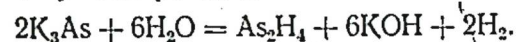
Теплота образования As_2S_3 из мышьяка и ромбической серы при 25°C принимается равной +51,9 ккал/моль [46].

СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА С ВОДОРОДОМ

Для мышьяка известны химические соединения с водородом, отвечающие формулам As_2H_2 , As_4H_2 и AsH_3 .

Еще в 1810 г. было обнаружено, что при электролизе воды [8] между электродами из мышьяка последние покрываются слоем твердого водородистомышьяковистого соединения. Почти 70 лет спустя такое же соединение было получено электролизом водного раствора трехокиси мышьяка между платиновыми электродами. Анализ отложений на электродах показал, что состав их отвечал в одних случаях формуле As_2H_2 , в других As_4H_2 .

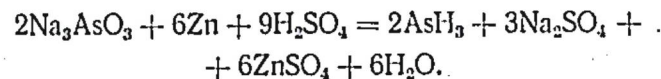
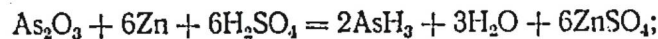
Кроме электролиза, эти же соединения были получены другими путями. Так, вода и арсенид калия K_3As взаимодействуют по реакции



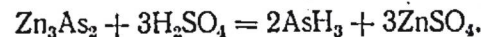
Реакция соляной кислоты со сплавами мышьяка с цинком и многие другие идут также с образованием этого водородистого соединения мышьяка. Получаемое таким образом соединение As_2H_2 при нагревании в вакууме разлагается на мышьяк и водород; на воздухе оно устойчиво при обыкновенной температуре, но энергично окисляется при нагревании.

Второе водородистое соединение мышьяка As_4H_2 при нагревании разлагается на мышьяк, водород и AsH_3 ; As_4H_2 может быть получено окислением AsH_3 в присутствии соляной кислоты.

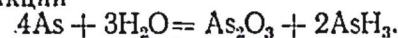
Мышьяковистый водород (арсин) AsH_3 получают при восстановлении мышьяковистых соединений атомарным водородом, который получается при взаимодействии минеральных кислот с цинком:



При действии кислот на мышьяковистые металлы образуется мышьяковистый водород [47]:



Непосредственным же взаимодействием мышьяка и водорода в обычных условиях AsH_3 получить нельзя. Для его образования необходимы высокие давления и температуры. Мышьяковистый водород можно получить также действием водяных паров на мышьяк (или арсениды) по реакции



Мышьяковистый водород — бесцветный газ с чесночным запахом, очень ядовит, температура плавления 113,5°C, кипения 55°C, при 230°C разлагается. Отличается от NH_3 и PH_3 тем, что не взаимодействует с водой и не соединяется с кислотами.

Упругость паров арсина в жидком состоянии в зависимости от температуры приведена ниже:

Температура, °C	—59,4	—46,6	—30,6	—17,8	—12,2	0	0	15,1
Давление, ат	0,94	1,73	3,33	5,21	6,24	8,95	11,56	13,12

Теплота образования ($\Delta H_{\text{обр}}$) AsH_3 (газ) равна —43,6 ккал/моль [48]. Именно на свойстве мышьяковистого водорода образовываться с поглощением тепла и легко разлагаться при нагревании основан способ обнаружения мышьяка по Маршу.

Равновесие диссоциации мышьяковистого водорода AsH_3 в зависимости от температуры наступает только после очень длительной выдержки при 304°C, как это видно из сопоставления продолжительности выдержки и процента разложенного мышьяковистого водорода.

Продолжительность выдержки, ч	24	48	71	99	121	146	167
Количество разложившегося AsH_3 , %	56,6	82,3	94,9	98,7	99,3	99,8	99,93

Для образования сернистого водорода, мышьяка и сернистого мышьяка достаточно слабого нагревания AsH_3 с серой. При прохождении AsH_3 над нагретыми металлами образуется элементарный водород и арсениды металлов. Это явление наблюдалось для калия, натрия, кальция, цинка, олова, платины.

СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА С ХЛОРОМ, ФТОРОМ, БРОМОМ, ИОДОМ, ФОСФОРОМ, АЗОТОМ

Мышьяк и хлор

AsCl_3 удобно получать, пропуская сухой HCl над нагретым до 180—200°C мышьяковистым ангидридом. Подобно остальным производным мышьяка, AsCl_3 чрезвычайно ядовит. Он хорошо растворяет серу и фосфор. В нем несколько растворимы также йодиды щелочных металлов. Будучи хлорангидридом мышьяковистой кислоты, AsCl_3 разлагается водой по уравнению



Пятихлористый мышьяк в обычных условиях совершенно неустойчив и может быть получен лишь при низких температурах. Он представляет собой бесцветную жидкость, затвердевающую около —40°C и уже при —28°C заметно диссоциирующую на AsCl_3 и Cl_2 .

Теплота образования, ($\Delta H_{\text{обр}}$) AsCl_3 (жидк.), равная 71,5 ккал, определена [49] как путем непосредственного измерения, так и при измерении теплоты реакции с водой. Келли [23] приводит для теплоты испарения значение 8,7 ккал, откуда $\Delta H_{\text{обр}}$ AsCl_3 (газ) = 62,8 ккал.

Некоторые физико-химические свойства AsCl_3 (жидк.) приведены ниже [38]:

ΔH_{298}^0 , кал/моль	—80200
S_{298}^0 , э. е.	55,8
ΔF_{298}^0 , кал/моль	—70400
$T_{\text{пл}}^{298}$, °K	257
$T_{\text{кип}}$, °K	403
$\Delta H_{\text{пл}}$, кал/моль	2420
$\Delta H_{\text{исп}}$, кал/моль	7500

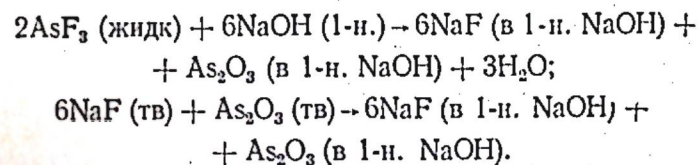
Мышьяк и фтор

Свойства фторидов мышьяка приведены в табл. 11 [38, 50, 51].

Таблица 11
СВОЙСТВА ФТОРИДОВ МЫШЬЯКА

Соль	ΔH_{298}^0 кал/моль	S_{298}^0 э. е.	ΔF_{298}^0 кал/моль	$T_{\text{пл}}$ °K	$T_{\text{кип}}$ °K	$\Delta H_{\text{пл}}$ кал/моль	$\Delta H_{\text{исп}}$ кал/моль
AsF_3	—218300	69,08	—214700	267,2	333	2486	7100
AsF_5	—	—	—	182,2	210,1	—	—

Теплота образования жидкого трехфтористого мышьяка была определена косвенным методом Йостом и Шерборном [52], которые измеряли ΔH для реакций



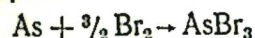
Эти авторы нашли $\Delta H_1 = -64,5$ ккал и $\Delta H_2 = -10,7$ ккал. Зная теплоты образования NaOH (1-н.), H_2O , As_2O_3 (тв) и NaF (тв), мы получаем $\Delta H_{обр} AsF_3$ (жидк) $= -226,8$ ккал. Определили также теплоту испарения 8,5 ккал [53], откуда $\Delta H_{обр} AsF_3$ (газ) $= -218$ ккал. Плотность AsF_3 (тв) и AsF_5 (тв) 2,7 и 2,33 соответственно.

Бромиды и йодиды As представляют собой кристаллические вещества. Некоторые их свойства сопоставлены в табл. 12. [38, 54].

Таблица 12
СВОЙСТВА $AsBr_3$ и AsJ_3

Вещество	ΔH_{298}^0 кал/моль	S_{298} э. е.	$T_{пл}^*$ °К	$T_{кип}^*$ °К	$\Delta H_{исп}$ кал/моль
$AsBr_3$	-46610	(53)	304	494	10000
AsJ_3	-13700	(55)	415	687	14200

Для реакций образования



и



расчетные данные приведены в табл. 13 (в скобках заключены величины, полученные расчетным путем).

Таблица 13
РАСЧЕТНЫЕ ДАННЫЕ

T , °К	$H_T - H_{298}$		ΔH_T^0		ΔF_T^0	
	$AsBr_3$	AsJ_3	$AsBr_3$	AsJ_3	$AsBr_3$	AsJ_3
298	—	—	-46600	-13700	-43600	-15000
500	(19000)	(9000)	(-43000)	(-31000)	(-36800)	(-13900)

Теплоты образования $AsBr_3$ и AsJ_3 были определены Бертло [30] путем измерения теплот растворения в водном растворе поташа, но не точно.

Мышьяк и фосфор

При нагревании, до красного каления фосфора и мышьяка или при действии мышьяковистых соединений

кальция или натрия на треххлористый фосфор между ними происходит взаимодействие с образованием As_2P ; действием мышьяковистого водорода на треххлористый фосфор было получено и второе соединение мышьяка с фосфором — AsP .

При нагревании на воздухе мышьяковистый фосфор горит, а в нейтральной атмосфере первым отгоняется фосфор и затем уже мышьяк. As_2P неустойчив, разлагается и окисляется на свету даже под водой.

Таким образом, в условиях приготовления сплавов возможность образования фосфористых соединений мышьяка исключается.

Диаграмма состояния As—P показана на рис. 5 [55].

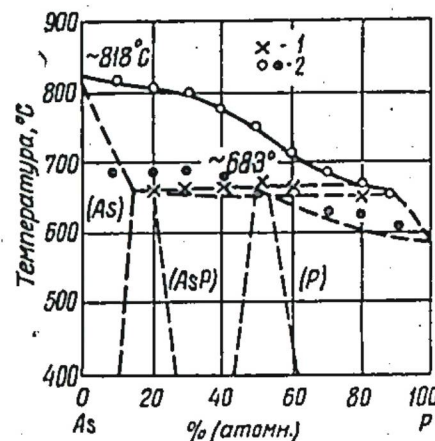


Рис. 5. Диаграмма состояния As—P:
1 — термический анализ; 2 — визуальные наблюдения

Нитрид мышьяка

Азотистое соединение мышьяка было получено пропусканием электрического разряда в жидком азоте между электродами из мышьяка, а также нагреванием трехокиси мышьяка в присутствии цианистого серебра до 300—350°C в атмосфере аммиака. В последнем случае AsN образовался в виде темного налета, покрывающего кристаллы трехокиси мышьяка. То же соединение было получено разложением в вакууме при 250°C $As_2(NH_3) = 2AsN + NH_3$. Приведенные условия образования соединений мышьяка с азотом указывают, что в условиях приготовления сплавов мышьяковистый азот не образуется. Образование нитрида AsN из газообразного азота и твердого мышьяка происходит с выделением 33,9 ккал/моль тепла [56, 57].

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЫШЬЯКА И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Различают две марки технического мышьяка (табл. 14).

Таблица 14
МАРКИ ТЕХНИЧЕСКОГО МЫШЬЯКА

Марка	Содержание As, % не менее	Содержание As ₂ O ₃ , % не более	Содержание мелочи кристаллов 2 мм, %
I	95—98	2,0	10,0
II	92—95	5,0	15,0

Некоторые предприятия выпускают металлический мышьяк с содержанием 99,5%.

СПЛАВЫ

Металлический мышьяк используется главным образом для производства сплавов цветных металлов. Впервые мышьяк был применен, по-видимому, как повышающая твердость добавка к свинцу при отливке из него дроби, для чего в свинец вводили 0,2—1% As. В настоящее время имеется уже относительно большое количество сплавов, в которые в тех или иных количествах вводится мышьяк для придания им специфических свойств.

Широкое применение получили в технике баббиты на свинцовой основе типа бондрат и термит, а также стандартные марки баббитов БН и Б6, в состав которых входит 0,3—1,7% As. Присутствие мышьяка в свинцовых

сплавах способствует измельчению структуры, уменьшению сегрегационных явлений и повышению твердости.

В период второй мировой войны в Германии применялись как заменители оловянистых баббитов свинцово-сурьмяномышьяковистые сплавы.

В качестве заменителя оловянистых припоев для стали рекомендуется свинцовистый припой состава 85,5% Pb, 12% Sb и 0,5% As; средняя прочность припоя составляет 4,9 кг/мм².

Следует отметить, что добавка мышьяка рекомендуется для повышения коррозионной стойкости и особенно для борьбы с обесцинкованием простых и легированных латуней. Добавка мышьяка повышает стойкость конденсаторных трубок, изготавливаемых из латуни ЛА77-2.

Введение небольших количеств мышьяка (0,15—0,45%) в медь для повышения ее тепловой стойкости общеизвестно («топочная медь»).

А. И. Шпагин [58] рекомендовал вводить 4% As или 2% Mn и 2% As в свинцовистые бронзы с содержанием свинца 18 и 25% для повышения механических свойств сплавов.

Все развивающееся применение мышьяка в производстве сплавов цветных металлов в значительной степени обусловлено тем, что мышьяк легко сплавляется со многими металлами.

ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ТЕХНИКА

За последние годы серьезное внимание уделяется особо чистому металлическому мышьяку (порядка 99,9999 и выше) как компоненту полупроводниковых соединений [59—62].

Итоги последнего десятилетия свидетельствуют о том, что арсениды галлия (GaAs) и индия (InAs) все еще остаются важнейшими полупроводниковыми материалами.

Соединения на основе мышьяка (GaAs, InAs) относятся к полупроводникам типа A_{III} B_V (арсенидная группа). При взаимодействии элементов III и V подгрупп периодической системы Менделеева образуются кристаллические полупроводниковые соединения типа A_{III} B_V. Они представляют собой не сплавы, а химические соединения, в которых на каждый III-атом прихо-

дится один V-атом, причем в кристаллической решетке эти атомы чередуются между собой.

Установлено, что кристаллическая структура и электронные свойства этих соединений во многом сходны со структурой и свойствами полупроводников IV группы.

Тем не менее соединения III—V обладают и характерными свойствами, отличающими их от полупроводников IV группы. Эти отличия возникают в основном из-за того, что кристаллы соединений III—V имеют симметрию более низкого порядка, чем кристаллы элементов IV группы, а также из-за того, что в узлах решетки соединения III—V располагаются положительные и отрицательные ионы, в то время как решетки полупроводников IV группы построены из ковалентно связанных нейтральных атомов.

Преимущество III—V полупроводниковых соединений по сравнению с элементарными полупроводниками IV группы (германием и кремнием) состоит в том, что они имеют широкий набор таких основных параметров, как ширина запрещенной зоны и подвижность носителей заряда. Это позволяет выбирать в конкретных приложениях материалы, имеющие оптимальные характеристики. Так, для выпрямителей и усилителей, рассчитанных на работу при повышенных температурах, выгоднее выбрать материал с большой шириной запрещенной зоны, а для детекторов инфракрасного излучения может служить материал с малой шириной запрещенной зоны.

За последние годы появилось много работ по получению и применению полупроводников. Этим вопросам посвящены и специальные монографии [63—65].

Электролюминесцентные и лазерные диоды

V После разработки транзистора ничто не вызывало столь большого интереса, как сообщения о лазерах на основе полупроводниковых материалов и об эмиссии арсенидом галлия некогерентного инфракрасного излучения при низких температурах. Действительно, в настоящее время более 50% исследований и разработок по арсениду галлия имеют отношение к люминесцентным и лазерным диодам.

Эти диоды выпускаются в опытно-промышленном масштабе. Излучаемый свет имеет длину волны 9000 Å при работе прибора при комнатной температуре и

8450 Å при температуре жидкого азота. Ширина полосы излучения равна соответственно 210 и 170 Å для спонтанно излучающих диодов. Имеется возможность получить излучение в широком диапазоне частот, если использовать другие бинарные соединения и сплавы. Лазерные диоды на основе арсенида индия дают излучения с длиной волны 3 мкм. Первые диоды, излучающие в видимой части спектра, были сделаны из сплавов арсенид галлия — фосфид галлия. Диоды на основе смешанного арсенида индия и галлия дают излучение с длиной волны 2,07 и 1,77 мкм, а на основе арсенофосфида индия — примерно 1,6 мкм.

V Одной из основных областей применения диодных лазеров является оптическая подкачка более мощных кристаллических лазеров. Другой областью применения полупроводниковых лазеров является их использование в спектроскопии в качестве монохроматических источников с высокой разрешающей способностью. В области электронной оптики возможно применение как электролюминесцентных, так и лазерных диодов.

Разрабатываются различные специальные приборы, например переключатели, усилитель с изолированным входом, прерыватель и др.

Чтобы получить переключатель, можно комбинировать излучающий диод с диодом *p-n*-типа, имеющим область отрицательного сопротивления.

Микроволновые диоды. Среди микроволновых диодов наибольшего внимания заслуживают варакторы (диоды с переменной емкостью). Арсенид галлия позволяет расширить частотный диапазон этих диодов. Выпускаются диоды с предельной частотой до 3002 гц. Успехи в создании некоторых типов микроволновых приборов привели к совершенствованию варакторов. Имеется возможность создания параметрического усилителя, эквивалентного по действию криогенному лазеру. Это объясняется тем, что диоды арсенида галлия с напряжением пробоя 6 в требуют малой мощности для достижения стабильного усиления, тогда как уровень шума находится в прямом соотношении с мощностью подкачки. Некоторый прогресс был достигнут в создании варакторов из арсенида галлия с более высоким напряжением пробоя (30 в) для генерации гармонических коле-

баний. Это показывает, что возможны диоды и с еще более высоким напряжением пробоя.

Переключающие диоды. Переключающие диоды на основе арсенида галлия превосходят по качеству кремниевые переключающие диоды «на горячих носителях». Главное преимущество диодов из арсенида галлия — малое значение тока утечки в обратном направлении. Достигнуты значения около 10^{-14} а.

Детекторы. Фотовольтаический детектор на основе арсенида индия является последним примером детекторов, в которых используется материал с собственной проводимостью. Он работает в промежуточной инфракрасной области от 1,0 до 3,5 мкм и имеет максимальную чувствительность в диапазоне частот, соответствующем «атмосферному окну» с малым рассеянием радиации.

Транзисторы. Достижения в области создания транзисторов на основе полупроводниковых соединений невелики. Большинство исследований проводили на арсениде галлия, чтобы создать приборы, способные работать на более высоких частотах и при более высоких температурах. Некоторые данные показывают, что транзисторы из арсенида галлия могут работать, по крайней мере, при температуре 200°C.

Солнечные батареи. Арсенид галлия, по-видимому, является более перспективным материалом для создания солнечных батарей, чем кремний. Наиболее высокое значение эффективности для батарей из арсенида галлия 13%. Средняя величина составляет 8—10%.

Приборы, использующие эффект Холла. Холловский генератор является умножительным прибором, напряжение на выходе которого пропорционально произведению силы тока на напряженность перпендикулярного магнитного поля. В этих устройствах чаще всего используется арсенид индия.

ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Соединения мышьяка широко применяют в сельском хозяйстве, медицине, стекольном производстве, кожевенной промышленности, военном деле и в других отраслях производства.

Соединения мышьяка в сельском хозяйстве используют для защиты растений от вредителей (инсектициды), болезней (фунгициды) и сорных растений (гербициды).

К важнейшим соединениям мышьяка, применяемым в сельском хозяйстве, относятся мышьяковистый ангидрид As_2O_3 , двухзамещенный арсенит натрия Na_2HAsO_3 , двухзамещенный арсенит кальция $CaHAsO_3$, арсенит кальция $CaHAsO_4$, мышьяковистую («парижская») зелень $3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(C_2H_3O_2)_2$.

В животноводстве мышьяковистый ангидрид применяют для борьбы с чесоткой. Используют его также в качестве яда для уничтожения грызунов. В военном деле соединения мышьяка используют в качестве боевых отравляющих веществ (адамсит, люизит и др.).

Сульфиды мышьяка применяются в химической промышленности для производства красного стекла (As_2S_3), в кожевенной промышленности, в пиротехнике и производстве минеральных красок.

Мышьяковистый ангидрид и другие соединения мышьяка крайне ядовиты: даже небольшая их доза, принятая внутрь, смертельна. С другой стороны, крайне малые дозы мышьяка повышают обмен азотистых веществ и усиливают жизнедеятельность тканей организма и растений.

МЕТАЛЛУРГИЯ МЫШЬЯКА СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЫШЬЯКА И МЕТОДЫ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ

В составе земной коры мышьяк находится в форме различных химических соединений с другими элементами; сравнительно редко встречается в металлическом состоянии. Количество природных форм нахождения мышьяка (минералов) достигает более 120. Наиболее распространенные в природе мышьяковые минералы приводятся в табл. 15 [66, 67].

Среди промышленных типов мировых месторождений наиболее важное значение имеют медно-мышьяковые месторождения США (штат Монтана), Швеции, Норвегии и Японии.

Из мышьяково-кобальтовых месторождений следует отметить месторождение кобальта в Онтарио (Канада).

Мышьяково-оловянные месторождения распространены в Боливии и Англии.

Золото-мышьяковые месторождения известны в США (штат Монтана) и во Франции.

Реальгар-аурипигментовые месторождения (обычно с незначительными запасами мышьяка) известны в Иране, Корее, Китае, Греции, Македонии и в США (штат Невада).

Советский Союз располагает многочисленными месторождениями мышьяка в виде следующих типов руд:

1. Реальгар-аурипигментовый (на Кавказе, в Якутии и Средней Азии).

2. Арсенипиритовый (на Кавказе наиболее крупным является Цанское месторождение в Сванетии).

3. Золото-мышьяковый, по общему характеру близкий к арсенипиритным рудам, отличается от них значи-

Таблица 15
МЫШЬЯКОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

Минералы	Формула	Сингония	Плотность, г/см ³	Твердость
<i>Сульфиды</i>				
Реальгар Аурипигмент	AsS	Моноклинная	3,4—3,6	1,5—2
	As ₂ S ₃	Ромбическая	3,4—3,5	1,5—2
<i>Сульфоарсениды</i>				
Кобальтин	CoAsS	Псевдокубическая	6—6,5	5—6
Герсдорфит Арсенопирит	NiAsS	Кубическая	5,6—6,2	5,5
	FeAsS	Ромбическая	5,9—6	5,5—6
Глаукоdot	(Fe, Co)AsS	»	5,9—6	5
Коринит	Ni (As, Sb) S	Кубическая	—	—
<i>Биарсениды</i>				
Леллингит	FeAs ₂	Ромбическая	7	5—5,5
Шмальтин	CoAs ₂	Кубическая	6,3—7	5
Хлоантит	NiAs ₂	»	6,3—7	5
Сперилит	PbAs ₂	»	10,5—10,7	6—7
<i>Сульфоарсениды</i>				
Теннантит	3Cu ₂ S·As ₂ S ₃	Кубическая	—	—
Медзянскит	5Cu ₂ S·2ZnS·2As ₂ S ₃	»	—	—
Прустит	5Cu ₂ S·2ZnS·2As ₂ S ₃	Тригональная	5,57—5,6	2—2,5
Дюфренуазит	2PbS·As ₂ S ₃	Моноклинная	5,5—5,6	3
Лорандит	Te ₂ S·As ₂ S ₃	»	—	—
Зелигманит	2PbS·Cu ₂ S·As ₂ S ₃	Ромбическая	5,48	3
<i>Арсениды</i>				
Альгодонит	Cu ₆ As	Гексагональная	8,4	4
Маухерит	Ni ₄ As ₃	Тетрагональная	7,83	5

тельным содержанием пирита, преимущественно золотосодержащего. Богатые месторождения имеются на Урале, в Западной и Восточной Сибири, на Чукотке, в Верхне-Колымском районе.

4. Полиметаллическо-мышьяковые (в Казахстане, Забайкалье, Средней Азии).

Хотя стандарты или общепринятые технические условия на мышьяковые руды в настоящее время отсутствуют, все же на основании опыта и проектных материалов в промышленных месторождениях установлены средние и минимальные цифры содержания мышьяка, которые могут служить некоторым ориентиром для оценки промышленного значения новых месторождений (табл. 16).

Таблица 16
СРЕДНЕЕ И МИНИМАЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ
МЫШЬЯКА В ПРОМЫШЛЕННЫХ РУДАХ. %

Руда	Среднее содержание As	Минимальное содержание As для окончательного блока
Реальгаровая (богатая)	10—11	4—5
Реальгаро-аурипигментовая (бедная)	3—4	1—1,2
Арсенопиритовая	6—7	2—5
Золото-мышьяковая	4—5	1,2—3
Мышьяково-полиметаллическая	0,2—0,3	0,1

Обычно на заводах из руд, содержащих не менее 5—7% мышьяка, его извлекают без предварительного обогащения.

Следует отметить, что в некоторых мышьяковых рудах содержание As достигает 25—35%.

Из собственно мышьяковых руд ведущими минералами являются реальгар (AsS), аурипигмент (As_2S_3), арсенопирит ($FeAsS$).

Месторождения реальгара встречаются нечасто и обычно малы по запасам. Очень редко он несет в своих скоплениях какие-либо другие полезные ископаемые, например благородные металлы.

Чаще всего месторождения реальгара могут рассматриваться только как монометаллические мышьяковые.

Аурипигмент еще реже, чем реальгар, образует скопления крупного промышленного характера. Обычно он является постоянным спутником реальгара.

Из мышьяковых руд наиболее важную роль в промышленности играют арсенопиритовые руды (часто содержат золото). Арсенопиритовые руды — основное сырье для получения металлического и белого мышьяка, а также всевозможных соединений.

Немаловажную роль для получения мышьяка играют также сульфидные руды и концентраты цветных металлов (кобальтовые, медные, полиметаллические и др.), содержащие почти постоянно мышьяк в пределах 0,05—1,5%. При переработке этих руд и концентратов мышьяк концентрируется в полупродуктах. Например, в Америке основными источниками мышьяка являются полупродукты производства цветных металлов (табл. 17).

Таблица 17
ИСТОЧНИКИ МЫШЬЯКА В АМЕРИКЕ

Расположение компании	Источники мышьяка
Денвер, Колорадо	Полупродукт свинцового производства
Такома, Вашингтон	Полупродукт медного производства
Анаконда, Монтана	Полупродукт медного производства
Мидвэйл, Этаха	Полупродукт свинцового производства
Белевиль }	Сульфиды мышьяка
Джерси }	

Содержание мышьяка в разных полупродуктах производства цветных металлов колеблется в широких пределах (5—35%).

Мышьяковые руды могут быть переработаны на металлургический мышьяк двумя способами:

1) окислением мышьяковых сернистых руд и восстановлением трехоксида мышьяка (продукт окисления) углем;

2) термическое разложение арсенопиритовых ($FeAsS$) или леллингитовых ($FeAs_2$) руд с отгонкой и последующей конденсацией паров мышьяка.

Первый способ в настоящее время является общепринятым в практике производства металлического мышьяка.

Процесс заключается в окислительном обжиге (при 700—900°C) сернистых соединений мышьяка с получением трюхокси мышьяка (белый мышьяк As_2O_3). As_2O_3 при обжиге получается в виде пара, возгоняясь, конденсируется в улавливателыных системах. Второй стадией этого процесса является восстановление As_2O_3 до металлического мышьяка с помощью C и CO.

Второй способ является новым вариантом в производстве металлического мышьяка. До последнего времени в литературе отсутствовали исследования по получению металлического мышьяка диссоциирующим обжигом арсенопиритовых руд. Детальное исследование теоретического и практического характера этого способа проведено в Советском Союзе недавно. Этот метод получения мышьяка, несомненно, имеет преимущества по сравнению с окислительно-восстановительным методом: простота ведения процесса и чистота получаемого металла. Однако следует отметить, что диссоциирующему обжигу подвергают лишь арсенопиритовые и леллингитовые руды, так как другие сульфидные руды мышьяка не разлагаются, как, например реальгар (AsS) и аурипигмент (As_2S_3).

Извлечение мышьяка и полупродуктов производства осуществляется главным образом окислительным обжигом полупродуктов, в результате чего получается белый мышьяк. Для получения относительно чистого продукта белый мышьяк, полученный при первом обжиге, подвергают многократной перегонке в окислительной атмосфере. Далее As_2O_2 восстанавливают для получения металлического мышьяка.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЫШЬЯКА

Получение белого мышьяка

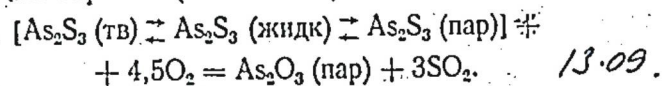
Теоретические основы. Белый мышьяк (As_2O_3) образуется при окислении сульфидных минералов мышьяка. Почти все сульфидные руды и концентраты цветных металлов окисляются при повышенных тем-

пературах в «твердофазном состоянии». Температуры воспламенения (350—700°C) и плавления (750—1800°C) этих сульфидов резко отличаются друг от друга. Следовательно, обжиг сульфидных руд цветных металлов происходит до их расплавления и зависит от ряда факторов. Механизму процесса обжига сульфидов металлов было посвящено много исследований.

Механизм окисления сульфидов мышьяка (AsS , As_2S_3) почти совсем не изучен.

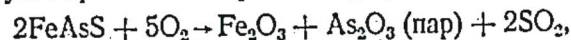
При обжиге сульфидов мышьяка реакции окисления протекают, по-видимому, с участием трех фаз: твердой, жидкой и парообразной.

Реакцию окисления аурипигмента можно изобразить следующим образом (300—700°C):



Арсенопирит, как и большинство сульфидных минералов цветных металлов, окисляется в твердом состоянии.

Окисление арсенопирита кислородом воздуха наблюдается уже при 400°C по реакции [69]



А. Н. Вольский и Т. Ф. Танкина [70] установили, что при сопоставлении степени улетучивания серы и мышьяка во время окисления арсенопирита при температурах 500—800°C обнаруживается значительное отставание в окислении серы, особенно при более низких температурах: при 500°C улетучивается 64% всей серы и 70,9% всего мышьяка, в то время как окисление мышьяка и серы должно идти параллельно.

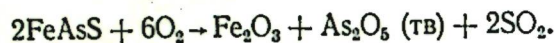
Это расхождение не оглаживается полностью и при более высоких температурах, что, по-видимому, объясняется идущим параллельно с окислением процессом диссоциации арсенопирита.

Очевидно, в твердых продуктах окисления наряду с окисленным железом должен обнаруживаться и сульфид железа. Окисленная часть железа в огарке соответствует почти точно формуле Fe_2O_3 при температурах 700, 800 и 1000°C.

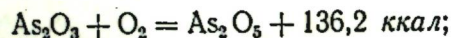
Далее Вольский и Танкина установили, что характер возгонов белого мышьяка в разных опытах различен. При низких температурах (500—600°C) он белого цвета, слег-

ка окрашенный в желтоватый цвет сернистым мышьяком. При более высокой температуре, начиная с 700°C, цвет возгонов As_2O_3 становится серым, а при 800 и 1000°C к нему присоединяется зеркало металлического мышьяка, причем в газах обнаруживается около 9% свободного кислорода. Наличие металлического мышьяка в возгонах обуславливается диссоциацией арсенопирита, скорость которой при высоких температурах значительно превышает скорость окисления металлического мышьяка в течение того времени, когда его пары пребывают в смеси с воздухом при температуре, при которой это окисление возможно по условиям равновесия реакции диссоциации As_2O_3 .

При увеличении количества воздуха также появляется металлический мышьяк в возгонах, правда в нескольких меньших количествах. Увеличение содержания кислорода в печных газах способствует образованию пентавалентного соединения мышьяка (As_2O_5), которое, не возгоняясь, остается в остатке [71] согласно реакции



• При избытке кислорода возможно также и образование арсенатов по схеме [72]:



Этим реакциям препятствует повышение температуры обжига (уменьшается содержание O_2 в газах) либо уменьшение содержания кислорода в печных газах.

Как было сказано ранее, повышение температуры плохо влияет на качество получаемого продукта (разложение арсенопирита).

Кроме того, повышение температуры невыгодно из-за увеличения затрат на топливо и более частых ремонтов печей.

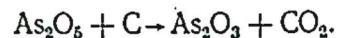
Снижение концентрации кислорода в обжиговых газах достигается проведением так называемого окислительно-восстановительного обжига.

Для этого руду смешивают перед обжигом с измельченным углем. Часть кислорода воздуха расходуется на горение углерода, в результате чего парциальное давле-

ние кислорода в печных газах понижается, кроме того, углерод может восстанавливать арсенат по реакции



или



Таким образом, температурный и газовый режимы процесса обжига арсенопиритовых руд являются весьма важными факторами в получении белого мышьяка (высокое качество, хорошее извлечение).

Процесс окисления арсенопирита был исследован с применением дифференциального термического анализа. На рис. 6 представлена термограмма окисления арсенопирита. С помощью измерения изотермических изгибов была определена теплота окисления $FeAsS$, равная 251 ккал/моль.

Практика окислительного обжига

Окислительный обжиг для получения белого мышьяка главным образом производится все еще в печах старого типа (в многосекционных муфельных, отражательных, обжиговых и т. д.).

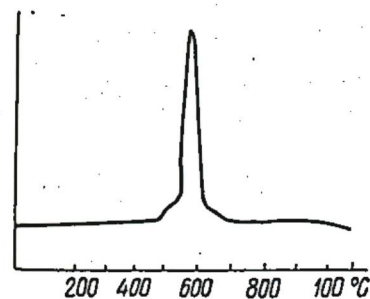


Рис. 6. Термограмма окисления арсенопирита

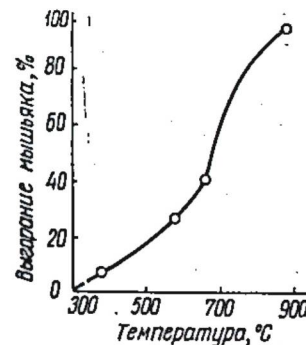


Рис. 7. Зависимость степени выгорания мышьяка от температуры

Усредненная арсенопиритовая руда размером кусков 100—220 мм со средним содержанием мышьяка порядка 25% дробится на куски в 25—30 мм и загружается в от-

ражательную печь для обжига. Печь в плане имеет прямоугольную форму, площадь пода 24,5 м². Объем печи 69,56 м³.

Фундамент печи выполнен из бутового камня на цементном растворе. Печь выложена из огнеупорного кирпича на шамотовой глине. Топка расположена в торцовой части, приспособлена под дрова, но может быть использована и под уголь. Топливо применяется только в начальный период работы печи, а дальше тепло получается за счет экзотермических реакций выгорания мышьяка и серы. Над печью со стороны газоотходов (противоположная торцовая часть) находится металлическая площадка 20,5 м², предназначенная для сушки и загрузки руды. На площадку руда подается вагонеткой по телферному пути.

С боков печь оборудована окнами (по семь окон каждой стороны). Если примем возрастающую нумерацию окон с 1 до 7 начиная с топочного торца, то температура от окна № 7 к окну № 1 будет изменяться от 40 до 900°C. В печи условно можно выделить три зоны: I—7-е и 6-е; II—5-е, 4-е и 3-е и III—2-е и 1-е окна. В первой зоне руда лежит без движения в течение одной смены, во второй зоне руда перемешивается через каждые 30 мин, в третьей руда перемешивается через каждые 25 мин. В общей сложности загруженная порция руды обжигается в течение 16—18 ч. Выгрузка огарка производится через первое окно.

В огарке содержится 1,5—3% остаточного мышьяка. На рис. 7 показана зависимость выгорания мышьяка от температуры.

Из отходящей газопаровой смеси белый мышьяк конденсируется и собирается в специальных камерах. Печи и камеры соединяются через два газохода, изготовленных из котельного железа. Газоходы имеют два люка для их чистки и дроссельные клапаны для регулировки скорости движения газов. Температура отходящих газов в пределах газохода составляет 300°C.

Пылеуловительные камеры, объединенные в десять секций (по 3 камеры в каждой), представляют железобетонные бункера, облицованные теплоизолирующим слоем туфа или смесью кварцевого песка и жидкого стекла. Внутри бункеров имеется шахматная кладка для вати перегородок из огнеупорного кирпича.

Для понижения температуры парогазовой смеси в первых двух секциях установлены две пары металлических кессонов. Выгрузка белого мышьяка из бункеров производится через нижнее разгрузочное отверстие. Изменение температуры в бункерах пылеуловительной системы показано в табл. 18.

Таблица 19
СОСТАВ ПРОДУКТА
ПО СЕКЦИЯМ

Секция	Содержание As ₂ O ₃ % по данным пред- приятий	
	запада	Гинцет- мета
1	97,2	96,3
2	98,2	96,6
3	96,7	97,2
4	96,2	96,4
5	95,2	94,5
6	94,7	93,4
7	87,3	91,0
8	—	89,0
9	83,96	89,0
10	—	89,5

Таблица 18
ТЕМПЕРАТУРА
В ПЫЛЕУЛОВИТЕЛЬНЫХ
СЕКЦИЯХ

Секция	T, °C	Секция	T, °C
1	140	6	80
2	125	7	70
3	110	8	65
4	100	9	60
5	90	10	50

После секций газопаровая смесь попадает в один общий канал эксгаустерного бора длиной 6 м, соединенный с заводской трубой.

Состав продукта по As₂O₃ в различных секциях показан в табл. 19.

Мышьяковая пыль из последней секции возвращается в обжиговую печь.

На одном из американских заводов [73, 74] мышьяковая сульфидная руда дробится в специальных дробилках, а затем измельчается в шаровых мельницах. Измельченная руда промывается и высушивается. Высушенная руда загружается в верхней части обжиговой печи типа Мак-Дугала высотой 5,5—9 м и диаметром 3—5 м. Перегреватели вращаются со скоростью 5 об/мин. Некоторое количество пыли увлекается вместе с газами. Эту пыль улавливают пылевым сепаратором, который установлен на газоотводном патрубке обжиговой печи. Конденсационная камера сделана из листового свинца. Для увеличе-

ния конденсирующей поверхности камеры разделяют на несколько секций. Чтобы лучше конденсировались пары As_2O_3 , камеру опрыскивают водой, сконденсированный материал концентрируется в собирательном баке.

При этом из содержащейся в конденсате серы может образоваться серная кислота. Раствор затем фильтруется в вакуумных фильтрах. Для уменьшения влаги до 20—25% в отфильтрованную смесь добавляют сухую трехокись мышьяка. Далее пропускают через вращающуюся сушильную печь; футерованную фарфором. Для предотвращения возгонки As_2O_3 температура печи должна быть не выше 180°C.

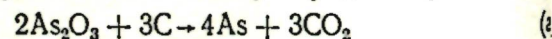
Полученный сырой белый мышьяк очищается перигонкой в обжиговых печах диаметром 3—4 м. Оптимальная температура процесса 245°C.

Окончательно пары As_2O_3 конденсируются в деревянных камерах с перегородками, расположенными в желобах с фарфоровым конвейером. На 1 м² конденсаторной поверхности получается около 1 кг белого мышьяка. Готовый продукт содержит 99,0% As.

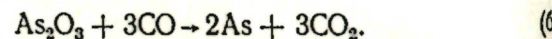
Белый мышьяк можно получать из сульфидных руд мышьяка в электрических муфельных печах.

Восстановление белого мышьяка до металлического мышьяка

Для получения металлического мышьяка As_2O_3 восстанавливают углем или окисью углерода по реакции

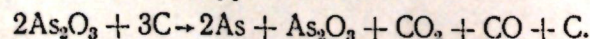


или



Однако авторами [75] было установлено, что реакция (a) не протекает до конца, содержание мышьяка в продуктах реакции редко превышает 65% от выхода его, рассчитанного из стехиометрического уравнения (a). Это объясняется различием удельных теплоемкостей As_2O_3 и C и сравнительно низкими температурами испарений отдельных модификаций As_2O_3 , сублимирующихся часто до начала заметного развития реакции восстановления.

Поэтому гораздо чаще на практике выход мышьяка определяется согласно уравнению



Восстановление As_2O_3 с помощью CO [76] увеличивает выход мышьяка, но при этом резко увеличивается расход восстановителя (в 14 раз против теоретического), что экономически невыгодно.

Практика восстановления As_2O_3 . На одном из американских заводов [77] металлический мышьяк получают восстановлением трехоксида мышьяка (As_2O_3) древесным углем в батарее из четырех газовых печей.

Три из этих печей вмещают около 100 кг шихты, а четвертая печь рассчитана на 200 кг.

Шихта смешивается в смесителях в пропорции 1 кг древесного угля на 4 кг трехоксида мышьяка. Производительность установки 150 кг в день или не менее 2000 кг металлического мышьяка в месяц.

Печи сделаны из стальной трубы, футерованной огнеупорным кирпичом в стальном кожухе.

Запужасмый конец трубы закрыт глиняной сеткой, в которую вставлена медная водопроводная труба для предотвращения утечки паров мышьяка. Сзади к реторте присоединен водоохлаждающий конденсатор, который имеет отверстие для выхода газов.

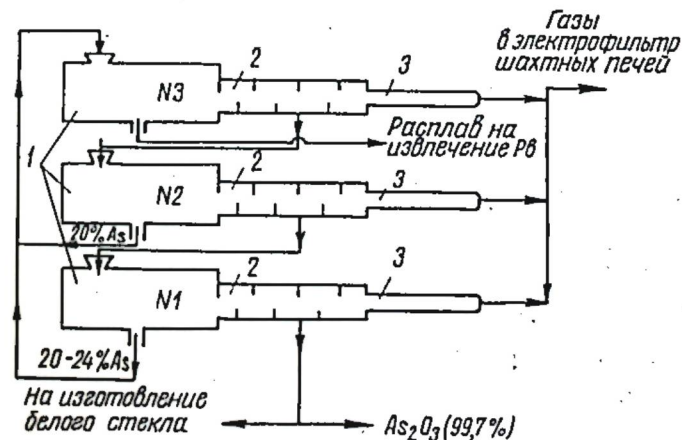


Рис. 8. Схема производства металлического мышьяка:

1 — печь; 2 — кирпичный канал; 3 — спусковой канал

Период действия большой печи около 10 ч, а маленьких 7 ч.

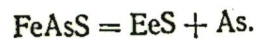
По окончании процесса реторта и конденсатор охлажда-

даются, после чего из конденсатора извлекается металлический мышьяк, а затем упаковывается.

На заводе Мульдехюфте [78] металлический мышьяк получают, пропуская пары As_2O_3 через слой раскаленного кокса, затем пары конденсируются. Схема производства металлического мышьяка показана на рис. 8.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МЫШЬЯКА ДИССОЦИИРУЮЩИМ ОБЖИГОМ

Как правило, мышьяк из арсенопиритовой руды получают окислительно-восстановительным методом. Однако известна возможность [52, 53] получения металлического мышьяка диссоциирующим обжигом арсенопирита по реакции



Имеются также указания [79, 70], что получение металлического мышьяка сублимацией из арсенопирита возможно. Но данные по величинам выхода мышьяка из арсенопирита и температуре начала диссоциации последнего противоречивы. В [79] указывается, что при диссоциации может быть возогнано только 50% мышьяка от общего его содержания в арсенопирите.

Установлено также, что при 600°C арсенопирит разлагается на 13,3%, а при 800°C на 65,11% [70].

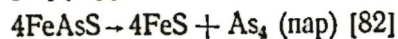
В [72] указано, что арсенопирит заметно начинает разлагаться при 220°C.

Подробное же описание технологии нового варианта получения мышьяка диссоциацией арсенопирита в литературе до последнего времени отсутствовало.

Детальное исследование этого процесса было проведено автором*, результаты исследования изложены ниже.

Теоретические основы. Расчет термодинамических констант для $FeAsS$ стал возможен после экспериментальных исследований [80, 81].

В работе [81] упругость пара мышьяка для реакции



определяли с помощью одного из вариантов статического метода, известного под названием метода «кварцевой ложки».

В исследовании [80] давление паров мышьяка над арсенопиритом определили термографическим методом. Сущность этого метода заключается в определении температур, при которых давление диссоциаций достигает заданной величины внешнего давления.

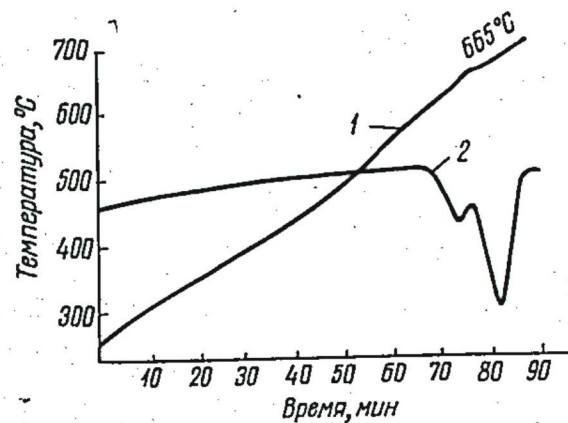


Рис. 9. Термограмма арсенопирита при давлении 310 мм рт. ст.

На рис. 9 приводится характерная термограмма нагрева арсенопирита в атмосфере гелия при давлении 310 мм рт. ст.

На термограммах обнаруживаются два эндотермических эффекта: первый из них, по-видимому, отвечает распаду структуры арсенопирита, а второй — переходу мышьяка в паровую фазу.

При температурах, когда достигается давление пара мышьяка выше 1 ат, процесс разложения начинается сразу по всему объему вещества.

Таким образом, этот процесс аналогичен процессу кипения жидкостей, а медленный распад при более низких температурах — их испарению.

Из сказанного следует, что процесс диссоциации выше равновесной температуры протекает быстро и практически не зависит от степени дисперсности исследуемого образца.

* Рцхиладзе В. Г. Диссертация, Грузинский ин-т металлургии, 1964.

Достижение равновесной температуры на термограммах простой записи фиксируется появлением горизонтальных отрезков, определяющих равновесную температуру диссоциации арсенопирита.

Значение температуры, необходимой для определения температурной зависимости упругости пара мышьяка, находилось по второму эндотермическому эффекту, фиксируемому прямыми участками на термограммах простой записи.

Результаты определения упругости диссоциации арсенопирита термографическим методом согласуются с данными, полученными Штратдом и Пидженом [81], и выражаются уравнением

$$\lg p = \frac{-6596}{T} + 9,52.$$

Экспериментальные значения упругостей пара мышьяка, определенные этими методами при разложении арсенопирита, были использованы для расчетов термодинамических функций FeAsS [80].

В результате расчетов термодинамических констант для реакций образования FeAsS получены следующие значения [80]:

$$\Delta H_{298}^0 = -9483 \text{ кал/моль},$$

$$S_{298}^0 = 24,6 \text{ кал/(моль} \cdot \text{град)},$$

$$C_{p\text{FeAsS}} = 15,03 + 9,7 \cdot 10^{-3} T + 0,34 \cdot 10^{-5} T^{-2},$$

$$\Delta Z_T^0 = -23376 - 3,1 T \lg T - 0,71 \cdot 10^{-3} T^2 - \\ - 0,36 \cdot 10^5 T^{-1} + 6,34 T$$

в пределах температур 818—1100°K.

Кинетику разложения арсенопирита впервые изучили авторы работы [83] в атмосфере гелия на установке, обеспечивающей автоматическую регистрацию потери массы испытуемого образца.

Для опытов была использована измельченная практически мономинеральная руда, зерна которой отбирались вручную, а также вырезанные из крупнокусковой руды кубики с длиной ребра 6 мм.

Полученные продукты содержали 43,77% As и 35,74% Fe, количество серы отвечало содержанию в FeAsS .

Кинетика разложения арсенопирита изучалась в температурных интервалах 600—800°С для кубиков и 550—700°С для измельченного материала.

Результаты опытов графически представлены на рис. 10, на котором построены кривые зависимости количества возогнанного мышьяка (в процентах) от продолжительности нагрева кубиков, измельченной руды (с размерами зерен 1; 0,25; 0,5 мм) и порошка (с размерами зерен < 0,25 мм).

Как видно, заметное разложение кубиков арсенопирита отмечается при 600—625°С, а измельченного материала — при 550—575°С.

Повышение температуры значительно ускоряет процесс разложения арсенопирита, однако выше 800°С для кубиков и 700°С для измельченного материала возрастание температуры практически мало влияет на ход процесса.

При переходе от кубиков к порошковым материалам скорость разложения арсенопирита значительно возрастает. Так, например, для разложения 80% кубиков при 700°С необходимо 15 мин, в то время как для достижения аналогичной степени диссоциации измельченного материала (с размерами зерен 1 мм) требуется всего 1,2 мин.

На кинетику процесса разложения порошковых материалов степень измельчения при 700°С не сказывается; ее влияние заметно лишь при более низких температурах.

Процесс разложения арсенопирита с самого же начала протекает весьма интенсивно. Индукционный период разложения отмечается только при 550°С, убыль массы образца при этой температуре фиксируется лишь через 3—6 мин после нагрева образца.

Следует отметить, что вплоть до высоких значений убыли массы опытные навески арсенопирита диссоциировали с постоянной скоростью. Об этом свидетельствует прямолинейность участков кривых (рис. 10, 11, а), длина которых растет по мере повышения температуры.

Добавка NaCl , KCl , Na_2SO_4 , NaF , CaF_2 не влияет на скорость разложения арсенопирита; процесс заметно ускоряется при добавках соды до 5% и замедляется при повышении количества последней в навеске до 10% (рис. 12).

Для уточнения химизма процесса были выполнены

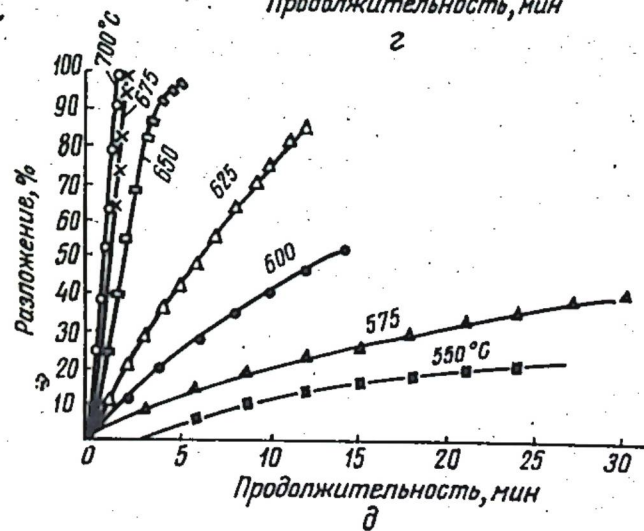
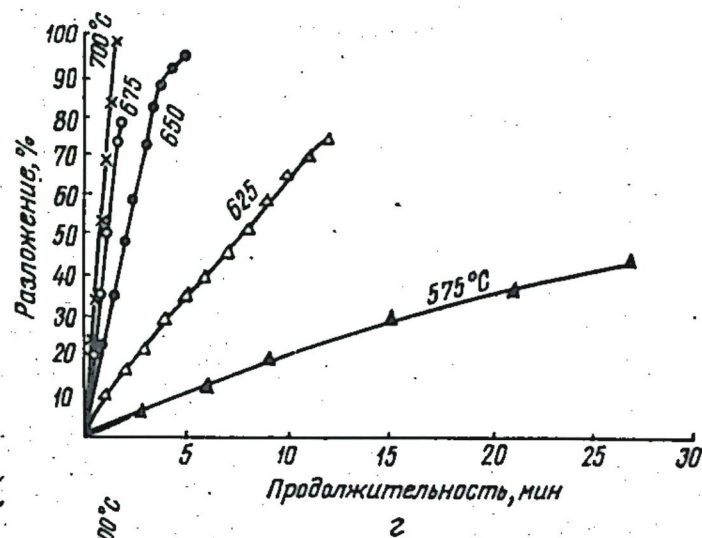
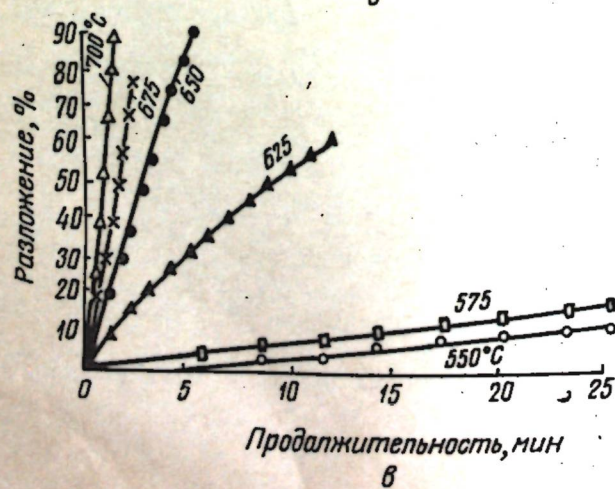
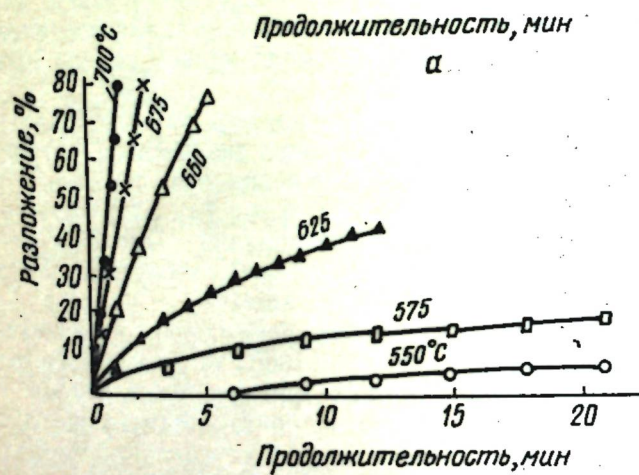
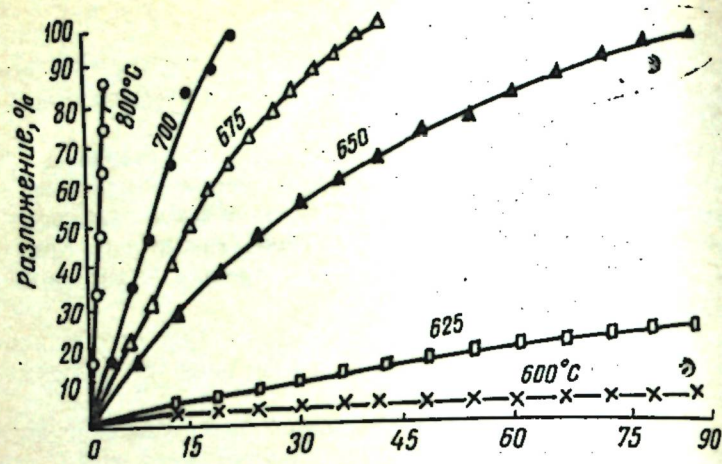


Рис. 10. Разложение арсенопирита:
а — кубики; б — зерно 1 мм; в — зерно 0,5 мм;
г — зерно 0,25 мм; д — < 0,25 мм

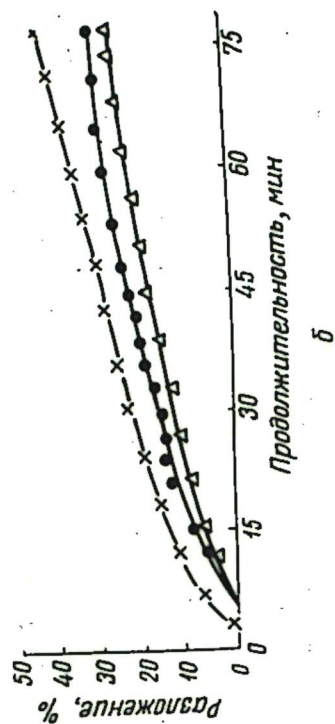
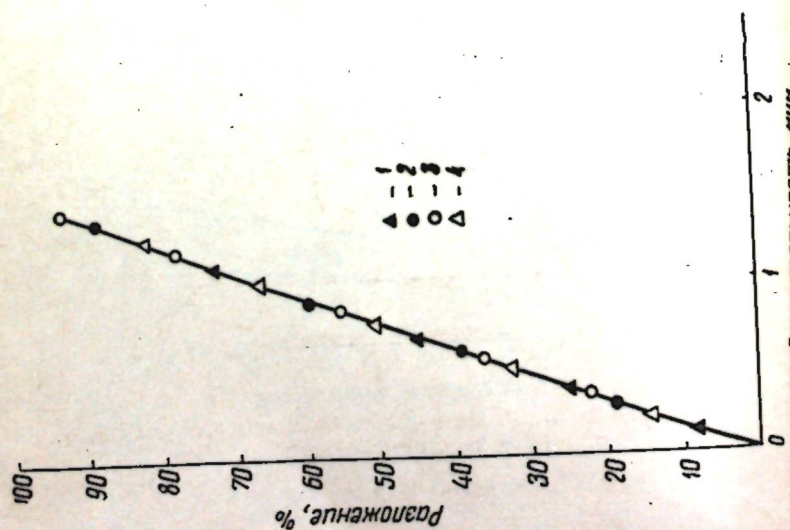


Рис. 11. Разложение арсенопирита при различном измельчении и температуре нагрева: 1 — 1—0,5 мм; 2 — 0,5—0,25 мм; 3 — 0,25 мм; 4 — 0,25 мм

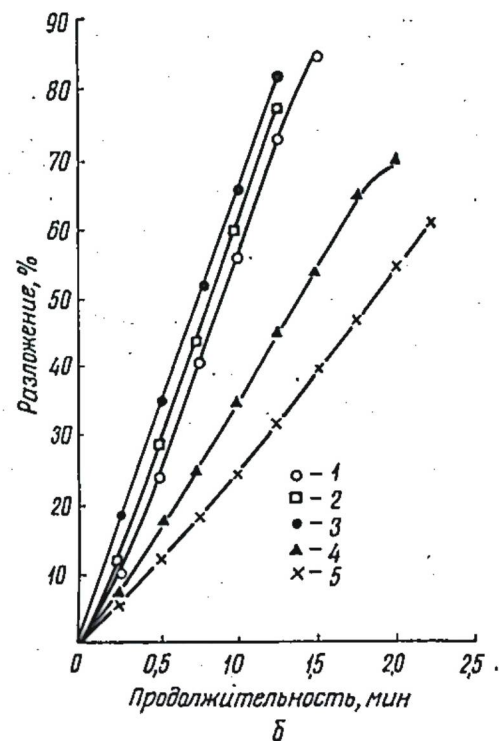
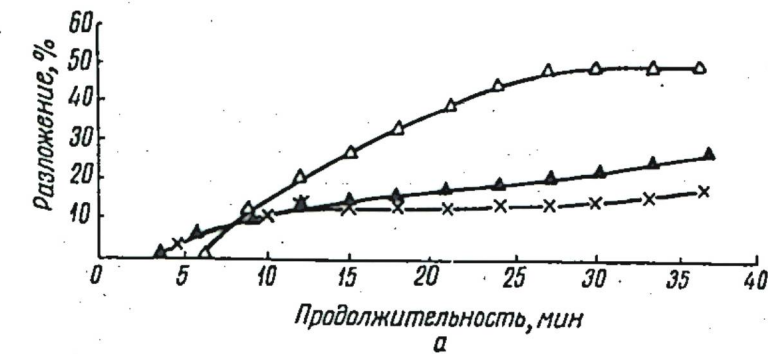


Рис. 12. Влияние добавки соды на разложение арсенопирита при различной температуре нагрева: а — 550°C; б — 650°C; 1 — 1%; 2 — 2%; 3 — 3%; 4 — 10%; 5 — без добавки
Δ — с добавкой 5% Na_2CO_3

балансовые опыты, при которых химическому анализу подвергли как остатки, так и конденсаты. Было установлено, что при диссоциации арсенопирита удаляется $<1\%$ серы от ее исходного содержания в руде.

Согласно данным рентгенографических исследований, в результате разложения порошков арсенопирита образуется соединение с параметрами сернистого железа и, судя по его магнитным свойствам, по-видимому, пирротин. По мере развития процесса разложения линии пирротина на рентгенограммах усиливаются. Исходный арсенопирит и продукт, получаемый после разложения его на 6%, имеют параметры: $d=2,4$ и $1,8$; при его разложении на 30 и 100% $d=2,07$.

При микроскопическом изучении шлифов кубиков (6 мм) после разложения арсенопирита (рис. 13) обнаружено образование рыхлой фазы пирротина.

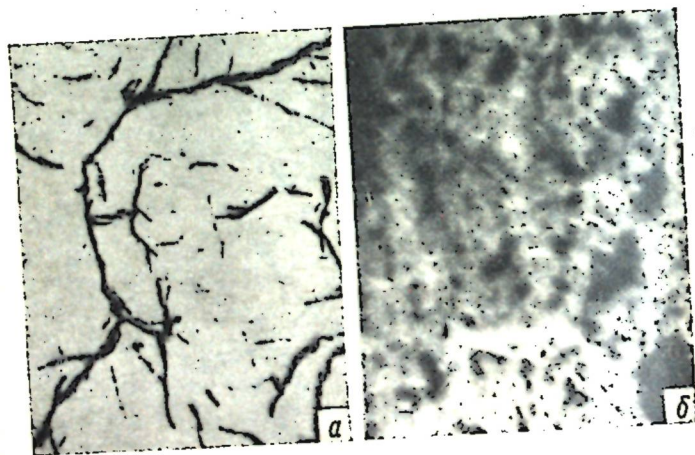


Рис. 13. Микроструктура арсенопирита (а) $\times 47$ и пирротина (б) $\times 210$ (после диссоциации арсенопирита).

Если при относительно низких температурах (рис. 14) процесс разложения арсенопирита развивается на поверхности кубиков (на гранях и ребрах), то с повышением температуры (рис. 15) диссоциации в значительной мере подвергаются глубинные участки кубиков (главным образом по границам раздела зерен и дефектам).

При относительно высоких температурах процесс раз-

ложения развивается одновременно по всему объему образца и кубики арсенопирита сильно растрескиваются (рис. 16).

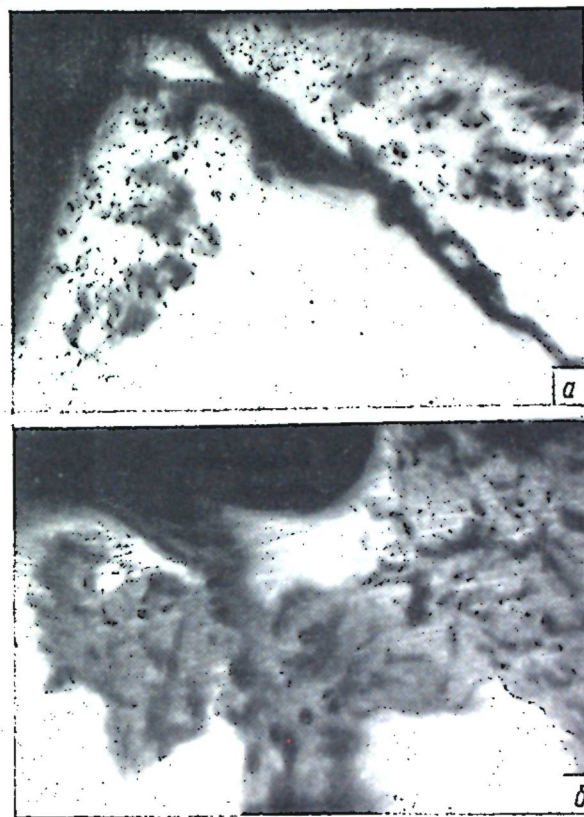


Рис. 14. Микроструктура арсенопирита (периферийная часть кубика; температура диссоциации 625°C) с отгонкой мышьяка:

а — $10,8\%$, $\times 90$; б — $43,5\%$, $\times 210$

При нагреве в химически нейтральной атмосфере из арсенопирита сублимируется практически чистый мышьяк; улет серы, сублимация которой также наблюдается при этом процессе, составляет менее 1% от исходного содержания ее в арсенопирите.

FeAsS по кристаллохимическим признакам близок к полисоединениям типа пирита и леллингита [84], структуры которых характеризуются наличием дискретных групп S_2 и As_2 с гомеоплярными связями и идентичны со структурой хлорида натрия: центры групп S_2 , As_2 и Fe занимают положение ионов хлора и натрия в NaCl.

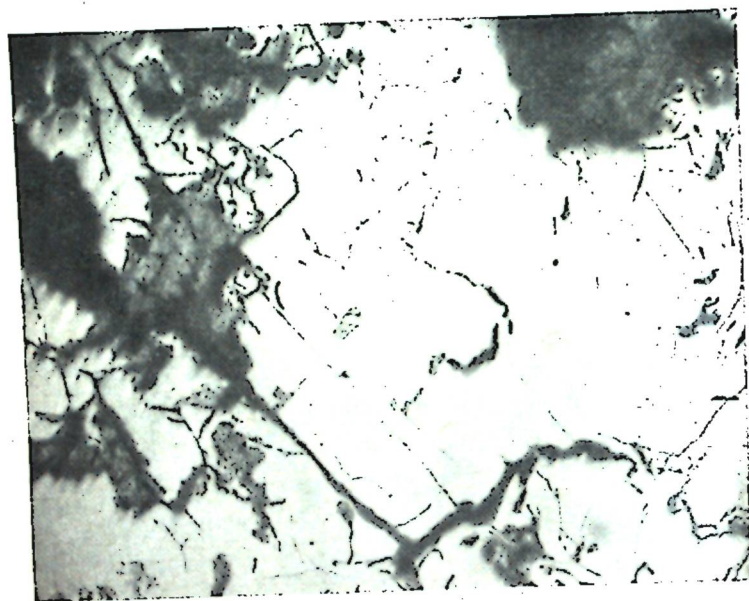


Рис. 15. Микроструктура арсенопирита с 42,5%-ной отгонкой мышьяка. Температура диссоциации 700°C , $\times 25,9$

Структура арсенопирита (рис. 17) отличается наличием смешанных групп AsS и меньшей симметрией вследствие замещения групп S_2 группой AsS.

Так же как пирит и леллингит, арсенопирит неустойчивое соединение и при повышенных температурах диссоциирует с выделением As.

Процесс диссоциации всегда сопровождается двумя соседними эндотермическими эффектами — большим и малым.

При всех внешних давлениях малый эндоэффект всегда предшествует большому. Изменение внешнего давления влияет на равновесную температуру обоих эффек-

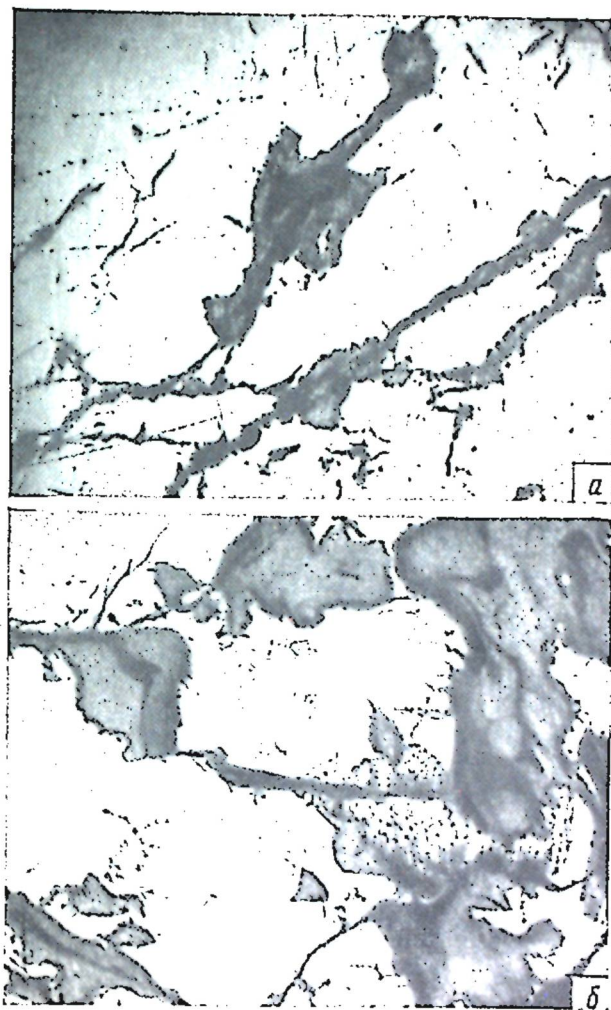


Рис. 16. Микроструктура арсенопирита с отгонкой мышьяка. Температура диссоциации 800°C , $\times 25,9$:
а — 8%; б — 41%

тов. Таким образом, малый эндоэффект является как бы подготовительной стадией процесса разложения FeAsS , за которой следует бурное испарение As , сопровождающееся большим эндоэффектом.

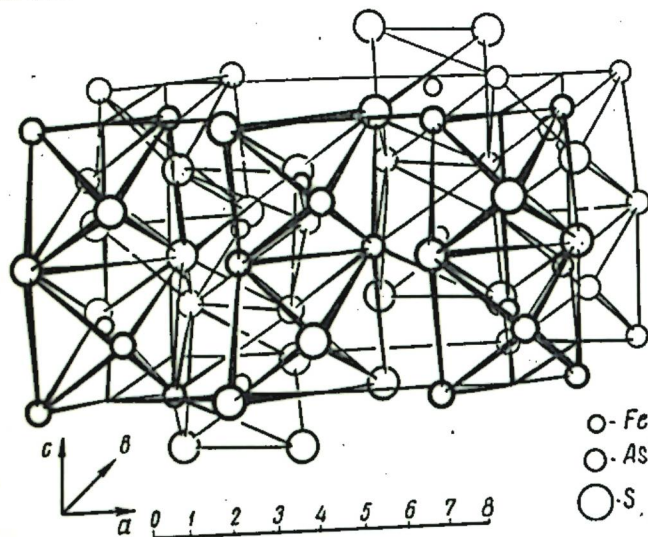


Рис. 17. Структура арсенопирита

Индукционный период, предшествующий процессу диссоциации арсенопирита при низких температурах (подготовительная стадия процесса) и не обнаруживаемый при повышенных температурах, по-видимому, объясняется ускорением кристаллохимического акта при высоких температурах.

На основании вышеизложенного можно предположить, что процесс термического разложения арсенопирита складывается из следующих последовательных стадий:

- 1) разрыв связей As с Fe и S ;
- 2) образование твердого раствора As в FeS ;
- 3) возникновение кристаллов пирротина и пара As из пересыщенного раствора;
- 4) адсорбция пара As на поверхности новой фазы (пирротина);
- 5) десорбция пара As , адсорбированного на поверхности пирротина;

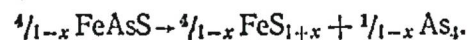
6) диффузия пара As через рыхлую структуру пирротина.

Мышьяк обладает сравнительно малой растворимостью в FeS [85, 86]. По мере развития реакции раствор быстро пересыщается мышьяком, после чего происходит распад раствора.

Стадии 1, 2, 3 представляют собой этапы кристаллохимического превращения, в процессе которого химические реакции сопровождаются перестройкой кристаллической решетки.

При сравнительно высоких температурах сама реакция (кристаллохимическое звено) протекает достаточно быстро и может лимитировать лишь начало процесса.

Таким образом, суммарный процесс разложения можно представить в виде уравнения



Заслуживает особого внимания тот факт, что при температурах ниже 700°C степень измельчения материала заметно влияет на кинетику процесса, а при более высоких это влияние исчезает.

Между тем, если допустить, что при пониженных температурах лимитируемой стадией процесса разложения арсенопирита является скорость самого химического акта диссоциации, а при высоких режим процесса подчиняется закономерностям диффузионной кинетики, то влияние степени измельчения материала на скорость процесса должно было бы обнаруживаться именно при высоких температурах.

Более того, характер кинетических кривых свидетельствует о том, что с повышением температуры процесса не переходит в диффузионную область. Образование (и тем более развитие) фазы пирротина требует не только распада структуры арсенопирита, но и удаления мышьяка с реакционной поверхности.

После завершения начальных этапов процесса при повышенных температурах лимитирующей стадией становится сам процесс сублимации мышьяка.

Экспериментальные данные по кинетике разложения были проанализированы с помощью уравнения [87]:

$$\frac{dG}{dt} = K(1 - G)^{1/2},$$

или после интегрирования при начальных условиях $G=0, t=0$

$$1 - (1 - G)^{1/2} = Kt,$$

где G — степень испарившегося вещества в долях единицы.

Этому уравнению подчиняются процессы, сопровождающиеся сублимацией продуктов реакции.

Как видно из кинетических кривых (рис. 10), при температурах интенсивного протекания процесса изменение количества (% по массе) арсенопирита со временем подчиняется прямолинейной зависимости, т. е. скорость диссоциации арсенопирита остается постоянной; согласно расчетам соответствующая энергия активации процесса равна 32 000 кал/моль.

Следует отметить, что это значение близко величине теплоты испарения мышьяка, равной 30 000 кал/моль.

Процесс разложения арсенопирита начинается с наружной поверхности минерала и интенсивно развивается по микротрещинам и границам раздела зерен. Структура полученного пирротина очень рыхлая и не затрудняет удаления мышьяка.

Развитие свободной поверхности путем измельчения исходного материала облегчает сублимацию мышьяка и тем самым ускоряет процесс диссоциации арсенопирита. Когда равновесная упругость пара мышьяка достигает одной атмосферы, степень измельчения арсенопирита не влияет уже на скорость процесса.

При переходе от мелких фракций арсенопирита к кубикам температурный предел (700°C), выше которого степень измельчения перестает оказывать влияние на скорость диссоциации, возрастает.

Незначительное влияние на скорость процесса температуры выше некоторых значений (например, 700°C для измельченного арсенопирита), по-видимому, объясняется резким возрастанием давления парообразного мышьяка в реакционной зоне, сильно затрудняющего испарение мышьяка из конденсированной фазы.

Сублимацию мышьяка из арсенопирита проводили В. Г. Рцхиладзе и Г. Н. Звиададзе, методика экспериментирования описана в работе [88].

Проведенные в струе азота и атмосфере воздуха сравнительные опыты [88] показали одинаковую степень уле-

тучивания мышьяка. Вместе с тем было установлено, что в потоке азота конденсат получается худшего качества (более аморфный и рассеянный по конденсатору), чем в атмосфере воздуха. Правда, в последнем случае в начальном периоде нагревания отмечается некоторое выгорание серы и мышьяка, однако этот угар элементов незначителен и количественно не отражается на балансе. Кроме того, продукты окисления мышьяка и взаимодействия его с сернистым газом конденсируются при значительно более низких температурах, чем пары мышьяка, и не приводят к загрязнению последнего.

Качество конденсата металлического мышьяка имеет важное значение для последующего отделения продукта от конденсатора и его хранения.

В частности, аморфный порошкообразный продукт на воздухе быстро окисляется и распыляется; это приводит к загрязнению металлического мышьяка и ухудшению санитарных условий труда.

Исходя из этих соображений, в дальнейшем эксперименты проводились в статических условиях — в атмосфере воздуха в закрытой реторте.

Первую серию опытов проводили на богатой руде, содержащей 43,5 As, что соответствует 94% FeAsS. Согласно анализам, сера в руде целиком была связана в виде FeAsS и, следовательно, отобранный образец не был загрязнен другими сернистыми соединениями.

Для опытов руда измельчалась и сортировалась по фракциям: <0,25, 0,5—0,25, 1—0,5, 2—1, 2,5 и 25 мм и для удаления влаги сушилась до постоянной массы.

В табл. 20 сведены результаты опытов по определению влияния температуры на степень улетучивания мышьяка из богатой руды (рис. 18).

Процентное количество сублимированного мышьяка рассчитывалось по содержанию его в остатке и исходной навеске. Относительный улет серы в процентах вычисляли из величины отношения разности между уменьшением массы навески и массы сублимата мышьяка к исходному содержанию серы в навеске.

Процесс интенсивно протекает выше 700°C. При этом масса навески убывает преимущественно за счет сублимации мышьяка. Степень улетучивания серы практически постоянна в течение всего процесса.

При двухчасовой выдержке возрастание температуры

Таблица 20
ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ УЛЕТУЧИВАНИЯ МЫШЬЯКА
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Темпера- тура, °C	Остаток		Улетучивание мышья- ка и серы, %		Убыль массы навески, %
	масса, г	содержание мышьяка	по мышья- ку	по сере	
650	38,76	41,74	17,13	—	3,1
675	37,83	40,3	12,45	—	5,43
700	29,22	24,64	58,6	10,8	27,6
725	25,02	13,6	80,5	14,8	37,8
750	24,5	11,94	83,1	13,8	38,8
775	24,19	10,53	84,7	11,63	39,6
800	23,76	6,92	90,05	6,45	40,07
850	23,31	5,77	92,03	8,46	41,7
900	22,53	0,85	95,1	11,7	43,5
970	37,18	39,6	16,2	—	7,05

Примечание. Навеска 40 г, содержание мышьяка 17,4 г (43,5%),
содержание серы 7,4 г (18,5%), продолжительность опыта 2 ч, крупность
зерен руды 1-0,25 мм.

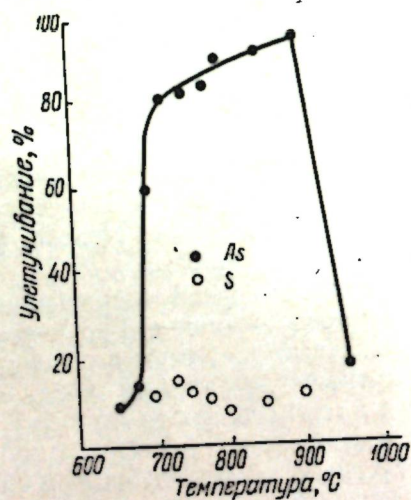


Рис. 18. Зависимость улетучивания мышьяка и серы от температуры (продолжительность нагрева 2 ч)

выше 725°C относительно мало влияет на степень улетучивания мышьяка, а выше 900°C приводит к резкому ухудшению показателей процесса ввиду спекания и частичного оплавления навески.

Для определения влияния продолжительности нагрева на процессы сублимации мышьяка и серы была выполнена дополнительная серия опытов, результаты которых графически представлены на рис. 19.

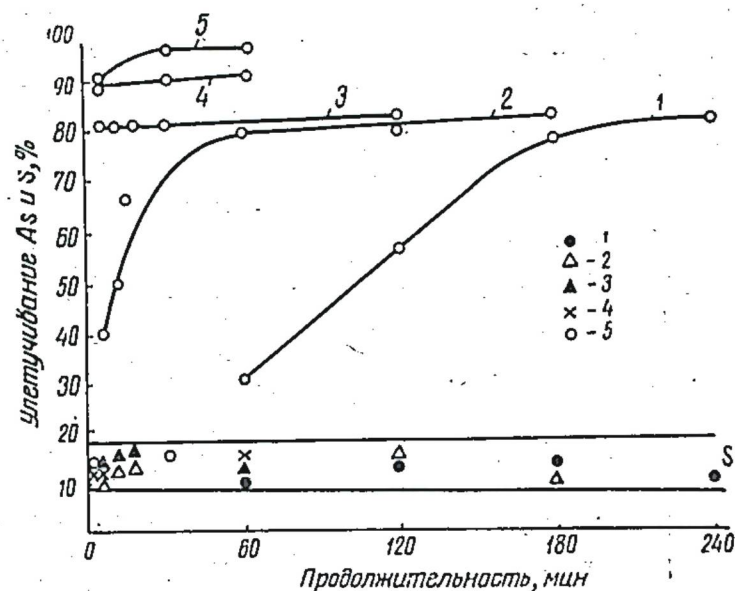


Рис. 19. Зависимость улетучивания мышьяка и серы от длительности нагрева руды:
1-700°C; 2-725°C; 3-775°C; 4-800°C; 5-900°C

Как видно, с увеличением продолжительности нагрева руды степень сублимации мышьяка возрастает и кривая зависимости улетучивания мышьяка затухает; чем выше температура, тем раньше выявляется затухающий характер кривой, однако при высоких температурах наблюдается более полная сублимация мышьяка.

Как показывают данные табл. 21, степень улетучивания серы почти не зависит от времени нагрева руды и при всех температурах практически постоянна. Это свидетельствует о том, что сера удаляется из руды в начальный

Таблица 21
ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ УЛЕТУЧИВАНИЯ МЫШЬЯКА ОТ
ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ НАГРЕВА РУДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Продол- житель- ность мин	700°C			725°C			775°C			800°C			900°C		
	Улетучивание As, %	Улетучивание S, %	Убыль массы навески, %	Улетучивание As, %	Улетучивание S, %	Убыль массы навески, %	Улетучивание As, %	Улетучивание S, %	Убыль массы навески, %	Улетучивание As, %	Улетучивание S, %	Убыль массы навески, %	Улетучивание As, %	Улетучивание S, %	Убыль массы навески, %
1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	89,3	10,6	—	11,2	—	41,7
3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	88,8	11,6	40,6	—	—	—
5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	90,4	14,9	42	13,5	—	43,3
30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	95,3	—	—
60	31,0	7,7	14,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	53,6	10,8	27,6	84,7	14,85	37,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
180	60,2	1,35	37,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
240	63,2	9,57	38,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

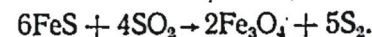
Примечания: 1. Навеска 40 г, содержание мышьяка 17,4 г (43,5%), содержание серы 7,4 г (18,5%), крупность зерен руды 1—0,5 мм. 2. При 750°C и продолжительности нагрева 30 мин масса навески убывает на 38,8%.

период нагрева в виде сернистого ангидрида, образующегося за счет ее окисления кислородом воздуха в объеме реторты.

Кроме этого, в опытах было установлено, что сера сублимируется не только в виде газообразных продуктов окисления.

На холодных частях конденсатора (отдельно от главной массы кристаллического конденсата) после опытов обнаруживался аморфный налет вещества желтовато-коричневого цвета, состоящий из смеси мышьяковистого ангидрида и серы (по-видимому, сернистого соединения мышьяка).

Очевидно, этот налет образовывался в результате вторичных реакций сернистого ангидрида с арсеником и продуктом его разложения — сернистым железом. Об этом свидетельствуют литературные данные*, согласно которым возможно образование серы и сульфидов мышьяка при взаимодействии сернистого газа с арсеником и сульфидом железа по реакциям:



В последующей серии опытов изучали влияние степени измельчения руды на сублимацию мышьяка. Степень улетучивания мышьяка зависит от величины крупности руды; в частности, укрупнение зерен > 1 мм приводит к резкому ее снижению.

Зависимость степени улетучивания мышьяка от величины крупности руды приведена ниже (температура опыта 725°C, продолжительность нагрева руды 30 мин):

Крупность зерен руды, мм	< 0,25	0,5—0,25	1,0—0,5	2—1	2,5	5	25
Степень улетучивания мышьяка, %	85,8	76,7	76,1	44,5	41,5	49,8	46,3

Однако результаты опытов, проведенных при 900°C с навесками руды с различной степенью дисперсности, свидетельствуют о независимости процесса сублимации мышьяка от крупности зерен исходного материала. Для выяснения зависимости степени улетучивания мышьяка

* Патент (ФРГ), № 1008714, 1957.

от продолжительности нагрева различных фракций руды была выполнена серия опытов, результаты которых приводятся в табл. 22 и графически представлены на рис. 20.

Таблица 22
ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ УЛЕТУЧИВАНИЯ МЫШЬЯКА ОТ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ НАГРЕВА ПРИ РАЗЛИЧНОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ РУДЫ (ТЕМПЕРАТУРА ОПЫТА 725°C)

Крупность зерен, мм	Продолжительность нагрева, мин					
	5	10	15	30	60	120
<0,25	42,1	58,2	—	85,8	—	—
0,5—0,25	40,4	55,2	70,6	76,7	—	—
1—0,5	39,0	49,2	67,5	76,1	—	—
5,0	26,6	—	38,2	51,5	62,0	84,3
25,0	19,6	33,8	—	46,3	59,4	76,1

Из табл. 22 видно, что по мере повышения степени измельчения руды процесс улетучивания мышьяка ускоряется (при продолжительности нагрева до 60 мин). Однако при длительных нагревах степень удаления мышьяка из крупнокусковой руды практически такая же, как из более измельченной.

Далее экспериментировали руды усредненного состава. В результате усреднения руды минералами, сопутствующими FeAsS, происходит заметное разубоживание содержания мышьяка. При анализе различных проб усредненной руды было установлено, что с понижением в них содержания мышьяка снижается и содержание серы. Правда, в усредненных пробах определяется некоторый избыток серы сверх стехиометрического количества, необходимого для ее связывания в арсенопирит. Это указывает на наличие в руде пирита, присутствие которого было так же доказано минералогическими исследованиями. Однако содержание пирита незначительно и разубоживание руды происходит главным образом за счет окисных минералов (кварца, алюмосиликатов и т. д.).

Для изучения процесса сублимации мышьяка из руд усредненного состава исследовали различные сорта проб.

Одна из проб содержала 25,69% As и 13,50% S. Расчеты показали, что из общего содержания серы в руде не связано с арсенопиритом 2,57% S.

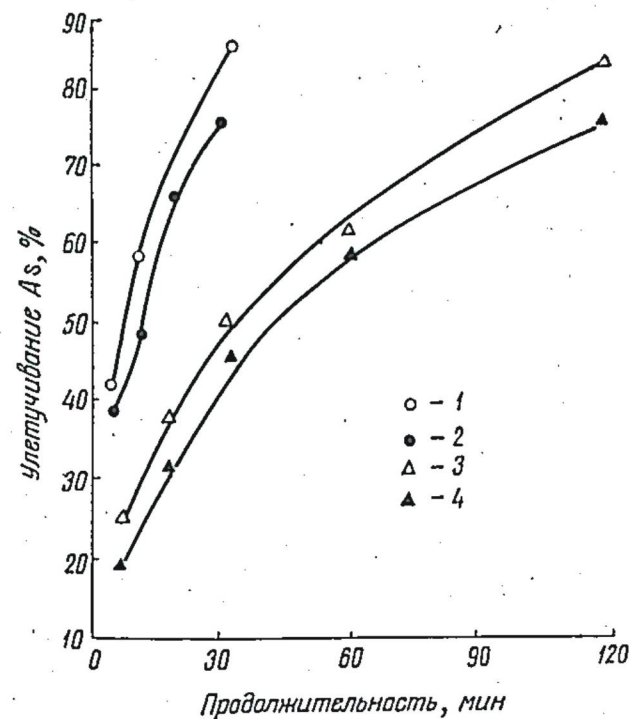


Рис. 20. Зависимость улетучивания мышьяка от длительности нагрева при различном измельчении руды (температура нагрева 725°C):

1—0,25 мм и ниже; 2—1—0,5 мм; 3—5 мм; 4—25 мм

В табл. 23 и на рис. 21 приведены результаты исследования влияния температуры на сублимацию мышьяка из усредненной руды.

Процесс улетучивания мышьяка из усредненной руды интенсивно проходит выше 700°C, но в отличие от богатой руды значительная сублимация мышьяка из усредненной руды наблюдается и при более низких температурах. С повышением температуры растет степень улетучивания, однако подъем температуры выше 725°C относительно мало сказывается на сублимации мышьяка.

При определении степени улетучивания серы расчетным методом, использованным для богатой руды из отношения разности между убылью массы руды и количе-

ством улетучившегося мышьяка к исходному содержанию серы, были получены значительно более высокие величины (см. табл. 17), чем это отвечает содержанию серы по данным химического анализа остатков.

Таблица 23

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ УЛЕТУЧИВАНИЯ МЫШЬЯКА ИЗ УСРЕДНЕННОЙ РУДЫ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Темпе- ратура, °C	Остаток				Степень улетучи- вания As, %	Степень улетучивания S, %	
	содержание As		содержание S			по данным химиче- ского анализа остатков	по убыли массы руды
	г	%	г	%			
650	26,45	21,56	12,59	3,31	26,0	18,7	37,8
675	25,51	20,32	13,11	3,34	33,0	17,9	47,9
700	24,4	16,87	14,32	3,48	46,5	14,4	49,4
725	21,47	7,79	14,07	3,16	77,7	22,4	61,2
750	20,30	4,0	15,69	3,18	89,5	21,8	69,0
775	20,40	3,77	16,37	3,32	90,2	18,5	65,4
800	20,4	2,4	16,57	3,35	93,6	17,7	62,5
850	19,73	1,43	16,46	3,25	96,4	20,5	69,7

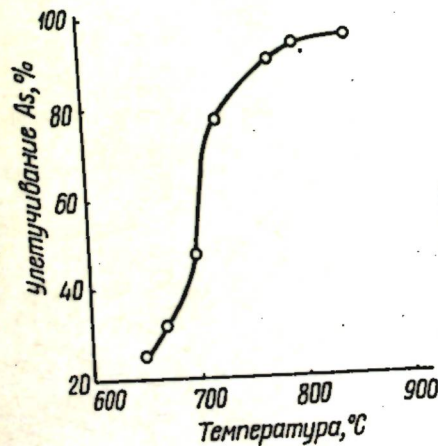


Рис. 21. Зависимость улетучивания мышьяка из усредненной руды от температуры (продолжительность нагрева 2 ч).

Такое расхождение результатов обусловлено разуживанием руды водными минералами, которые теряют воду при температурах ее нагрева. Об этом свидетельствовали образующиеся в процессе опытов капли воды

которые обнаруживали визуально в холодных частях реакционной реторты. По этой причине более достоверными, очевидно, являются данные по улетучиванию серы, которые получены на основе химического анализа остатков. Согласно этим данным (см. табл. 23), повышенные температуры не влияют на степень улетучивания серы и, следовательно, диссоциация арсенопирита в усредненной руде сопровождается лишь сублимацией мышьяка.

Некоторые потери серы в руде могут быть в результате окисления ее кислородом воздуха в объеме реторты и диссоциации пирита.

По-видимому, этим обстоятельством следует объяснить несколько более высокую степень улетучивания серы из усредненной руды по сравнению с ее значениями для богатой.

Как и в случае богатой, нагрев усредненной руды сопровождается образованием желтовато-коричневого налета на холодных частях конденсатора.

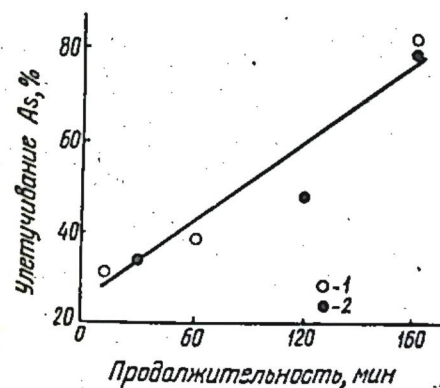


Рис. 22. Зависимость отгонки мышьяка от продолжительности нагрева усредненной (1) и предварительно нагретой руды (2)

Таким образом, на основе этой серии опытов можно заключить, что при нагреве до аналогичных для богатой руды температур из арсенопиритовой руды усредненного состава удается практически полностью отогнать мышьяк.

При осуществлении процесса получения мышьяка в промышленных масштабах (в особенности в условиях периодичности в режиме работы печи) не исключена возможность, что до достижения оптимальных темпера-

тур при нагреве руда может находиться в течение определенного времени при пониженных температурах.

Для выяснения влияния предварительного нагрева при относительно низких температурах на последующую сублимацию мышьяка при высоких температурах были проведены опыты с последовательными стадиями нагрева навески руды в реторте до 550°C , выдержки при этой температуре в течение 2 ч и повторного нагрева и выдержки ее при 700°C . Результаты опытов иллюстрируются на рис. 22. Они показывают, что предварительный нагрев руды при более низких температурах практически не влияет на скорость и полноту сублимации мышьяка при последующем нагреве руды до более высоких температур.

Конденсация мышьяка, сублимированного из арсенопирита

При термической диссоциации арсенопирита образуется элементарный мышьяк в виде пара. Это и понятно, если учесть высокую упругость пара мышьяка при температурах диссоциации арсенопирита.

При разработке метода получения мышьяка путем термического разложения арсенопирита одной из важнейших стадий является выбор наиболее оптимальных условий конденсации его паров.

Как было отмечено выше, несмотря на отсутствие окислительной атмосферы в опытах с использованием проточной струи газообразного азота, конденсат мышьяка получается неудовлетворительного качества. В закрытой реторте конденсат более локализуется, однако значительная часть его (порядка 30% от массы конденсированного мышьяка) получается в малоприспособном мелкокристаллическом порошкообразном виде. Это происходит в результате применения водяного охлаждения реторты. В неохлаждаемой же части печи (сразу же за зоной нагрева) конденсат получается с крупнокристаллическим строением.

Как известно, процесс кристаллизации паров металла состоит из двух последовательных стадий: образования зародышей и формирования металлических частиц (кристаллов). Скорости развития этих двух процессов, кроме концентрации паров и других прочих факторов, в значительной мере определяется температурой, с пони-

жением которой пропорционально растет число зародышей.

Аналогично влияет и степень насыщенности пара, повышение которой благоприятствует образованию зародышей.

При кристаллизации пары металла адсорбируются на поверхности зародыша. За счет выделяющейся теплоты адсорбции поверхность зародыша приобретает температуру более высокую, чем у окружающей среды. Чем выше температура адсорбционного слоя, тем более подвижен адсорбированный атом и тем легче он достигает свободного угла кристаллической решетки. Это способствует образованию кристалла с правильными гранями. И, наоборот, чем ниже температура окружающей среды и более облегчены условия теплоотвода, тем неправильнее развиваются кристаллы и тем скорее утрачивается возможность их упорядоченного воссоединения.

Таким образом, при низких температурах (в условиях резкого охлаждения) образуется большое количество зародышей (центров конденсации), однако из-за затруднения условий их правильного роста конденсат получается мелкокристаллическим (порошкообразным).

Образованию конденсатов подобного вида способствует также разбавление паровой фазы посторонним газом, молекулы которого, концентрируясь на поверхности зародыша, затрудняют адсорбцию частиц металла. Условия развития этого явления особенно облегчаются при наличии проточной струи постороннего газа, когда улучшается теплоотвод с поверхности и происходит механический унос кристаллов из зоны конденсации.

Очевидно, в этом и заключаются причины получения конденсатов худшего качества в описанных выше опытах разложения арсенопирита в струе газообразного азота и образования значительного количества порошкообразного конденсата при резком охлаждении реторты. Методика экспериментирования процесса конденсации мышьяка, сублимированного из арсенопирита, подробно описана в диссертации автора. В результате опытов было установлено, что при изменении температуры нагрева арсенопирита практически полностью локализованные крупнокристаллические конденсаты мышьяка концентрируются на различных участках конденсационной зоны, т. е. с изменением температуры нагрева руды изменя-

лась температура конденсации мышьяка, которая при дальнейшем изложении условно обозначается как «температура начала» конденсации.

Ниже приведены значения температур начала конденсации паров мышьяка в зависимости от температуры нагрева руды (с содержанием 43,5% As):

Температура нагрева руды, °C	689	710	725	750	800	900
Температура начала конденсации, °C	480	484	491	509	517	524

Из приведенных данных следует, что с повышением температуры нагрева руды температура начала конденсации паров мышьяка возрастает (при нагреве в пределах 200°C температура начала конденсации паров повышается на 40°), но незначительно. Это служит признаком того, что в условиях отвода паров мышьяка и при конденсации с повышением температуры в реакционной зоне концентрация паров мышьяка в объеме реторты изменяется мало.

Очевидно, при нагреве усредненной руды концентрация паров мышьяка в объеме реторты будет меньше; соответственно должна снизиться температура начала конденсации отогнанных из этой руды паров мышьяка.

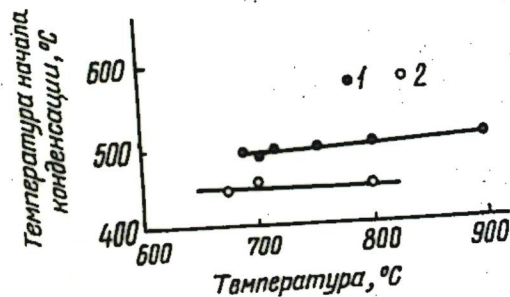


Рис. 23. Зависимость температуры начала конденсации паров мышьяка от температуры нагрева руды:

1 — богатая руда; 2 — усредненная руда

Это подтверждается результатами опытов, графически представленными на рис. 23. Следует отметить, что в условиях отгонки мышьяка из усредненной руды (также как и из богатой руды) металлический конденсат образ-

зуется обособленно от налета смеси и сернистых соединений.

Медленное охлаждение паров мышьяка и его конденсация (при 450—500°C) обеспечили получение крупнокристаллических осадков, в которых доля крупных кристаллов (в виде пластин) составлена не менее 90%. На рис. 24 показан внешний вид полученных осадков. Сле-

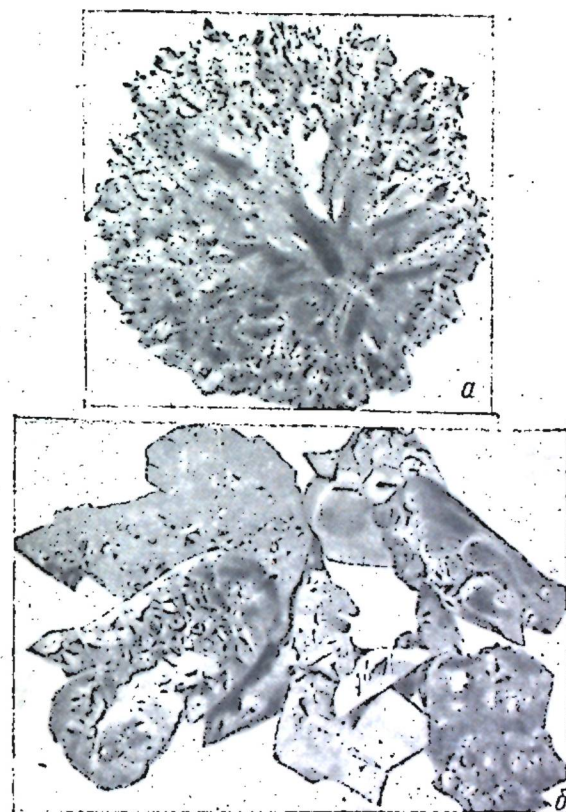


Рис. 24. Конденсаты металлического мышьяка:

а — крупнокристаллический; б — пластины

дует отметить, что часть опытов была проведена также в кварцевых ампулах с диаметром зоны конденсации меньше диаметра зоны нагрева руды в два раза. В этих

опытах все количество сублимированного из руды мышьяка конденсировалось в виде плотных осадков цилиндрической формы.

Результаты химического анализа конденсатов металлического мышьяка приведены ниже, %:

S	0,51
Se	Следы
Bi	0,13
Sb	0,012
Cu	$1 \cdot 10^{-4}$

Установлено также, что содержание в конденсатах железа и других тяжелых металлов ничтожно мало (следы).

Исходя из суммы содержаний основных примесей, отогнанных из арсенопиритовой руды, чистота полученного металлического мышьяка 99,4%.

Таким образом, если в получаемом в настоящее время промышленном продукте содержание мышьяка составляет 98,5%, то вышеописанным способом обеспечивается извлечение из арсенопиритовой руды металлического мышьяка более повышенной степени чистоты.

Таблица 24
СОДЕРЖАНИЕ ПРИМЕСЕЙ
В КОНДЕНСАТАХ В ЗАВИСИМОСТИ
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ КОНДЕНСАЦИИ, %

Температурные пределы, °C	S	Bi	Sb
480—509	0,7	0,23	0,014
517—527	0,3	0,07	0,008

Следует отметить, что на чистоту конденсата заметно влияют температурные условия конденсации паров. Например, полученные при более низких температурах конденсаты более загрязнены примесями. Это следует из данных табл. 24.

Аппарат для получения металлического мышьяка диссоциирующим обжигом арсенопиритовой руды

Описание печи для получения металлического мышьяка методом диссоциирующего обжига в литературе отсутствовало.

На основе экспериментальных данных работы автора Укрнипроцветметом была спроектирована опытно-промышленная печь для получения металлического мышьяка.

Печь состоит из нескольких тепловых зон:

1. Зона предварительного нагрева — для предварительного подогрева руды до температуры 250—300°C.

2. Реакционная зона с температурой 850—900°C, в которой протекает реакция диссоциации арсенопирита.

3. Конденсация возгона — зона с конденсатором, внутри которого выдерживается температура 450—500°C, обеспечивающая конденсацию паров мышьяка.

Кроме того, печь имеет холодильник для кристаллов мышьяка и холодильник для пиритных остатков («хвостов»).

Зона предварительного подогрева представляет собой электрическую печь сопротивления с рабочей температурой 500°C. Стены печи цилиндрические, внутренний радиус 550 мм. Толщина стены 175 мм. Внутренний слой — шамот-легковес, наружный слой — диатолитовая засыпка. Снаружи печь обшита металлическим кожухом.

Внутри печи на специальных керамических полочках расположены спиральные нагреватели.

В печи помещена стальная реторта, в которую загружается порция руды.

Руда нагревается до температуры 250—300°C. Температура контролируется по термореле. По окончании цикла открывается конусный клапан и руда поступает в реакционную зону, а в камеру предварительного нагрева поступает новая порция арсенопиритовой руды. Побочные продукты при нагреве отводятся через гидрозатвор.

Реакционная зона по конструкции аналогична камере предварительного подогрева — электрическая печь сопротивления. Рабочая температура на нагревателях 1000°C.

Стены печи цилиндрические, внутренний радиус 600 мм, толщина стенки два кирпича, внутренний слой — шамот, наружный — шамот-легковес. Снаружи печь обшита металлическим кожухом.

В этой камере происходит разложение арсенопирита и возгонка мышьяка, которая интенсивно протекает начиная с 700°C . Оптимальный диапазон температур реакции $700\text{—}900^{\circ}\text{C}$. Повышение температуры выше 900°C приводит к ухудшению возгонки мышьяка из-за спекания арсенопирита. Для регулирования температуры в указанных пределах предусмотрена установка трех термопар на разных уровнях.

Газообразные продукты реакции по каналу в верхней части реторты поступают в конденсатор. Канал имеет отдельный электрообогрев. Внутри канала поддерживается температура $700\text{—}900^{\circ}\text{C}$ для предотвращения предварительной конденсации паров.

Электронагреватели расположены на съемной крышке. Температура контролируется термопарой.

Проектом предусмотрено два варианта конденсаторов: вертикальный и горизонтальный.

Вертикальный конденсатор — это обогреваемый герметический цилиндр. Камера обогрева конденсатора — электрическая печь сопротивления квадратного сечения. Печь футерована шамотом-легковесом толщиной 230 мм и обшита металлическим кожухом. На керамических подках расположены спиральные нагреватели. Температура в конденсаторе $450\text{—}500^{\circ}\text{C}$. Для контроля температуры установлены две термопары.

Мышьяк конденсируется на стенках конденсатора в виде кристаллов, которые легко счищаются поршнем с пневмоприводом. Далее кристаллы мышьяка поступают в холодильник.

Холодильник представляет собой трубу с водяным охлаждением, где кристаллы охлаждаются до температуры окружающей среды. После охлаждения мышьяк поступает в специальные емкости.

Второй вариант конденсатора — горизонтальный, представляет собой обогреваемую металлическую трубу, в которую помещается гильза.

По окончании процесса открывается герметический шибер и гильза перемещается в холодильник, где охлаждается до температуры окружающей среды. Затем вру-

ную гильзу извлекается из холодильника. Конструкция гильзы разъемная, чтобы дать возможность отдельно снимать кристаллы мышьяка различной чистоты и крупности. При разложении арсенопиритовой руды получают побочные продукты (сернистые соединения мышьяка и его окись, а также вода), которые конденсируются при более низких температурах, чем пары мышьяка.

Для них после конденсатора (в обоих вариантах) предусмотрена специальная емкость, на стенках которой они осаждаются. Далее через гидрозатвор газы выбрасываются в трубу.

Прореагировавшая часть арсенопиритовой руды поступает в специальные емкости и отвозится в отвал.

Крышки камер печи съемные и разъемные для удобства монтажа и ремонта. Реторта и конденсатор сделаны из нержавеющей стали.

Реторта в реакционной части футерована базальтовым литьем или диабазовыми плитками для защиты металла от агрессивного воздействия паров мышьяка при $700\text{—}900^{\circ}\text{C}$.

Конструкция печи предусматривает возможность достижения необходимой герметичности всей системы, а также контроля и автоматического регулирования параметров технологического процесса.

В заключение можно отметить, что получение металлического мышьяка из арсенопиритовой руды методом разложения (особенно для богатых руд — 15—20% и выше) значительно проще, чем углетермическим восстановлением мышьяковистого ангидрида. Метод разложения обладает преимуществами:

- 1) возможно одностадийное извлечение мышьяка непосредственно из руд без расхода других реагентов;
- 2) проще условия конденсации, так как единственным продуктом разложения являются пары мышьяка;
- 3) отпадает необходимость тонкого измельчения руды.

Недостатки окислительно-восстановительного метода:

- 1) значительные потери мышьяка;
- 2) большой расход и неполное использование восстановителя (углерода);
- 3) загрязнение полученного металла побочными продуктами процесса и ухудшение качества металла из-за нарушения процесса конденсации газовыми потоками;

4) необходимость тонкого измельчения материала.

Себестоимость мышьяка, полученного восстановлением из мышьяковистого ангидрида, 1200 руб. (себестоимость мышьяковистого ангидрида 700 руб.). Себестоимость же мышьяка, полученного разложением арсенидов руд, по приблизительным расчетам составляет 700—800 руб.

ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ И ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА

Мышьяк, содержащийся в свинцовых и медных рудах, при процессах обжига и плавки концентрируется в продуктах дымовой системы и улавливается при охлаждении. Часто пыль от свинцового производства содержит 30% As, а при переработке медных руд в пыли содержится 20—30% As. В этих полупродуктах мышьяк находится в виде As_2O_3 .

На одном из американских заводов [68] пыль, содержащая 30% As, смешивается с небольшим количеством чистого пирита или со свинцовым сульфидным концентратом для предотвращения образования нелетучих соединений мышьяка. Шихта загружается в обжигоную печь Брунтонна, температура при обжиге $650^\circ C$.

Конденсационная система состоит из камер. Температура в первой камере $220^\circ C$, а в последней $100^\circ C$. После обжига полученный продукт содержит 90—95% As_2O_3 .

Сырой As_2O_3 перегоняется для очистки от примесей. Эта операция повторяется до получения продукта с содержанием более 99% As_2O_3 . Обжиг ведут в отражательных печах.

На заводе Мульденхютте [78] сырьем для получения белого мышьяка (As_2O_3) служит пыль из газоходов шахтных печей (25—45% Pb и 5—27% As), пыль из электрофильтров (30% Pb и 8—36% As) и улавливаемая после печей Спирле пыль с 62—72% As, получающаяся при обжиге радхаудберских концентратов (22% As и 28% S).

Смесь этих трех видов пыли, содержащая в среднем 25% As, подается каждые 4 ч в количестве 600 кг в обжиговые пламенные печи. Процесс ведется при $500^\circ C$

и сильном перемешивании почти до полного прекращения выделения тумана (As_2O_3). После этого температура повышается до тех пор, пока не расплавится остаток. Каждый 4 ч остаток спускается в вагонетку. Расплав с 10—12% As возвращается обратно на свинцовую плавку (около 2 т в сутки). Схема получения белого мышьяка показана на рис. 25.

Пыль белого мышьяка конденсируется и улавливается в кирпичном канале, переходящем в свинцовый, где собирается мокрая пыль со значительным содержанием селена. Далее газы уходят в электрофильтр шахтных печей.

Уловленная в кирпичных каналах пыль подается в печь № 2, которая работает подобно печи № 3. Однако остаток в печи не плавится, а только спекается и подается обратно в обжиговую печь № 3 (с 20% As_2O_3).

Пыль из каналов этой печи содержит 98% As_2O_3 ; она возгоняется в печи № 1 и конечный продукт содержит 99,7% As_2O_3 .

В Анаконде медные руды являются главным источником для получения [89, 72] белого мышьяка. Концентраты из этих руд содержат в среднем 1,6% As. При обжиге содержание мышьяка в огарке уменьшается до 0,25%. Далее, при плавке часть мышьяка, оставшегося в огарке, также улетучивается и пропускается через улавливающую дымовую систему. Мышьяк содержащая пыль от дымовой системы поступает на обжиг.

При переработке этой пыли в рафинировочной печи необходимо иметь двойное рафинирование, чтобы получить белый мышьяк требуемой чистоты.

Завод кобальтово-никелевых продуктов в Обершлеме

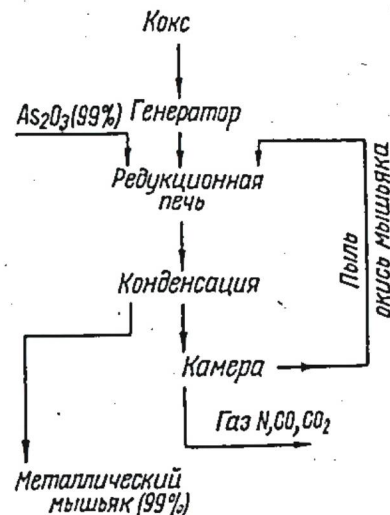


Рис. 25. Схема производства белого мышьяка

ГЛАВА IV

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЫШЬЯКА С МЕТАЛЛАМИ

ДВОЙНЫЕ СПЛАВЫ И СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Обширный материал по сплавам и соединениям, в которые входит мышьяк, не может быть изложен исчерпывающе полно в том объеме, который отведен в книге этому вопросу [91, 92].

Мышьяк — алюминий

Диаграмма состояния [92] дана на рис. 26. В системе установлено существование химического соединения [93—95] AlAs (73,52% As), образующего как с мышья-

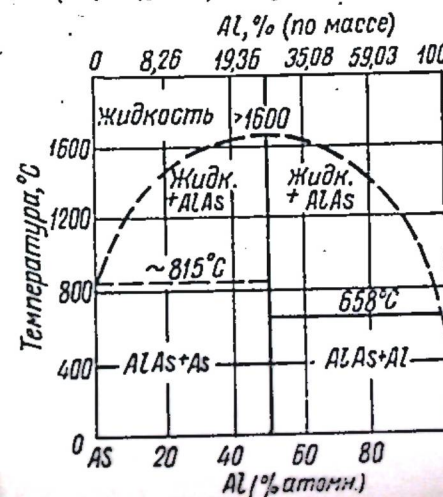


Рис. 26. Диаграмма состояния системы As—Al

ком, так и с алюминием выше 1600°C два несмешивающихся слоя (жидких), а при температурах плавления мышьяка и алюминия — эвтектики, практически лежащие по составу соответственно при содержании $\sim 100\%$ As и $\sim 100\%$ Al.

Впервые арсенид алюминия был получен в виде порошка косвенным путем [94, 96]. Можно получать арсенид алюминия путем прессования и последующего спекания таблеток из порошкообразных исходных материалов [92]. Применяются и другие методы получения арсенида алюминия [97—102]. Однако арсенид алюминия крайне не устойчив во влажной атмосфере. Он быстро корродирует, подвергаясь гидролизу.

Соединение имеет кубическую структуру типа сфалерита. Постоянная пространственной решетки этого соединения равна $5,62\text{Å}$ [95].

Мышьяк — барий

Диаграмма состояния не разработана. Арсенид бария Ba_3As_2 (26,66% As) получен восстановлением $\text{Ba}_3(\text{AsO}_4)_2$ углеродом [103] и прямым синтезом из элементов.

Ba_3As_2 является очень прочным соединением с плотностью 4,1. В кислороде это соединение горит при 300°C , в парак сары — при 500°C , а во фторе, броме и хлоре даже без нагревания [103].

Мышьяк — бор

Диаграмма состояния системы B—As еще не изучена. В работе [105] проводились исследование продуктов химического взаимодействия аморфного бора с мышьяком в широком интервале концентраций. Эти продукты были получены в результате насыщения порошков аморфного бора парами мышьяка при повышенных температурах. Исследование позволило ориентировочно разработать диаграмму. При нагревании на воздухе BAs разлагается. В присутствии пара мышьяка он устойчив до 920°C [104, 106, 107].

Мышьяк — висмут

Диаграмма состояния [108] приведена на рис. 27. В одном из ранних исследований сплавов в интервале

0—33 (атомн.) As показано, что компоненты частично (выше 8% As) не растворимы в жидком состоянии; это выражается в образовании двух слоев [109]. Однако микроскопический анализ слитков, полученных из заведомо гомогенных расплавов, показал, что в сплавах, богатых Bi, при кристаллизации происходит сильная ликвация [110].

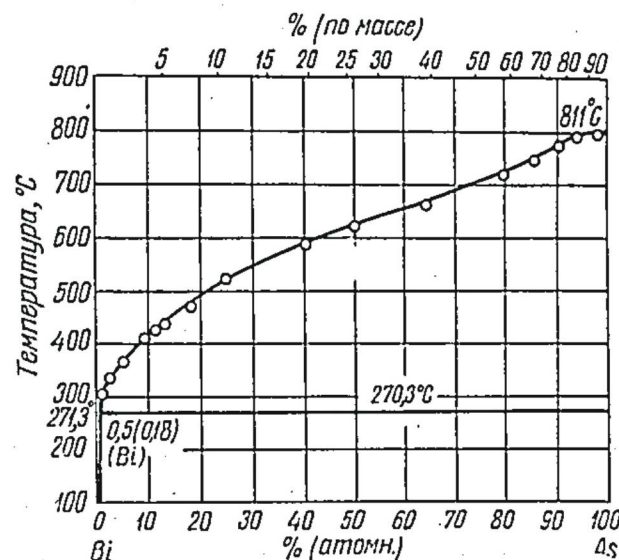


Рис. 27. Диаграмма состояния системы As—Bi

Поэтому образование слоев [109] является следствием недостаточного перемешивания расплава [110]. Растворимость As в Bi в твердом состоянии мала [111].

В [112] было исследовано взаимодействие висмута с мышьяком по всему ряду концентраций от 0 до 90 (атомн.) As методами дифференциального термического анализа, определения микроструктуры, микротвердости и электропроводности в твердом и жидком состоянии от комнатной температуры до 800°C . Авторами этой работы было подтверждено, что мышьяк и висмут образуют по всему ряду концентраций механические смеси с простой эвтектикой, лежащей при 270°C .

Из данных [112] по электропроводности можно предположить, что проводимость мышьяка в жидком состоянии меньше проводимости висмута.

Мышьяк — галлий

Диаграмма состояния [92] дана на рис. 28. Арсенид (51,79% As) изоструктурен с цинковой обманкой (тип ВЗ). $a=5,84$ [113].

В этой системе максимальная точка плавления соответствует соединению, в котором оба компонента имеют равные атомные концентрации. Это соединение является единственным в этой системе.

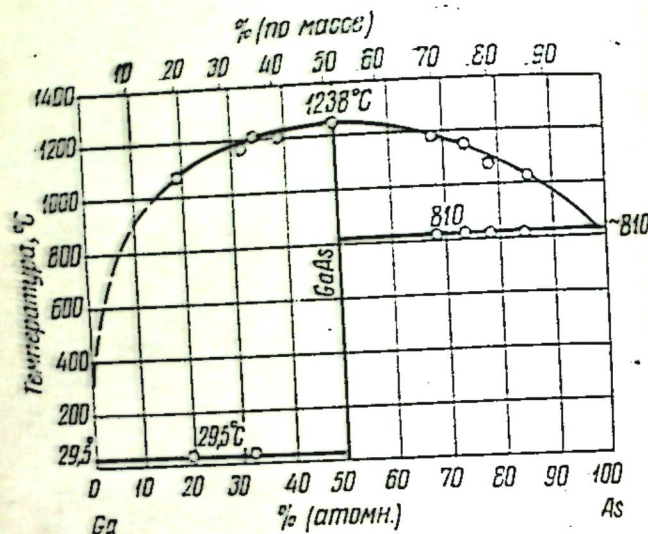


Рис. 28. Диаграмма состояния системы As—Ga

Кривая состав — температура характеризует состояние лишь с одной стороны. Для получения полной картины к ней необходимо добавить либо кривую давление — состав, либо кривую давление — температура.

У мышьяка давление паров при температуре образования арсенида (GaAs) велико, поэтому для снижения потерь мышьяка и во избежание повышения давления до опасных больших значений необходимо принимать специальные меры. Однако равновесное давление паров компонента (мышьяка), испаряющегося из соединения, гораздо меньше, чем давление паров мышьяка над мышьяком при той же температуре. Поэтому при получении арсенидов следует добиться того, чтобы давление

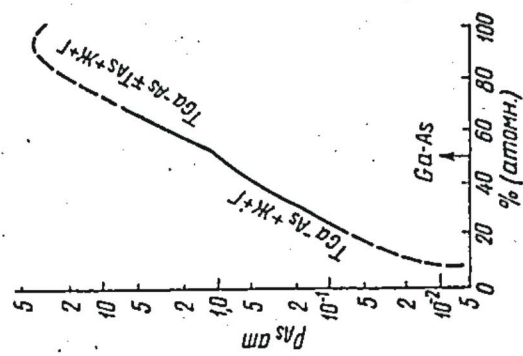


Рис. 30. Зависимость давления — состав для системы Ga—As

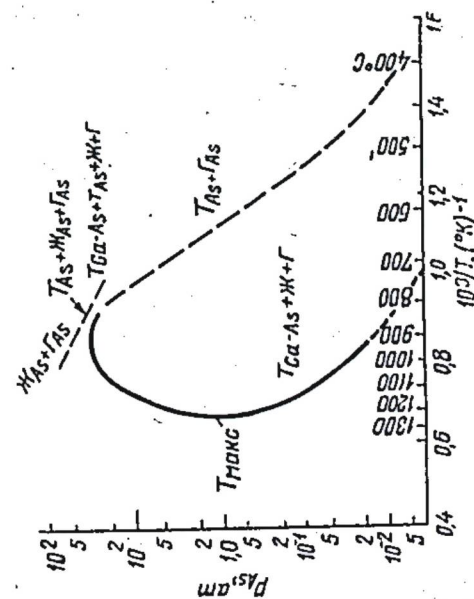


Рис. 29. Зависимость давление — температура для системы Ga—As: Т — твердая фаза; Ж — жидкая; Г — газообразная

паров в контейнере было равно давлению при диссоциации [114]. Данные для давления диссоциации можно представить в виде диаграмм давление — температура и давление — состав (рис. 29 и 30) [115].

Арсенид галлия впервые получил Гольдшmidt [116] обработкой трехокси галлия смесью, состоящей из паров мышьяка и водорода (при 600°C).

В настоящее время арсенид галлия получают чаще всего из элементов в вакуированной кварцевой ампуле при 1280—1340°C. В работах [117—125] исследованы методы получения соединения и физико-химические свойства GaAs.

Мышьяк — германий

Взаимодействие мышьяка с германием протекает с образованием химических соединений GeAs и GeAs₂ [127, 127]. GeAs имеет периоды решетки: $a=3,721 \text{ \AA}$, $b=10,12 \text{ \AA}$ и $c=14,74 \text{ \AA}$. Параметры другого соединения следующие: $a=22,84 \text{ \AA}$, $b=378 \text{ \AA}$, $c=9,45 \text{ \AA}$ и $\beta=43,97 \text{ \AA}$.

Диаграмма состояния представлена на рис. 31 [126].

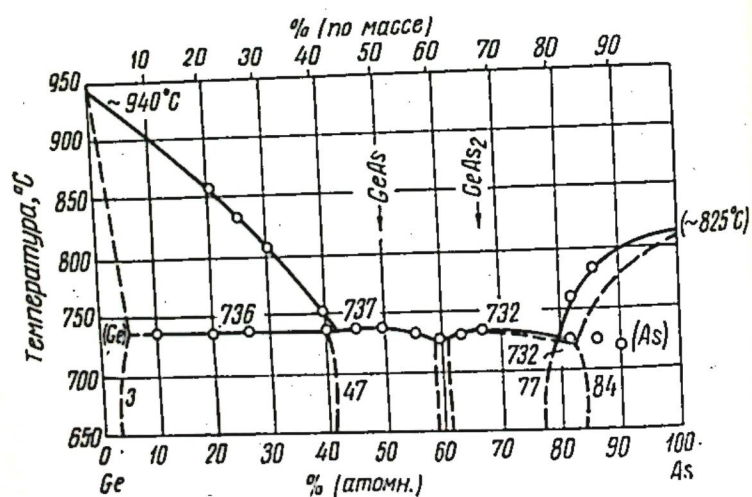


Рис. 31. Диаграмма состояния системы As—Ge

Мышьяк — железо

На рис. 32 показана диаграмма состояния этой системы [128, 129].

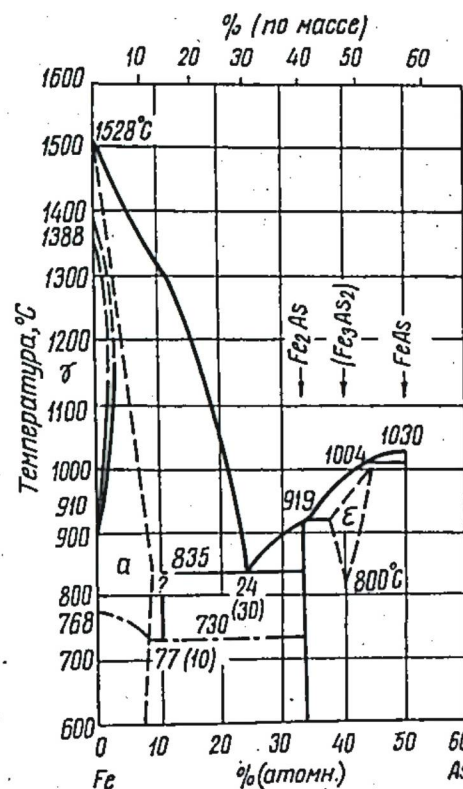


Рис. 32. Диаграмма состояния системы As—Fe

Существование двух фаз: Fe₂As [до 33,3% (атомн.) As] и FeAs [33,3—50,0 (атомн.) % As] установлено рядом исследований [128, 130]. Предполагается образование по перитектической реакции при 1004°C Fe₅As₄-фазы и распад ее при 800°C. Кроме того, отмечается существование фазы с содержанием 47,21% As, стабильной ниже 800°C.

Кристаллическая структура Fe₂As-фазы тетрагональная, $a=3,634 \text{ \AA}$, $c=5,985 \text{ \AA}$, $c/a=1,647$ [92]; FeAs-фазы —

ромбическая: $a=6,028 \text{ \AA}$, $b=5,424 \text{ \AA}$, $c=3,273 \text{ \AA}$ [131, 133].

С учетом данных работ [128, 129] диаграммы состояния $\text{Fe}-\text{As}$ были построены Свечниковым и Шуринным [134—136], а также Свечниковым и Гридлевым.

Мышьяк — золото

Диаграмма состояния приведена на рис. 33 [137].

Мышьяк — индий

Диаграмма состояния дана на рис. 34 [138]. Фаза InAs изоструктурина с кинковой обманкой (тип ВЗ): $a=6,04 \text{ \AA}$ [139]; $a=6,058 \text{ \AA}$ [138].

Получением соединения занимались авторы работ [140—144]. Диаграммы давление — температура и давление — состав приведены на рис. 35 и 36.

Мышьяк — кадмий

Диаграмма состояния представлена на рис. 37 [145]. Мышьяк и кадмий образуют два соединения: Cd_3As_2 (30,8% As) с температурой плавления 721°C и CdAs_2 (57,2% As) с температурой плавления 621°C [146, 147]. Эвтектика из обоих соединений плавится при 526°C и содержит около 52% мышьяка. Горизонталь при 578°C отвечает полиморфному превращению соединения Cd_3As_2 .

Мышьяк — кобальт

Диаграмма состояния дана на рис. 38 [109]. Мышьяк и кобальт образуют соединения Co_5As_2 (33,70% As), Co_2As (38,86% As), Co_3As_2 (45,87% As) и CoAs (55,97% As).

Мышьяк — кремний

Диаграмма состояния показана на рис. 39 [148]. Существование соединения SiAs (72,73% As) установлено по наличию максимальной точки плавления, отвечающей данному составу, а существование SiAs_2 (84,21% As) —

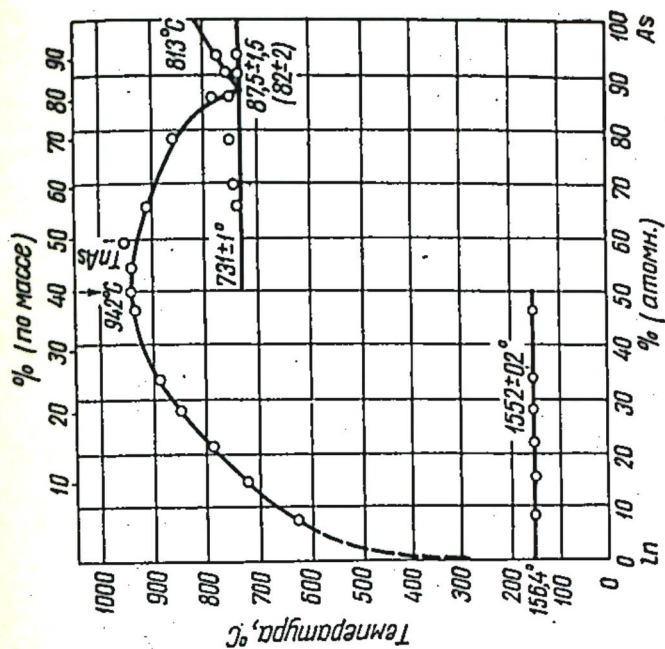


Рис. 34. Диаграмма состояния системы As — In

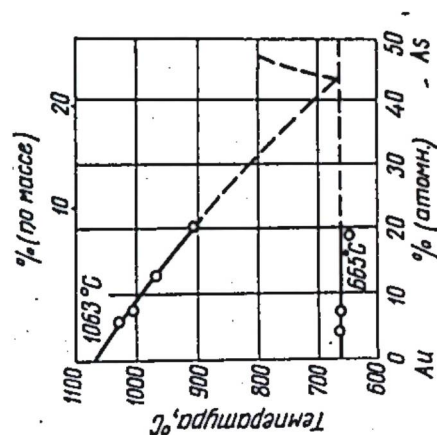


Рис. 33. Диаграмма состояния системы As — Au

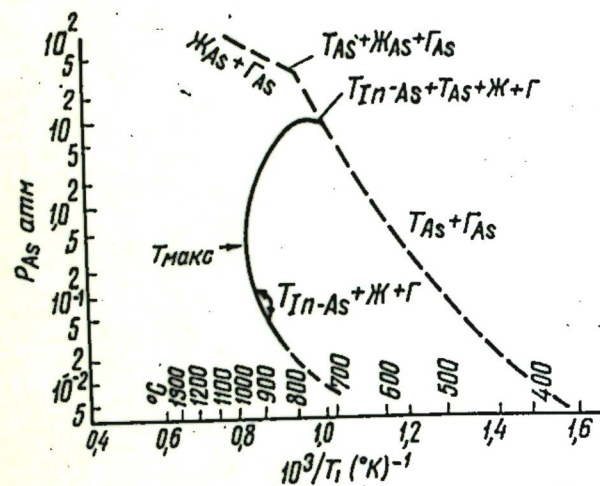


Рис. 35. Зависимость давление — температура для системы In — As

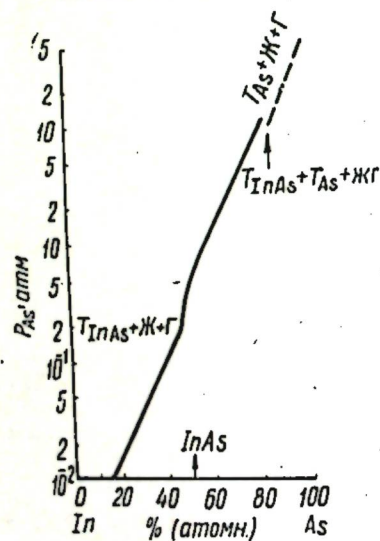


Рис. 36. Зависимость давление — состав для системы As — In

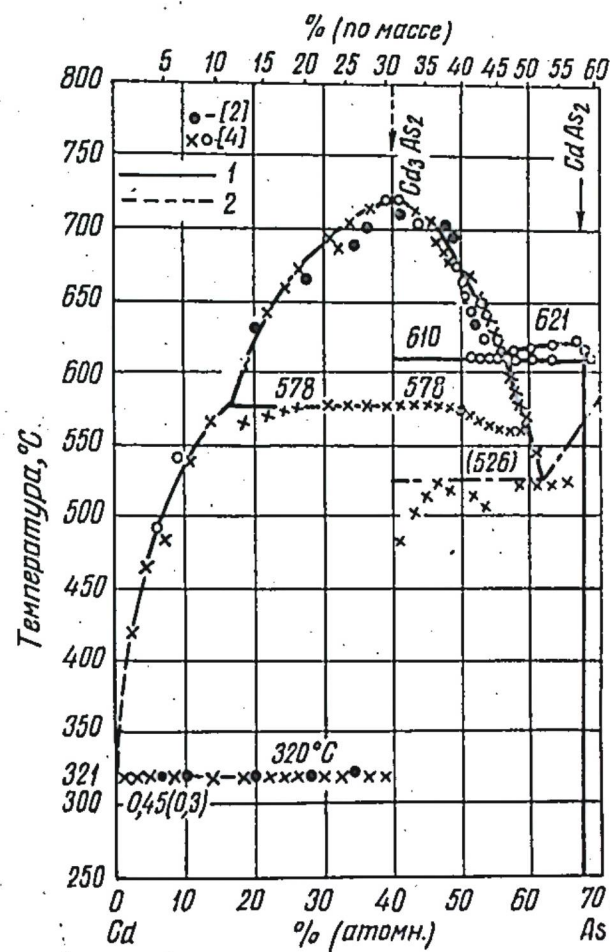


Рис. 37. Диаграмма состояния системы As — Cd:
1 — стабильная; 2 — нестабильная

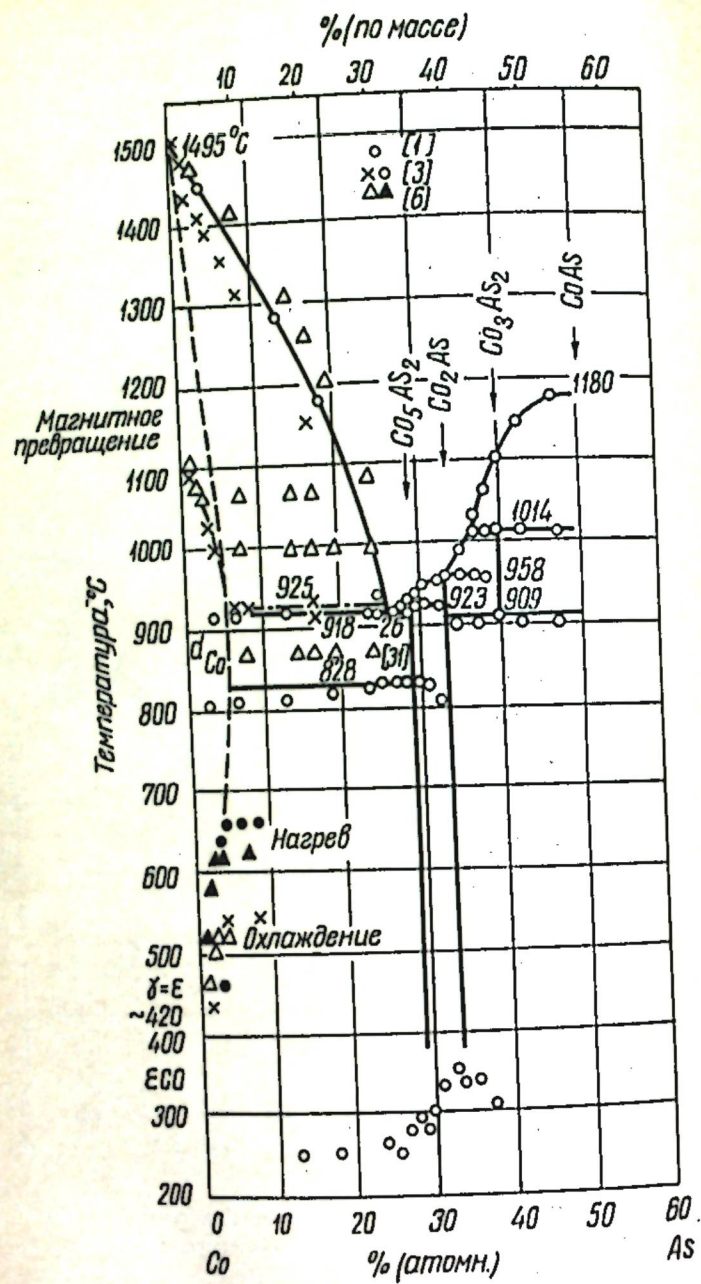


Рис. 38. Диаграмма состояния системы As—Co

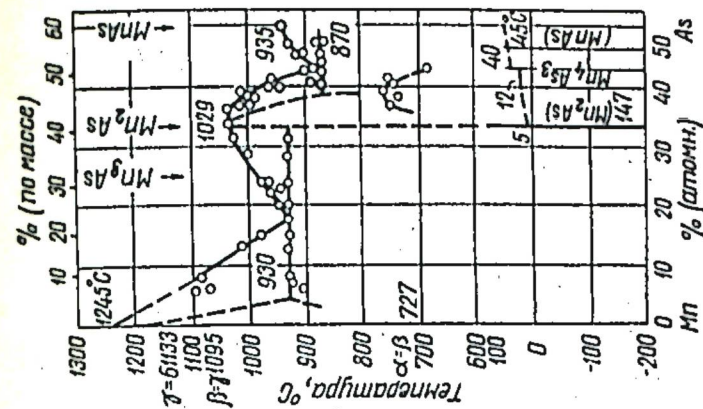


Рис. 40. Диаграмма состояния системы As—Mn

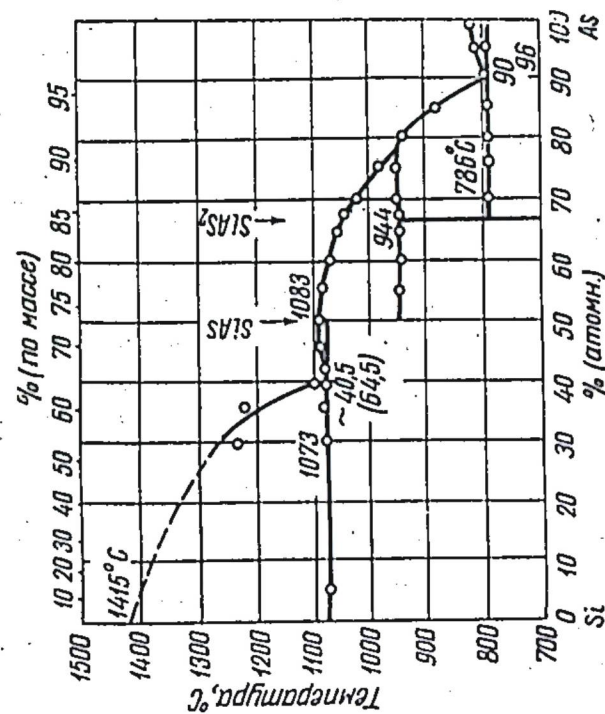


Рис. 39. Диаграмма состояния системы As—Si

по кривым нагрева сплавов с 60—75% (атомн.) As.
Кристаллическая структура фазы: $a=21,0 \text{ \AA}$; $b=$
 $=3,7 \text{ \AA}$; $c=9,7 \text{ \AA}$; $\beta=45,0^\circ$ [149].

Мышьяк — лантан

Установлено, что соединение LaAs кристаллизуется в кубической системе. Его решетка — гранецентрированный куб типа NaCl (B1), $a=6,13 \text{ \AA}$ [150].

Мышьяк — марганец

Диаграмма состояния представлена на рис. 40 [151]. Диаграмма характеризуется существованием Mn_2As (40,54% As) и MnAs (57,69% As) [151, 152]. Установлено также вероятность образования промежуточной фазы Mn_3As_2 (47,62% As) [151].

Кроме того, имеются сведения о существовании фазы Mn_3As (31,25% As) [153].

Кристаллические структуры: Mn_3As -фазы — ромбическая, $a=b=3,788 \text{ \AA}$; $c=16,2 \text{ \AA}$ [153]; Mn_2As -фазы — тетрагональная типа Cu_2Sb [153, 154], $a=3,769 \text{ \AA}$; $c=6,278 \text{ \AA}$; $c/a=1,666$ [154].

MnAs фаза описывалась или как гексагональная типа NiAs (B8), или как ромбическая типа MnP (B31). В первом случае $a=3,72 \text{ \AA}$; $c=5,71 \text{ \AA}$; $c/a=1,535$ [153, 155] или $a=3,725 \text{ \AA}$; $c=5,713 \text{ \AA}$; $c/a=1,534$ [156]. Во втором случае $a=6,38 \text{ \AA}$; $b=5,64 \text{ \AA}$; $c=3,63 \text{ \AA}$ [157].

Мышьяк — медь

Диаграмма состояния этой системы показана на рис. 41 [158, 109, 159].

Мышьяк с медью образует соединение Cu_3As (28,21% As); высказано предположение о том, что термический эффект при 710°C связан с перитектической реакцией $\text{Cu}_3\text{As} + \text{ж}$ (39% As) $\rightleftharpoons \text{Cu}_5\text{As}_2$ (32,05% As).

Исследования медномышьяковых сплавов, содержащих различное количество мышьяка, приведены в работах [160—162].

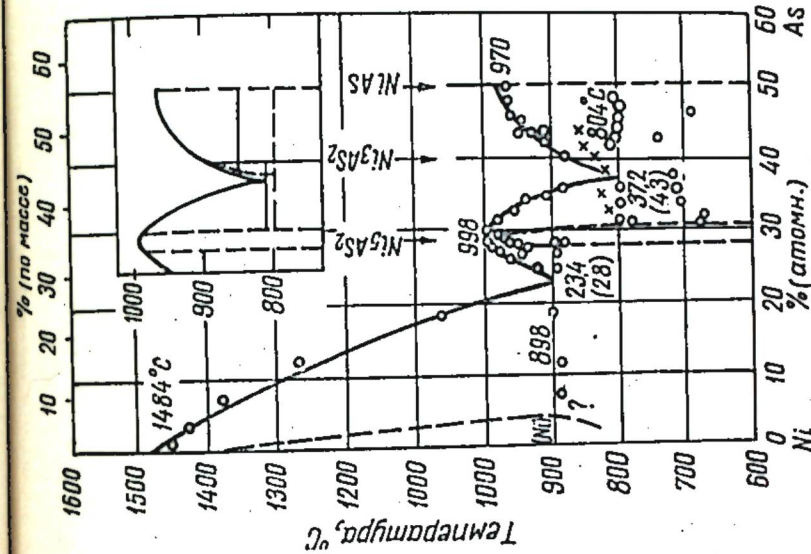


Рис. 42. Диаграмма состояния системы As—Ni

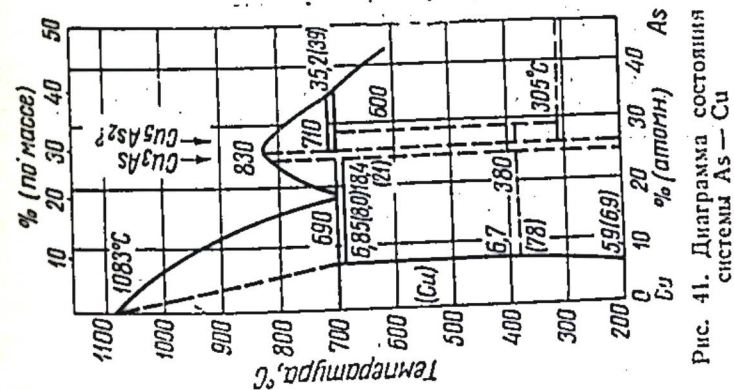


Рис. 41. Диаграмма состояния системы As—Cu

Мышьяк — ниодим

Структура NdAs — гранецентрированная кубическая; ее решетки типа NaCl (B1); $a=5,970 \text{ \AA}$ [163].

Мышьяк — никель

Диаграмма состояния дана на рис. 42 [128]. Имеются сведения о существовании следующих соединений: Ni_3As (29,85% As), Ni_2As (38,96% As) [164], Ni_3As_2 (45,97% As) [165, 166], NiAs (56,07% As) и NiAs_2 (71,85% As) [165, 167].

Кристаллическая структура NiAs-фазы: $a=3,617 \text{ \AA}$; $c=5,038 \text{ \AA}$; $c/a=1,393$ [168—170]; Ni_5As_2 -фазы — «полифлюоритного типа», $a=6,80 \text{ \AA}$; $c=12,48 \text{ \AA}$ [171].

Мышьяк — олово

Диаграмма состояния приведена на рис. 43. [172]. Согласно данным авторов [172, 174], мышьяк не растворим в олове. Фаза, отвечающая составу Sn_3As_2 , содержит 29,5% As.

Границы состава SnAs-фазы: 38,06—47,06% As [173]; 34—47,5% As [175]; 39% As [172].

Кристаллическая структура SnAs-фазы — решетка типа NaCl; при 50% (атомн.) As $a=5,708 \text{ \AA}$ [172, 176]; $d=6,845 \text{ г/см}^3$; Sn_3As_2 -фазы — ромбоэдрическая [172]; при 40% (атомн.) As $a=12,23 \text{ \AA}$.

Мышьяк — платина

Диаграмма состояния дана на рис. 44 [109]. Существует соединение PtAs_2 [177, 178]. Предполагается существование соединения Pt_2As_3 [179].

Мышьяк — празеодим

Структура PrAs — гранецентрированная кубическая с решеткой типа NaCl (B1); $a=6,009 \text{ \AA}$ [150].

Мышьяк — самарий

Структура SmAs — гранецентрированная кубическая типа (B1); $a=5,921 \pm 0,003 \text{ \AA}$ [180].

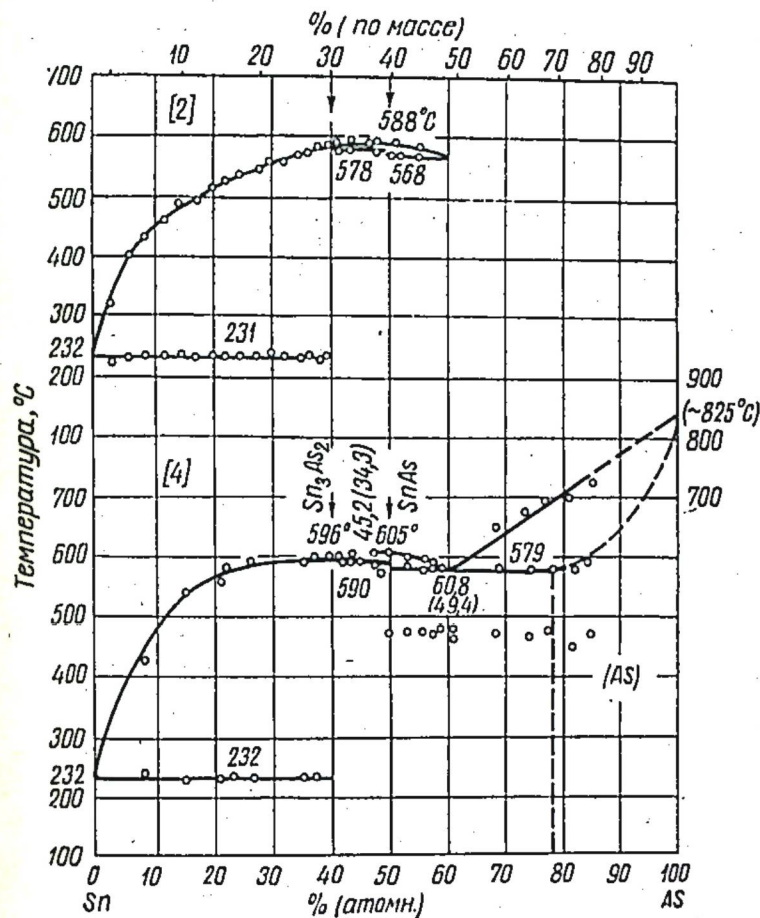


Рис. 43. Диаграмма состояния системы As—Sn

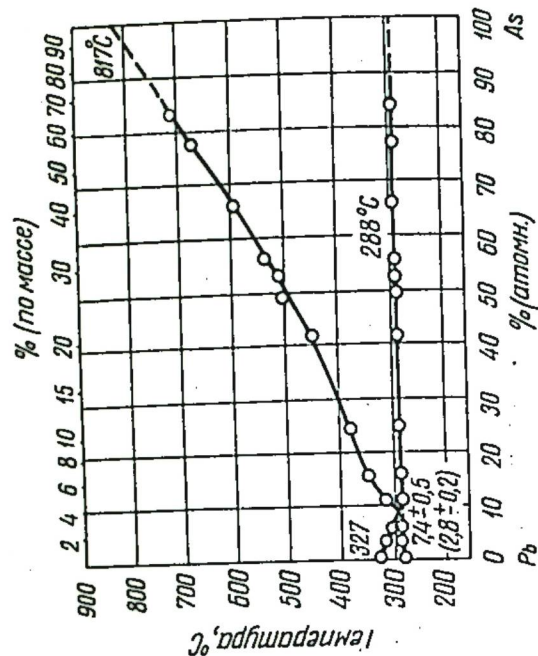


Рис. 45. Диаграмма состояния системы As — Pb

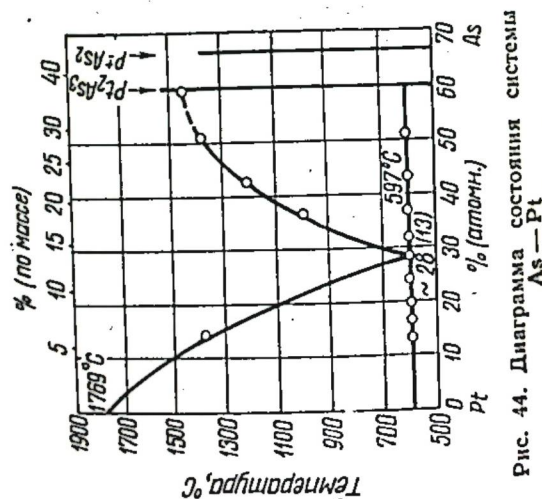


Рис. 44. Диаграмма состояния системы As — Pt

Мышьяк — свинец

Диаграмма состояния представлена на рис. 45 [110] с эвтектической точкой 2,8% As (288—290°C) [110, 181].

Мышьяк — сурьма

Диаграмма состояния системы показана на рис. 46 [182]. В интервале 22—27 (атомн.) As температура лик-

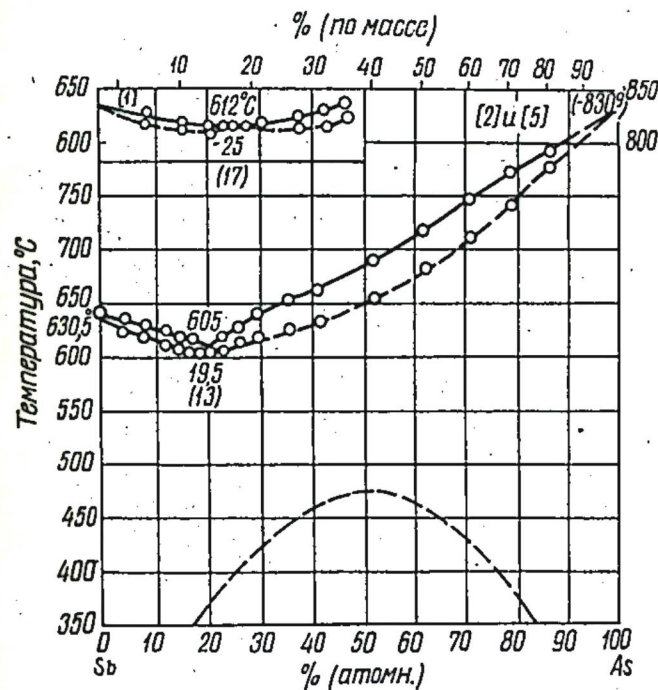


Рис. 46. Диаграмма состояния системы As — Sb

видуса сохраняется практически неизменной (612°C), причем минимум находится примерно при 25,5 (атомн.) As.

Мышьяк — таллий

Диаграмма состояния приведена на рис. 47 [183].

Мышьяк — теллур

Диаграмма состояния показана на рис. 48 [184]. При 362°C можно предположить существование соединения

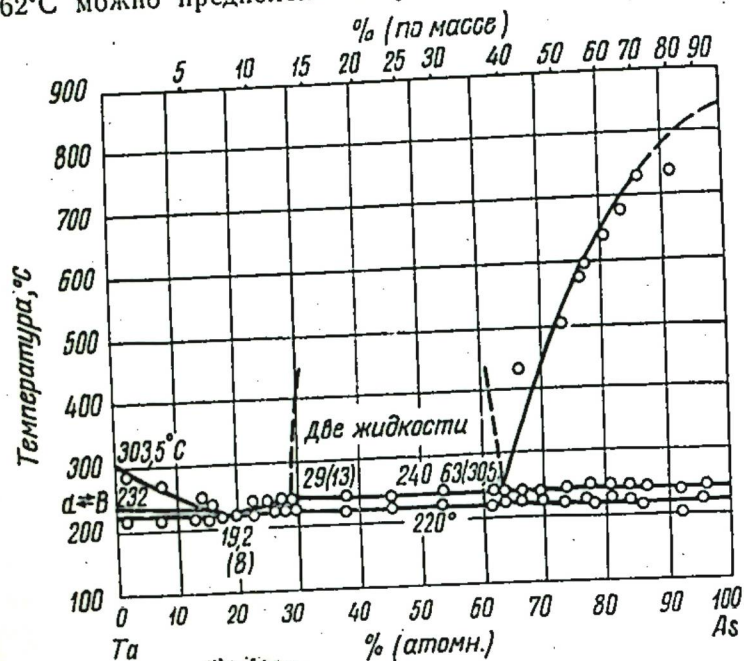


Рис. 47. Диаграмма состояния системы As — Ta



Рис. 48. Диаграмма состояния системы As — Te
AsTe₃ (71,87% Te). Соединение As₂Te₃ имеет моноклинную решетку с периодами $a=14,4 \text{ \AA}$; $b=4,05 \text{ \AA}$; $c=9,92 \text{ \AA}$; $\beta=97^\circ$ [185].

Мышьяк — церий

Установлено существование фазы GeAs. Эта фаза имеет гранецентрированную кубическую структуру типа NaCl (B1); $a=6,07 \text{ \AA}$ [150].

Мышьяк — цинк

Диаграмма состояния представлена [186, 187] на рис. 48. Существуют соединения: Zn₃As₂ (43,31% As) и

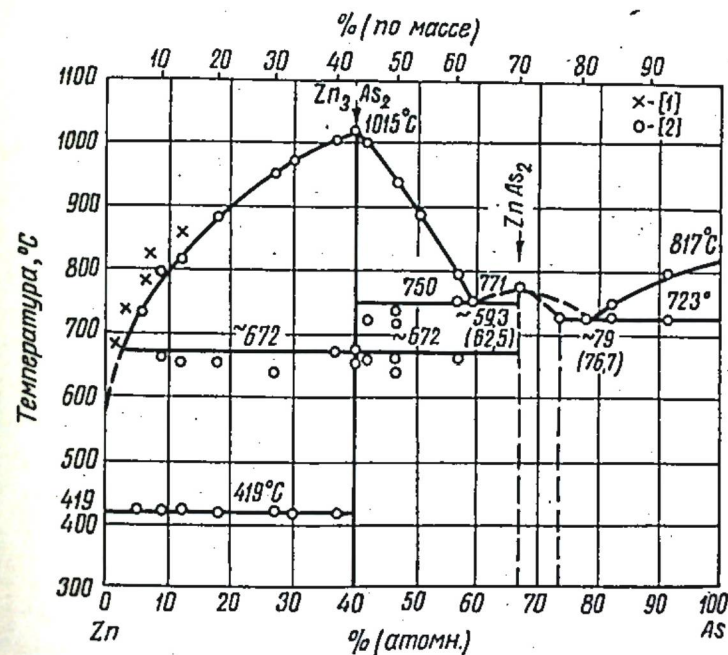


Рис. 49. Диаграмма состояния системы As — Zn

ZnAs₂ (69,92% As) [188, 189]. Zn₃As₂ имеет кубическую решетку $a=5,82 \text{ \AA}$ [190] или кубическую решетку типа Mn₂O₃ ($a=11,76 \text{ \AA}$) [191]; ZnAs₂-фаза обладает ромбической решеткой, $a=7,73 \text{ \AA}$; $b=8,00 \text{ \AA}$; $c=36,35 \text{ \AA}$ [192].

ТРОЙНЫЕ СПЛАВЫ И СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

1. Система As—Ga—Zn изучена при помощи термического рентгенографического, химического и микроструктурного анализов [193]. Доказано образование трех соединений: GaAs, ZnAs₂ и Zn₂As₃; твердые растворы не образуются.

2. Система As—Fe—S изучена в [85, 86].

3. As—Fe—C [194].

4. В системе As—Ge—Zn получено соединение ZnGeAs₂ с параметрами решетки $a=5,67 \text{ \AA}$ и $c/a=1,967$ [195].

5. В системе As—Ge—Cd известна одна фаза с $a=5,949 \text{ \AA}$ и $c/a=1,889$ [195].

6. As—Cd—Sn [195].

7. As—Si—Zn [196].

8. As—Sn—Zn [197].

9. As—Li—Ti [198].

10. As—Li—V [199].

11. As—Li—Si [198].

12. As—Li—Ge [198].

13. As—Ag—Zn [200].

14. As—Li—Mg.

15. As—Li—Zn [201].

16. As—Na—Zn [200].

17. As—Ag—Mg [202].

18. As—Li—Ca [198].

19. As—Li—Al [203].

20. As—Fe—Co [204].

21. As—Cu—Sb [205, 206].

22. As—Cu—Mg [202, 207].

23. As—Ni—Pd [208].

ГЛАВА V

ПОЛУЧЕНИЕ МЫШЬЯКА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

В настоящее время важнейшим этапом получения полупроводниковых соединений—арсенидов является очистка исходных компонентов, так как очистка уже синтезированного соединения не дает удовлетворительных результатов. Немаловажным является и сам процесс синтеза соединений.

Из исходных компонентов арсенида наиболее трудноочищаемым является мышьяк. Трудности разработки метода получения металлического мышьяка более высокой степени чистоты (99,9999% As и выше) заключаются в особых физико-химических свойствах мышьяка. Мышьяк является единственным металлом, у которого температура кипения при нормальном давлении лежит ниже точки плавления (его упругость пара в точке плавления около 36 ат). Мышьяк обладает легкой окисляемостью и сильной токсичностью. Он активно взаимодействует почти со всеми элементами. Кроме того, из сопутствующих мышьяку примесей сера, селен и теллур имеют близкие с мышьяком физико-химические параметры. Все это создает особые трудности для разработки оптимальных методов очистки мышьяка.

Нужно подчеркнуть также, что применяемый в настоящее время спектральный метод анализа недостаточно чувствителен для определения примесей в мышьяке (не более $10^{-6}\%$), а определить такие примеси, как S, Se, Te, O, Cl, Sn, C, спектральным методом вообще не удастся. Часто приходится судить о степени чистоты мышьяка по результатам измерения электрофизических свойств арсенида индия. В зависимости от степени чи-

стоты мышьяка резко меняется подвижность арсенида индия.

Для глубокой очистки мышьяка можно применить следующие методы:

- 1) вакуумная сублимация металлического мышьяка;
- 2) очистка через соединения с последующим восстановлением мышьяка;
- 3) выращивание монокристаллов мышьяка из расплава методом Бриджмена;
- 4) дистилляция мышьяка из сплава $X-As$ (где X — металл, с которым мышьяк не образует соединения).

ВАКУУМНАЯ СУБЛИМАЦИЯ

Имея в виду физико-химические свойства мышьяка, можно было бы предположить, что именно вакуумная сублимация может явиться самым эффективным методом для глубокой очистки мышьяка. Однако практически это осуществить трудно.

Мышьяк в вакууме сублимируется уже при 300—350°C. Такие условия сублимации благоприятно влияют на процессе очистки мышьяка от тяжелых металлов. Что касается таких примесей, как сера, селен, теллур и сурьма, то они дистиллируются в вакууме и захватываются парами мышьяка во время конденсации. Эти примеси могут находиться в мышьяке и в связанном виде. Например, сера, по всей вероятности, находится в виде AsS . Это соединение в процессе сублимации также легко дистиллируется и конденсируется вместе с металлическим мышьяком.

Для достижения желаемой степени очистки при идеальных условиях одной возгонкой разницы упругости паров этого сульфида и мышьяка (1,0 и 0,4 ат соответственно при 565°C), вероятно, недостаточно. Часто для удаления серы с целью восстановления сульфида мышьяка в паровой фазе процесс возгонки ведут в токе водорода. В связи с этим Харман [209] проводит сублимацию не в вакууме, а в водороде. Возгонка в водороде благоприятствует восстановлению сульфида в паровой фазе:



При этом, чтобы сдвинуть равновесие реакции направо, следует повысить отношение парциальных давлений

ний H_2 к As_4 . Мышьяк конденсируется в удаляемом токе водорода.

Можно достичь значительных результатов очистки мышьяка при вакуумной сублимации, уделяя особое внимание процессу конденсации паров очищаемого металла.

Процесс конденсации при разделении металлов методом вакуумной сублимации (или сублимации при нормальном давлении в атмосфере инертного газа) может влиять как на чистоту конденсируемого металла, так и на его структуру. Тепловой режим конденсатора позволяет осуществлять дополнительную очистку от примесей конденсируемого металла. Если поверхность конденсатора резко охлаждается и температура конденсации (T_k) низка и, следовательно, отсутствует реиспарение с поверхности конденсатора, то очистки в процессе конденсации не происходит. При повышении температуры конденсации возможна дополнительная очистка металла в результате реиспарения с поверхности конденсатора летучих примесей. Этот вопрос более подробно рассматривается в [210].

Помимо этого, существенным фактором в данном процессе является плотность потока пара, падающего на поверхность конденсации, так как при большой плотности потока примеси не успевают улечься вследствие того, что они покрываются слоем основного металла.

Применение нагретых конденсаторов при сублимации положительно влияет и на структуру конденсируемого металла. При высоких температурах конденсации конденсат получается более крупнокристаллическим и даже монокристаллическим.

Отмеченные выше особенности процесса сублимации являются важным фактором при очистке мышьяка возгонкой.

При вакуумной сублимации часто применяют конденсаторы с градиентом температуры, имеющие ряд преимуществ по сравнению с изотермическими [211, 212]. Здесь примеси разделяются в соответствии с упругостями их паров по температурным зонам.

В наиболее горячей нижней зоне конденсируются малолетучие компоненты, в верхней зоне — легколетучие (в случае сублимации мышьяка в этой зоне кон-

денсифируются такие примеси, как сернистые соединения мышьяка, окислы и др.).

Для увеличения эффективности разделения примесей при вакуумной дистилляции (сублимации) наряду с использованием конденсаторов с градиентом температуры иногда применяют движущийся испаритель [213]. Суть этого метода состоит в следующем. Очищаемый материал помещают в конце длинной трубки, на которую надевается печь с градиентом температуры. Металл (материал) испаряется и затем конденсируется в зоне с более низкой температурой, причем оба процесса сопровождаются очисткой от примесей. Печь с малой скоростью движется вдоль трубки так, что происходит непрерывное и многократное реиспарение, приводящее к прогрессирующей очистке.

Разновидностью метода движущегося испарителя является зонная очистка в паровой фазе, примененная для очистки мышьяка [214]. Учитывая трудности обычной зонной плавки мышьяка, у которого упругость пара в точке плавления 36 ат, авторы [214] осуществили процесс очистки мышьяка путем движения паровой зоны. Мышьяк помещали в пирексовую трубку, скорость движения нагревателей составляла ~ 40 мм/ч. После шести проходов паровой зоны концентрация кремния, железа, алюминия и меди в начале образца увеличилась примерно втрое; содержание свинца, висмута в конце образца увеличилось на столько же, количество магния и серебра вдоль образца оставалось одинаковым. Общее количество примесей в средней части образца уменьшалось вдвое по сравнению с исходным.

В [215] многократная сублимация осуществлялась с помощью семи независимых нагревателей, расположенных снаружи трубки и примыкающих друг к другу. Температура нагрева уменьшилась от 400°C в зоне первого испарителя до 150°C . Летучие примеси (триоксид и сульфид мышьяка) конденсировались отдельными кольцами на холодном конце трубы, чистый мышьяк — в средней ее части; остаток содержал углерод, железо и ряд металлических примесей. Сублимация мышьяка при низких температурах дает возможность получить металл спектральной чистоты относительно металлических примесей [216].

При вакуумной сублимации мышьяка самым труд-

ноудаляемым элементом является сера. Этим методом удается уменьшить содержание серы в мышьяке только до $1,6 \cdot 10^{-5}$. Поэтому одна вакуумная сублимация мышьяка при его очистке не дает желаемых результатов. Таким образом, для получения высокочистого мышьяка приходится прибегать к сочетанию различных методов.

ОЧИСТКА ЧЕРЕЗ СОЕДИНЕНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ МЫШЬЯКА

Эти методы очистки основаны на различии в физико-химических свойствах и поведении соединений мышьяка (а также примесей).

В работе [217] изучали получение чистых соединений мышьяка и их восстановление с помощью водорода при температуре $>900^\circ\text{C}$. Получали AsCl_3 хлорированием черного As и взаимодействием As_2O_3 с HCl . В AsCl_3 в небольшом количестве присутствовали Sn, Sb, Pb, Ni, Fe, Cu, Bi.

Двухступенчатой ректификацией суммарное содержание примесей снижалось примерно до 1,5 г на 1 г AsCl_3 . Очищенный AsCl_3 восстанавливали двукратным избытком H_2 при температуре $>900^\circ\text{C}$. Извлечение мышьяка при этом составило 95% с содержанием примесей 1,2—1,4 г на 1 г; мышьяк был пригоден для использования в полупроводниковой технике.

Нужно отметить, что относительно высокая температура восстановления хлорида мышьяка может привести к взаимодействию мышьяка со стенками реакционного сосуда. Поэтому следует проводить восстановление при возможно низких температурах.

Для удаления серы металлический мышьяк часто переводят в триоксид (As_2O_3) с последующим его восстановлением.

Исследования по получению особо чистого мышьяка путем восстановления As_2O_3 чистым древесным углем в токе очищенного H_2 при $600\text{—}750^\circ\text{C}$ приведены в работе [218]. Опыты проводили в кварцевой трубе диаметром 60 мм и длиной 1,4 м, установленной в двух рядом стоящих электропечах. Особое внимание уделялось чистоте древесного угля, который предварительно два-

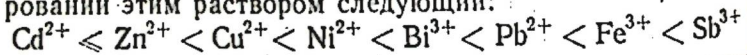
ды протравливали в особо чистых HCl и HNO_3 с тщательной промывкой в дистилляционной воде. Полученный мышьяк по чистоте аналогичен As марки «чистый для анализа».

В ФРГ патентуется способ получения мышьяка высокой степени чистоты, состоящий в том, что хлорид As смешивается с небольшим количеством воды, в результате чего происходит гидролитическое разложение примесей, содержащихся в хлориде мышьяка. На 40 объемных частей хлорида добавляют 1 часть воды; этого количества воды недостаточно для того, чтобы вызвать выпадение в осадок окиси трехвалентного As, таким образом происходит только гидролиз примесей. Затем производят дистилляцию и отгоняют хлорид мышьяка, отделяя его таким образом от продуктов гидролиза. Далее хлорид мышьяка подвергают восстановлению в токе очищенного H_2 . Скорость подачи не должна превышать 0,2 л/мин на 1 см² площади поперечного сечения восстановительной камеры.

Имеется возможность очистки мышьяка в виде AsH_3 с последующим разложением гидрида.

Мышьяк можно очистить от примесей (железа, меди, сурьмы, висмута и др.) ионным обменом. Ионообменная очистка растворов мышьяковой кислоты от примесей основана на том, что в этих растворах примеси присутствуют в виде катионов, а мышьяк — в виде аниона. Это дает возможность получать очищенную от катионов мышьяковую кислоту пропусканием ее через катионит. Для этой цели применяли [219] катионит КУ-2 крупностью 0,25—0,5 мм в водородной форме. Катионит обрабатывали 5-н. раствором HCl на водяной ванне для удаления загрязнения (особенно железа). Предварительно через катионит пропускали синтетический раствор, содержащий только примеси для определения оптимальных условий их сорбции и элюирования.

Установлено, что примеси сорбируются катионитом КУ-2 лучше при $\text{pH}=1,5$, а элюируются 3-н. раствором HCl . Порядок проскока различных катионов при элюировании этим раствором следующий:



По-видимому, возможно проводить очистку мышьяка или мышьяковых соединений экстракционными методами.

В [220, 221] показано, что AsCl_3 экстрагируется различными растворителями. Ввиду высокой активности мышьяка все процессы очистки, связанные с получением соединения мышьяка с последующим их восстановлением, приводят к тому, что восстановленный мышьяк почти всегда содержит некоторое количество примесей тех «вспомогательных элементов», которые используются при этих процессах. Следует также обратить внимание на число проводимых операций. С увеличением числа стадий очистки имеется возможность и повторного загрязнения мышьяка.

Поэтому, как правило, полученный перечисленными выше процессами мышьяк всегда дополнительно очищают методом вакуумной сублимации. Процесс сублимации применяется и для перевода из аморфной (при восстановлении мышьяка из его соединения) в кристаллическую форму.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ МЫШЬЯКА ИЗ РАСПЛАВА

Интересна работа [222]; в ней показано, что крупные монокристаллы мышьяка могут быть выращены из расплава способом Бриджмена с использованием толстостенных кварцевых трубок в качестве ампул для выращивания. Установлено, что в процессе направленной кристаллизации происходит эффективное разделение примесей, в результате чего удалось получить мышьяк высокой степени чистоты. В работе [222] были также приведены опыты по зонной очистке мышьяка.

Для приготовления кристаллов мышьяка в работе [222] использовали двухсекционный сосуд из прозрачного плавленого кварца, представляющий собой кварцевую трубку диаметром 7 мм, толщиной стенок 3 мм и длиной 25 мм, соединенную со стандартной кварцевой трубкой диаметром 16—18 мм и длиной 20 см. Свободный конец толстостенной кварцевой трубки был оттянут в маленький запаянный кончик для затравления монокристаллов на нижней части ампулы для выращивания. Трубку большого сечения, в которую помещали 20—30 г мелких кусочков металлического мышьяка, присоединяли к вакуумной системе и в сосуде создавали давление ниже 10^{-5} мм рт. ст.

После удаления поверхностных окислов мышьяка нагреванием всего кварцевого сосуда в процессе эвакуирования при 325°C в течение 1 ч трубку большого сечения запаивали под вакуумом. Далее мышьяк возгоняли из большой трубы в толстостенную секцию, которую в свою очередь запаивали и отделяли от большой трубы, образуя, таким образом, ампулу для выращивания.

Для обеспечения равномерной температуры была специально сконструирована вертикальная печь для выращивания. Длина печи 400 мм; на центральной части длиной 300 мм размещали спираль из нихромовой ленты, состоящую из четырех секций, регулируемых (каждая в отдельности) автотрансформатором с силой тока 1 а.

Регулированием поддерживали постоянную температуру ($840 \pm 5^\circ\text{C}$) на участке 225 мм. Для выращивания кристалла ампулу поднимали в эту зону так, чтобы мышьяк расплавился под давлением 60 ат, после чего зону опускали со скоростью 1 см/ч. Этим способом без единого взрыва было выращено 35 кристаллов. Одна из ампул была благополучно нагрета до 910°C при повышении давления свыше 100 ат, тем самым было подтверждено наблюдение других авторов в отношении устойчивости кварца к разрушению при высоких давлениях [222].

После выращивания кристаллы мышьяка удаляли, осторожно разбивая ампулу. Получались серебристые блестящие кристаллы с видимой структурой роста. Грани выявлялись всегда на заднем конце кристалла благодаря тому, что конечная часть слитка растет из паровой фазы. Кристаллы могут легко расщепляться, обычно под острым углом к продольной оси кристалла.

Сегрегацию примеси в этих кристаллах наблюдали главным образом с помощью эмиссионного спектрального анализа.

Во избежание загрязнения образцов мышьяка при отборе проб для анализа кристаллы обертывали в фильтровальную бумагу, помещали на металлическую подставку и раскалывали сильным ударом молотка, после чего собирали мелкие осколки мышьяка, отделенные от основной массы. Спектральный анализ, который выполняли для 37 элементов, был полуколичественным с ошибкой 300%. Одной из основных примесей в мышьяке

является сера, которую при низких концентрациях нельзя обнаружить спектральным анализом. Концентрацию серы определяли химическим анализом с чувствительностью до 0,5 г или методом радиоактивных индикаторов с добавлением S^{35} в ампулу в элементарной форме либо в форме соединения.

Для исследования общих характеристик сегрегации металлических примесей в мышьяке авторы [222] использовали исходный материал низкой чистоты. Сегрегация примесей в кристаллах, выращенных из этого мышьяка, показана в табл. 25.

Таблица 25 [222]

СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛ МЫШЬЯКА НИЗКОЙ ЧИСТОТЫ

Место образца	Концентрация примесей, ч на 1 млн. ч.										
	Ni	Pb	Mn	Sb	Ca	Zn	Bi	Ag	Fe	Cu	Si
Начало . . .	—	—	—	—	—	—	—	10	1	10	0,3
Центр . . .	—	—	—	—	—	—	—	1	—	1	1
Конец . . .	3	10	3	10	30	3	30	100	100	300	1

Из табл. 25 можно видеть, что почти все примеси сегрегируют в процессе выращивания. Исключение, возможно, составляют кремний и магний, которые могли переходить из кварца. Кристаллы также выращивали из высокочистого мышьяка, при этом необходимо принимать меры против загрязнения. На начальных стадиях исследования было найдено, что в случае обработки ампулы только царской водкой загрязнение кристаллов кремнием составляло 1—10 г на 1 млн. ч. От этих примесей удалось избавиться путем покрытия внутренней стенки ампулы плотной пленкой пироуглерода при разложении ацетона. Однако более простым способом избавиться от загрязнений является предварительная обработка ампулы плавиковой кислотой в течение 20 мин перед обычной обработкой царской водкой. Последний метод более предпочтителен, так как благодаря ему предотвращается возможность загрязнения углеродом. Концентрации примесей в типичных кристаллах мышьяка, выращенных в ампулах, обработанных указанными методами, приведены в табл. 26.

Таблица 26 [222]

СЕГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В КРИСТАЛЛЕ МЫШЬЯКА ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ, ВЫРАЩЕННОМ В КВАРЦЕВОЙ АМПУЛЕ, ПРОТРАВЛЕННОЙ ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТОЙ ИЛИ ПОКРЫТОЙ ПЛЕНКОЙ УГЛЕРОДА

Место образца	Концентрация примесей, ч. на 1 млн. ч.											
	ампула, покрытая пленкой углерода							ампула, протравленная плавиковой кислотой				
	Si	Mg	Cu	Sb	Pb	Ag	Fe	Si	Mg	Cu	Sb	Pb
Начало . . .	<0,1	<0,1	3	—	—	3	—	10	<0,1	—	—	—
Центр . . .	<0,1	<0,1	—	—	—	—	—	<0,1	<0,1	—	—	—
Конец . . .	3	0,3	10	30	1	30	1	0,1	0,1	30	10	10

Центральная часть кристалла мышьяка превосходит по чистоте исходный материал. Свидетельством высокой степени чистоты кристаллов мышьяка явилось приготовление арсенида индия с подвижностью $62\ 000\ \text{см}^2/(\text{б} \cdot \text{сек})$ при 78°C . Полагают, что в случае мышьяка столь высокой чистоты подвижность арсенида индия ограничивается лишь примесями, имеющимися в индии или вводимыми в процессе выращивания.

Для определения сегрегации серы в мышьяке было выращено семь кристаллов мышьяка. Из них четыре кристалла были выращены с мышьяком высокой чистоты и три из них были легированы элементарной серой в количествах 1,2 и 50 частей на 1 млн. ч. и один кристалл был легирован сернистым цинком (13 частей на 1 млн. ч.). Содержание определяли по количеству радиоактивной S^{35} . Для определения исходного содержания серы химическому анализу подвергали мышьяк высокой чистоты, который показал содержание серы менее 1 ч. на 1 млн. ч. Кроме того, были выращены два кристалла из загрязненного мышьяка, который содержал 6 ч. серы на 1 млн. ч. Концентрацию серы вдоль этих двух кристаллов определяли химическим анализом.

Данные анализа приведены в табл. 27.

Из табл. 27 видно, что основная часть серы концентрируется на обоих концах и что небольшая часть серы находится в объеме кристалла.

Действительно, на внутренней стороне переднего конца ампулы для выращивания были обнаружены неболь-

шие красные пятнышки, которые, как было установлено [222], содержали 5 мг серы; можно предположить, что это было соединение красного цвета (As_2S_2), по всей вероятности, осажденное из паровой фазы.

Таблица 27 [222]

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ В КРИСТАЛЛЕ МЫШЬЯКА

Доля по длине кристалла	Масса образца, г	Масса серы, мг
0,1	3,7	9
0,3	4,0	<2
0,5	4,3	2
0,7	4,6	<2
0,9	3,0	32

Вышеописанным методом авторами работы [222] были получены спектрально чистые образцы чистотой 99,9999%.

Попытки зонной очистки мышьяка не привели к успеху.

ДИСТИЛЛЯЦИЯ МЫШЬЯКА ИЗ СПЛАВА

Как известно, многие металлы образуют стабильные сульфиды с низкой упругостью паров. Металл, который не образует арсенида, может обеспечить эффективную очистку от серы, которая является наиболее трудно удаляемым элементом при очистке мышьяка.

Одним из наиболее подходящих для удаления серы, селена и теллура авторы работы [223] считают свинец (см. диаграмму $\text{As}-\text{Pb}$, стр. 96), так как он не образует арсенидов и этим облегчается извлечение мышьяка возгонкой.

Для сравнения относительной степени очистки мышьяка авторы [223] одновременно с процессом «Рб-конденсации — дистилляции» (так авторы назвали этот метод очистки) проводили опыты по очистке мышьяка методом возгонки в токе водорода.

Мышьяк с подсчитанным содержанием серы (1—10 г на 1 млн. ч.) смешивался с радиоактивной серой в количестве 2 г на 1 млн. ч. мышьяка. Смесь дважды возго-

нялась для смешения меченой серы с присутствовавшей в исходном материале. При второй возгонке мышьяк конденсировался в форме прутка.

Конец и середина прутка анализировались для определения относительной концентрации серы. Абсолютные концентрации не были определены, так как неизвестно было точное содержание серы в исходном мышьяке.

Промежуточные части прутка мышьяка были использованы для проведения описанных ниже опытов. Начальные концентрации серы в этих частях прутка были приняты как средние концентрации конца и середины прутка. Одна часть прутка была подвергнута возгонке в герметически закрытой, тщательно откаченной кварцевой трубке длиной 50 см. Трубка равномерно нагревалась до 600°C, затем один из концов охлаждался до 350°C. Такой градиент температур поддерживался в течение 58 ч. Мышьяк конденсировался в холодном конце в прутки длиной 22 см, который был разделен на пять приблизительно равных частей. Первая и последняя части соответствовали наиболее холодной и горячей частям прутка. Концентрация серы во всех пяти частях прутка приведена в табл. 28.

Таблица 28 [244]

ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТОДОВ
ВАКУУМНОЙ ВОЗГОНКИ, Н₂-ВОЗГОНКИ И РЬ-
КОНДЕНСАЦИИ — ДИСТИЛЛЯЦИИ
ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ СЕРЫ
ОТ МЫШЬЯКА

Содержание серы в мышьяке	Вакуумная возгонка	Воз- гонка в H ₂	РЬ-кон- денсация- дистил- ляция
Начальная атомная доля серы в мышья- ке	1,6 α*	1,4 α	2,0 α
Конечная атомная до- ля серы в мышьяке по фракциям:			
1	2,7 α	0,44	<0,001 α
2	1,6 α		
3	1,4 α		
4	1,5 α		
5	1,0 α		
* α — константа, находящаяся в пределах 10 ⁻⁵ —10 ⁻⁶ .			

Концентрация серы в мышьяке до введения меченой серы неизвестна. Атомные доли серы в первой и последней частях прутка равны соответственно 2,7 α и 1,0 α. Относительно небольшая разница между этими концентрациями указывает на ограниченные возможности отделения следов серы от мышьяка простой вакуумной возгонкой.

Второй образец мышьяка, в котором атомная доля серы составляла 1,4, возгонялся в токе водорода. Водород при давлении 1 ат пропустили сначала через уголь при 78°C, а затем над мышьяком при 450°C со скоростью 400 см³/мин. Атомная доля в мышьяке, собранном в удаляемом токе водорода, составляла 0,004 α, что означает существенное снижение против 1,4 α в исходном материале.

Атомная доля серы в мышьяке, использованном для опытов РЬ-конденсации — дистилляции, была 2,0 α. Мышьяк был конденсирован в свинце при 550°C в герметически закрытой трубке.

Отношение мышьяка к свинцу (по массе) равно 1:2. Возгонку из раствора проводили при 535°C с конденсацией в охлаждаемой части трубки. Атомная доля серы в полученном мышьяке была равна или меньше предела чувствительности реактива (0,001 α). Результаты приведены в табл. 20.

Метод РЬ-конденсации — дистилляции оказался несколько более эффективным для удаления малых количеств серы из мышьяка, чем возгонка в токе водорода. Для удаления малых количеств селена и теллура из мышьяка метод возгонки в Н₂ не следует рекомендовать ввиду малой устойчивости Н₂Se и Н₂Te; образующиеся при РЬ-методе селениды и теллуриды устойчивы. Для снижения упругости их паров предполагали разбавление большим избытком свинца. Температура возгонки должна составлять 600—700°C.

Описанные ниже опыты иллюстрируют эффективность РЬ-метода для очистки мышьяка от серы, селена, теллура.

Атомные доли серы, селена и теллура в мышьяке, использованном для этих опытов, составляли соответственно $\sim 2 \cdot 10^{-6}$, $\sim 10^{-7}$ и $< 10^{-7}$. Радиоактивная сера в виде As₂S₃ вводилась с образцом мышьяка в кварцевую трубку в количестве, в 500 раз большем содержания

серы в мышьяке. Трубка откачивалась и герметически закрывалась. Для получения однородной смеси проводили возгонку и конденсацию шесть раз при 600°C. Полученный образец измельчали и снова подвергали возгонке и конденсации в пруток.

В результате анализов минимальные и максимальные атомные доли серы в пробе составляли соответственно 1,1 и $3,9 \cdot 10^{-6}$.

Эти числа показывают, что возгонка является удовлетворительным методом для снижения атомной доли серы в загрязненном мышьяке до $\sim 10^{-6}$.

Радиоактивный элементарный селен смешивали с другим образцом мышьяка. Минимальный и максимальный пределы атомной доли селена в пробе были 1,0 и $1,7 \cdot 10^{-4}$. Значительное количество серы в полученном мышьяке указывает, что простая возгонка относительно не эффективна для отделения даже умеренных количеств селена от мышьяка.

Теллур, который вводят в мышьяк, приготовлен двойной возгонкой смеси, эквивалентной атомной доле радиоактивного теллура 10^{-6} . Атомная доля теллура в пробе мышьяка была между 1,3 и $2,4 \cdot 10^{-7}$.

Каждую из проб мышьяка, приготовленную для очистки, вводили в кварцевую трубку с двойным количеством высокочистого свинца.

Трубка откачивалась, герметически закрывалась и помещалась в вертикальную трубчатую печь. Нижняя часть трубки, где находился свинец, нагревалась до 600°C, верхняя — между 600—650°C. После растворения мышьяка в свинце термический градиент печи регулировался до получения одинаковой температуры (600°C). Мышьяк возгонялся из раствора при постепенном вытаскивании трубки из печи и конденсировался в верхней холодной части. Атомные доли серы, селена и теллура в мышьяке, полученном при 600°C, составляют соответственно $1,1 \cdot 10^{-9}$, $2,7 \cdot 10^{-8}$ и $\leq 2,0 \cdot 10^{-8}$.

Точность определения концентрации серы, селена и теллура из-за погрешностей при приготовлении проб и колебаний измерений находится в пределах $\pm 25\%$. Средний выход мышьяка составил 65% при температуре возгонки 600°C и 84% при 700°C.

Атомные доли серы и селена во фракциях, получен-

ных при 700°C, были значительно выше, соответственно $6,6 \cdot 10^{-8}$ и $7,4 \cdot 10^{-7}$.

Изменений в концентрациях теллура не наблюдалось даже при повышении температуры до 760°C. Результаты приведены в табл. 29.

Таблица 29
ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТОДА РЬ-КОНДЕНСАЦИИ — ДИСТИЛЛЯЦИИ
ДЛЯ ОТДЕЛЕНИЯ СЕРЫ, СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА ОТ МЫШЬЯКА

Образец мышьяка	S	Se	Te
Начальная атомная доля	От 1,1 до $3,9 \cdot 10^{-6}$	От 1,0 до $1,7 \cdot 10^{-4}$	От 1,3 до $2,4 \cdot 10^{-7}$
Атомная доля в мышьяке, дистиллированном при 600°C	$1,1 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-8}$
Атомная доля в мышьяке, дистиллированном при 700°C	$6,6 \cdot 10^{-8}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-8}$

Увеличение количества мышьяка до 250 г при соотношении $As : Pb = 1 : 2$ повысило средний выход возгона при 600°C до 85%. Упругость пара свинца при 600°C равна 10^{-3} мм, поэтому в мышьяке, очищенном от серы, селена и теллура, возможна небольшая концентрация свинца. Двойной перегонкой достигается снижение содержания до ~ 1 ч. (на 1 млн. ч.). Такая концентрация свинца легко удаляется зонным рафинированием; коэффициент распределения $< 0,02$.

Как видно из результатов, приведенных в табл. 29, низкие концентрации серы, селена и теллура в мышьяке могут быть получены при более низкой температуре возгонки мышьяка из РЬ-раствора, однако из-за снижения при этом упругости пара мышьяка уменьшается выход продукции.

ПРОИЗВОДСТВО НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЫШЬЯКА

Соединения мышьяка, применяемые в сельском хозяйстве, в основном в качестве инсектицидов, делятся на две группы [224, 225]. Одну из них составляют соединения, содержащие мышьяковистый ангидрид (As_2O_3) и называемые арсенитами (парижская зелень, арсенит кальция, арсенит натрия).

Во вторую группу входят соединения, содержащие мышьяковый ангидрид As_2O_5 и называемые арсенатами (арсенат кальция и арсенат цинка, применяемые в качестве антисептика для пропитки древесно-волоконных плит).

Наибольшее распространение из мышьяксоодержащих ядохимикатов имеют арсенат кальция и парижская зелень.

20.03 АРСЕНАТ КАЛЬЦИЯ

Арсенат кальция, или мышьяковоокислый кальций, является основной солью ортомышьяковой кислоты и выражается формулой $Ca(AsO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2$. Технический арсенат кальция, выпускаемый промышленностью, представляет собой твердый раствор гидроокиси кальция $Ca(OH)_2$ в дигидрате трикальцийарсената $Ca_3(AsO_4)_2$ при соотношении $CaO : As_2O_5 = 3,3-3,9$. Арсенат кальция ограниченно растворим в воде, особенно в присутствии окиси кальция CaO , и не вызывает ожогов растений; хорошо растворяется в кислотах.

Технический арсенат кальция представляет собой порошок светло-серого цвета плотностью $2,7-3,02 \text{ г/см}^3$.

Насыпная масса его колеблется в пределах $0,6-0,9 \text{ кг/л}$, при уплотнении достигает $1,0-1,5 \text{ кг/л}$. Содержание As_2O_5 в техническом продукте составляет $40 \pm 2\%$, в чистом продукте $48,7\%$ [226].

Арсенат кальция ядовит. Отравление возможно при попадании его в желудок и при вдыхании пыли арсената. Смертельная доза для человека $0,1-0,15 \text{ г}$. 24.05.02

Существующие методы получения арсената кальция основаны на окислении мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) в мышьяковый ангидрид (As_2O_5) с последующей обработкой растворов, содержащих As_2O_5 , гидроокисью кальция (известковым молоком).

Промышленное значение имеют следующие методы:

1. Каталитический, основанный на окислении мышьяковистокислого натрия в мышьяковоокислый воздухом в щелочной среде в присутствии медного купороса в качестве катализатора.

2. Азотнокислотный, по которому водная суспензия белого мышьяка окисляется азотной кислотой в мышьяковую кислоту, затем обрабатываемую известковым молоком. Этот метод представляет интерес, поскольку позволяет получать мышьяковый ангидрид, применяемый в производстве некоторых химических продуктов.

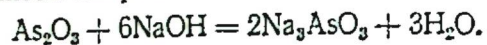
Меньшее распространение получил хлорный метод, основанный на окислении водой суспензии белого мышьяка хлором или хлорной известью, и электролитический метод, по которому мышьяковистокислый натрий окисляется в мышьяковоокислый под действием электрического тока.

Известен также способ получения арсената кальция непосредственно из руд, содержащих мышьяковый ангидрид As_2O_5 , например из минерала скородита $FeAsO_4 \cdot 2H_2O$. Руду выщелачивают раствором каустической соды, полученный при этом раствор арсената натрия обрабатывают известковым молоком.

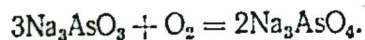
Каталитический метод получения арсената кальция

Основным сырьем для производства арсената кальция являются белый мышьяк, известь и каустическая сода. В качестве катализатора применяют медный купорос.

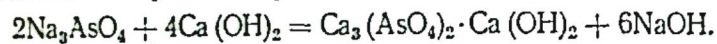
При растворении белого мышьяка в растворе едкого натра образуется ортоарсенит натрия, обычно называемый арсенитом натрия:



После отделения от шлака путем отстаивания арсенит натрия окисляется кислородом воздуха в присутствии медного купороса (катализатор), образуя арсенат натрия:



При взаимодействии арсената натрия с известковым молоком получается арсенат кальция:



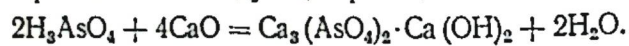
Арсенат кальция выпадает в осадок, раствор едкого натра (маточный раствор) возвращают в производственный цикл. Осадок арсената кальция отфильтровывают, промывают водой, сушат, измельчают и расфасовывают. Промывные воды с большим содержанием едкого натра используют для гашения извести, воду с незначительным содержанием NaOH очищают от мышьяка и отводят в канализацию.

Азотнокислотный метод получения арсената кальция

Этот метод основан на осаждении арсената кальция, образующегося при взаимодействии мышьяковой кислоты с известковым молоком. Полученный арсенат кальция отфильтровывают.

Основным сырьем, кроме белого мышьяка и извести, для получения арсената кальция по этому методу служит азотная кислота (для получения мышьяковой кислоты).

Образование арсената кальция из мышьяковой кислоты протекает по следующей реакции:



Эту реакцию проводят при 85°C. После перемешивания массы в течение 1 ч проверяют полноту осаждения.

В случае необходимости в реактор добавляют соответствующее количество известкового молока или мышьяковой кислоты.

По окончании реакции пульпу арсената кальция отфильтровывают на барабанном вакуум-фильтре.

Фильтрат используют для приготовления арсената кальция из молока и разбавления мышьяковой кислоты. Отфильтрованный арсенат кальция сушат, размалывают и расфасовывают.

Операция промывки осадка исключается, так как никаких примесей при осаждении арсената кальция по этому способу не образуется.

ПАРИЖСКАЯ ЗЕЛЕНЬ

Парижская зелень является двойной солью уксусной кислоты и мышьяковистокислоты меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ и представляет собой матово-кристаллический порошок ярко-зеленого цвета, не имеющий запаха. В воде растворяется незначительно. Хорошо растворяется в соляной кислоте и в 25%-ном водном растворе аммиака. При температуре выше 100°C разлагается с выделением уксусной кислоты. Плотность парижской зелени 2,9—3,0 г/см³, насыщенная масса (без уплотнения) 0,8—0,9 кг/л, при уплотнении увеличивается до 1,3—1,4 кг/л.

Парижская зелень весьма ядовита, смертельная доза для человека при приеме внутрь 0,18—0,2 г. Чистый продукт должен содержать 58,6% As_2O_3 и 31,4% CuO .

Парижскую зелень можно получать осаждением и полусухим способом. Осаждение осуществляется в растворе с последующим отфильтровыванием и промывкой осадка. По второму способу продукт получают в виде пасты, содержащей около 45% влаги, при этом не используются мышьяк-содержащие сточные воды, а применяются очистки. Паста парижской зелени непосредственно из реактора поступает на сушку.

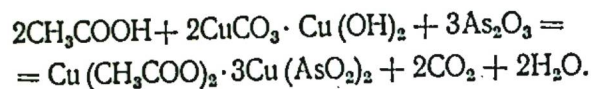
Полусухой способ получения парижской зелени разработан в СССР и внедрен в промышленность вместо применявшегося ранее способа осаждения.

Полусухой метод получения парижской зелени

Основным сырьем для производства парижской зелени является белый мышьяк (As_2O_3), кальцийсодержащий купорос ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и сода (Na_2CO_3).

(состоит в основном из минерала каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Парижская зелень образуется по следующей реакции:



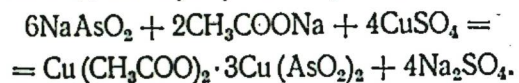
Основными стадиями производственного процесса являются: получение основной углекислой меди, парижской зелени, сушка, размол и упаковка парижской зелени.

Получение парижской зелени методом осаждения

Процесс производства парижской зелени по этому методу состоит из следующих основных стадий:

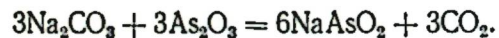
- 1) получение раствора метаарсенита и ацетата натрия;
- 2) получение и отфильтровывание парижской зелени;
- 3) сушка, размол и расфасовка готового продукта.

Парижская зелень по данной схеме получается при взаимодействии раствора метаарсенита и ацетата натрия с раствором медного купороса по реакции

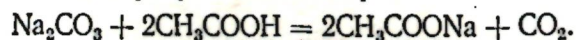


Парижская зелень выпадает в осадок в виде мелких зеленых кристаллов, сульфат натрия остается в растворе.

Метаарсенит натрия получают растворением белого мышьяка в растворе кальцинированной соды при 95—100°C:



• После полного растворения белого мышьяка (отношение $\text{As}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3$ в растворе должно быть в пределах 1,38—1,42) в раствор вводят избыток соды и уксусную кислоту. При этом карбонат натрия реагирует с уксусной кислотой, образуя ацетат натрия:



Выделяющаяся двуокись углерода вызывает вспенивание раствора.

8-10-07 ✓
Полученный раствор метаарсенита и ацетата натрия, нагретый до 95—96°C, быстро вливают при непрерывном вращении мешалки в чан-осадитель с раствором медного купороса, нагретым до такой же температуры. После смешения растворов начинает выпадать мелкокристаллический осадок парижской зелени.

Пульпу, образовавшуюся по окончании реакции, оставляют примерно на 1 ч в чане для «дозревания», в результате которого получают более крупные кристаллы парижской зелени. Затем отстоявшуюся массу перемешивают и для доосаждения оставшихся в растворе соединений меди и мышьяка небольшими порциями загружают в пульпу кальцинированную соду до прекращения вспенивания массы.

Осадок парижской зелени отмывают от сульфата натрия водой или конденсатом из вакуум-сушилки. Реакционный чан полностью заливают водой, смесь тщательно перемешивают, нагревают до 60°C и дают отстояться. Осветленный раствор, содержащий Na_2SO_4 , сливают в приемок. Промывку и отстаивание производят дважды. Накопившийся в приемке продукт промывают и высушивают.

Сгущенную пульпу парижской зелени перекачивают из чана на фильтр-пресс или в барабанный вакуум-фильтр. Осадок парижской зелени на фильтре промывают водой.

Промывка считается законченной, когда при приливании раствора хлористого бария BaCl_2 к пробе промывной воды появляется слегка заметная муть (BaSO_4).

Для уменьшения влажности пасты в фильтр-пресс подают воздух под избыточным давлением до 2 ат.

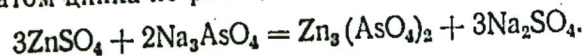
Пасту парижской зелени отфильтровывают еще раз на нутч-фильтре при обогреве глухим паром и направляют в гребковую вакуум-сушилку.

АРСЕНАТ ЦИНКА

Арсенат цинка — мышьяковокислый цинк $\text{Zn}(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, представляет собой дисперсный порошок белого цвета. В воде практически нерастворим, хорошо растворяется в водном растворе аммиака. Насыпная масса арсената цинка (без уплотнения) 0,55 кг/л. Чистый арсенат цинка содержит 40—43% As_2O_5 . Арсенат цинка

токсичен для теплокровных, но токсическая его доза не установлена.

Арсенат цинка образуется при взаимодействии арсената натрия Na_3AsO_4 (получается при нейтрализации мышьяковой кислоты едким натром) с техническим мульфатом цинка по реакции



В раствор арсената натрия, содержащий 50—80 г/л As_2O_5 (pH=10—11) и нагретый до 70°C, вводят при перемешивании 15—20%-ный водный раствор сульфата цинка $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (pH=4), нагретый до той же температуры. Осаждение арсената цинка при 70°C продолжается 30 мин.

Полученная пульпа отстаивается, маточный раствор, содержащий сульфат натрия, сливают, сгущенную пульпу промывают водой, которую сливают декантацией, и отфильтровывают продукт на барабанном вакуум-филт্রে.

Пасту арсената цинка, содержащую до 40% влаги, высушивают в барабанной сушилке при температуре не выше 110°C.

Влажность высушенного продукта должна быть не более 2%.

Размол арсената цинка, как и других мышьяксодержащих препаратов, производят в центробежной вакуум-мельнице.

Готовый продукт упаковывают расфасовочным аппаратом в стальные герметически закрываемые барабаны.

АРСЕНИТ КАЛЬЦИЯ

Арсенит кальция, или мышьяковистокислый кальций, представляет собой порошкообразное вещество серого цвета и является кальциевой солью метамышьяковой кислоты [метаарсенат кальция $\text{Ca}(\text{AsO}_2)_2$] с примесью кальциевой соли ортомышьяковистой кислоты [ортоарсенит кальция $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$].

Молекулярная масса метаарсенита кальция 253,9, ортоарсенита кальция 366,66. Объемная масса продукта 0,9—1,0 кг/л.

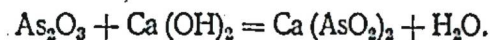
В воде арсенит кальция плохо растворим, но даже слабый раствор его ожигает растения. При нагревании

до температуры выше 200°C арсенит кальция окисляется, превращаясь в арсенат. Продукт ядовит, смертельная доза для человека при приеме внутрь 0,15—0,3 г.

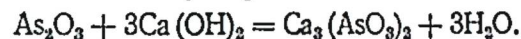
Арсенит кальция получают осаждением и полусухим методом. В обоих случаях сырьем служат белый мышьяк и известь, причем при осаждении арсенита кальция применяют известковое молоко, при полусухом методе — известь-пушонку.

Получение арсенита кальция методом осаждения 18-10-7

Метаарсенит кальция образуется по следующей реакции:



Чистый продукт содержит 77,9% As_2O_3 , технический продукт, согласно ГОСТ, должен содержать не менее 62% As_2O_3 . Практически расчет ведется на получение арсенита кальция, содержащего 64% As_2O_3 . Для получения такого продукта реакцию проводят при некотором избытке извести, что сопровождается образованием некоторого количества ортоарсенита кальция:



Полусухой метод получения арсенита кальция

По этому методу вместо известкового молока применяют известь-пушонку, рассчитывая ее количество так же, как при ранее описанном методе.

АРСЕНИТ НАТРИЯ

Технический арсенит натрия не имеет постоянного состава и является смесью метаарсенита натрия NaAsO_2 и ортоарсенита натрия Na_3AsO_3 .

Арсенит натрия можно получить в виде пасты черного цвета, а также чешуйчатого или порошкообразного продукта, имеющего серовато-белый цвет. В воде арсенит натрия растворяется полностью. При хранении пастообразный продукт затвердевает, образуя сплошную

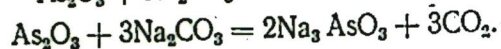
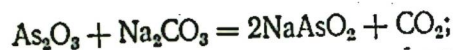
массу, трудно поддающуюся дроблению, что затрудняет применение его в сельском хозяйстве. Плотность пасты 2,2 кг/см³.

Арсенит натрия весьма ядовит. Токсическая доза для человека 5—15 мг, смертельная 0,1—0,25 г.

Основным сырьем для производства арсенита натрия служат белый мышьяк, кальцинированная сода и едкий натр.

Производство пастообразного арсенита натрия

Арсенит натрия образуется при взаимодействии белого мышьяка с раствором кальцинированной соды по реакциям:



Чтобы ускорить растворение As_2O_3 , часть кальцинированной соды (15—20%) заменяют едким натром.

Производство чешуйчатого и порошкообразного арсенита натрия

Процесс производства состоит из двух основных стадий:

- 1) получение раствора арсенита натрия и упаривание его до содержания 32—33% воды;
- 2) сушка (обезвоживание) раствора арсенита натрия.

Количество сырья рассчитывают на получение мета-арсенита натрия. На 1 т продукта, содержащего 76,1% As_2O_3 , берут 761 кг белого мышьяка (100%-ного) и 411 кг кальцинированной соды (100%-ной) или 308 кг каустической соды.

Раствор арсенита натрия готовят так же, как при получении пастообразного продукта.

Раствор арсенита натрия обезвоживается в вальцовой вакуум-сушилке, в которой не происходит пыления сухого продукта. Высушенный продукт срезается ножом, падает в шнеки и передается в вагонетку.

Технический арсенит натрия содержит 70—72% As_2O_3 .

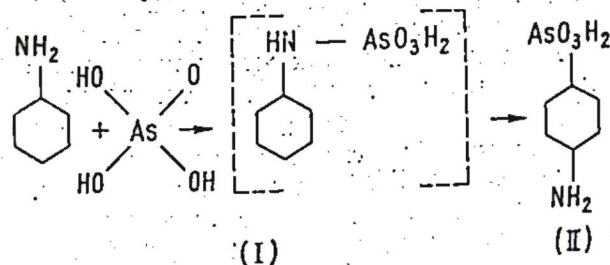
ГЛАВА VII

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ МЫШЬЯКА

Трехокись мышьяка с давних пор считается ядом и вместе с тем укрепляющим средством. Поэтому окись какодила $(\text{CH}_3)_2\text{AsOAs}(\text{CH}_3)_2$, полученная Бунзенем [227] в 1837 г. из «пенного мышьякового сиропа» Каде (1760 г.), применялась при лечении почти каждой известной в то время болезни и явилась первым органометаллическим соединением, упомянутым в литературе.

Изучая структуру окиси какодила, Кахуро и Рише значительно обогатили теорию структур органических соединений. Однако терапевтическая ценность этого соединения все еще не была выяснена и считалось, что окись какодила не является ценным антипаразитарным средством [228].

Первый ароматический мышьяк был приготовлен Бешампом [229], который при взаимодействии анилина и мышьяковой кислоты получил, как он думал, соль «фен-арсениламмоний» (I). Ее настоящая структура как органического мышьяка (II) была выяснена лишь много лет спустя [230]:



Натриевая соль из соединения Бешампа, атоксил, была испытана экспериментальным трипанозомназисом Томасом и Брэйном [231] в 1904 г. В то время как животные, не получившие лечения, умерли от инфекции, те животные, которым была введена почти токсическая доза атоксила, выжили. Трипанозомный организм, который применили Томас и Брэйл, был определен Брусом как причина «пагана» африканской болезни скота. Эта работа не имела бы большого значения, если бы внимание к ней не было привлечено двумя случаями.

Кастелани с помощью Бруса определил, что каузативный организм африканской спящей болезни (*Typanosoma gambiense*) имеет родственные отношения с организмом, вызывающим «пагана» *Typanosoma brucei*. Это привело к клиническим исследованиям на людях и за короткий срок атоксил был признан эффективным, хотя и опасным лекарством.

Работая у Пауля Эрлиха, химик Бертхайм доказал и продемонстрировал, что атоксил действительно является солью натрия, относящейся к 4-аминобензоларсиновой кислоте [230].

Такая концепция открыла широкие возможности синтеза всевозможных модификаций атоксила.

К сожалению, химические исследования, являющиеся основой всей работы, были опубликованы лишь фрагментами.

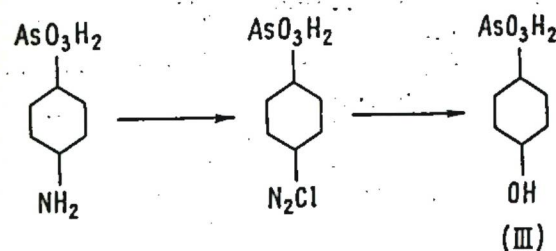
В химической литературе нашли отражение лишь несколько из тысячи соединений, изученных Эрлихом.

Из этих отрывочных сведений можно сделать вывод, что первые испробованные модификации представили собой производные из аминной группы атоксила. Поскольку аминная группа атоксила имеет все характерные реакции ароматического амина, было вполне естественным, что следует готовить разного рода алкиловые и ациловые производные так же, как и многие другие обычные ароматические аминные производные.

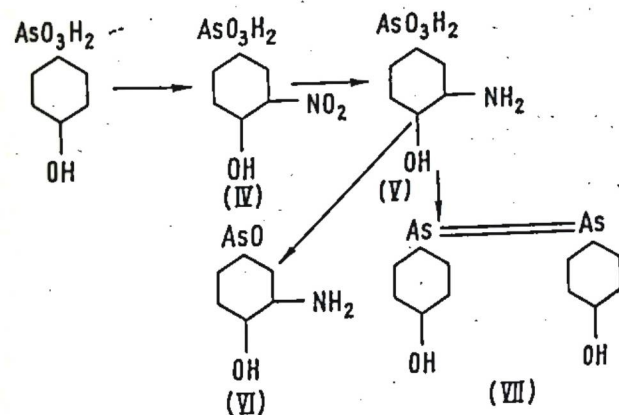
При проведении химических исследований внимание Эрлиха привлек сифилис, вызываемый бледной спирохетой (*Treponema pallidum*), организмом, напоминающим трипанозому. В поисках спирохетцида ученый получил ряд производных, которые были применены для разных целей.

Эти соединения атоксила, которые на первый взгляд обладали желательной активностью, имели один недостаток.

Будучи привиты мышам, они вызывали так называемое «вальсирующее» действие. Это нервное расстройство послужило причиной изменения типов изучаемых соединений. В процессе изменения аминной группы атоксила одно из изучаемых соединений оказалось 4-гидроксибензоларсиновой кислотой (III), которая, казалось, не имела свойств, вызывающих «вальсирование» мышей, хотя с точки зрения терапии это соединение было совершенно бездействующим:



Среди испытанных разновидностей (III) была нитрация, которая приводила к образованию 3-нитро-4-гидроксибензоларсиновой кислоты (IV) и в свою очередь 3-амино-4-гидроксибензоларсиновой кислоты (V):

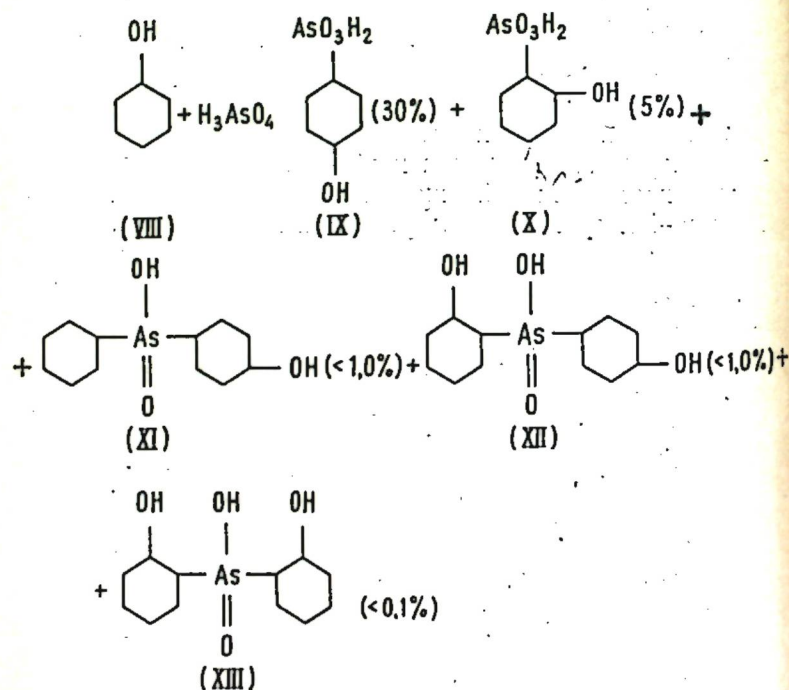


Структуры (VI) и (VIII) являются основными для терапии сифилиса [232, 233].

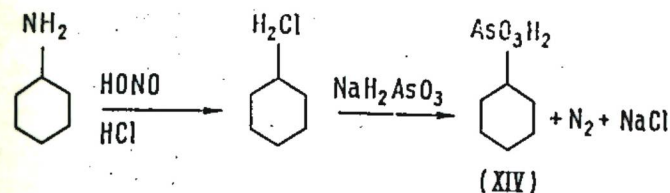
Методы синтеза

Две реакции открыли возможность синтеза мышьяковых органических соединений; это реакция Барта и реакция Бешампа [229]. Различные исследования показали, что синтез Бешампа может быть применен к ароматическим аминам и к некоторым фенолам. Фенол VIII был приготовлен [234] для получения 4-гидроксибензоларсиновой кислоты (IX) как основного продукта, а также нескольких других веществ (X), (XI), (XII), (XIII) [234, 235]:

Около сорока основных мышьяковых структур было синтезировано таким образом.



Реакция Барта [236] гораздо более многосторонняя. Когда диазотрированный первичный ароматический амин соединяется с арсенитом натрия, получается мышьяковистая кислота (XIV):



Две модификации этой реакции были описаны.

Шеллер применял спиртной менструум и соединял с мышьяковым трихалидом. Радди, Старки и Хартунг [237] изолировали соединение диазония как бурофлорат, прежде чем соединить его с трехокисью мышьяка. Вся совокупность процессов получения мышьяковых соединений была блестяще проведена Гамильтоном и Морганом [238].

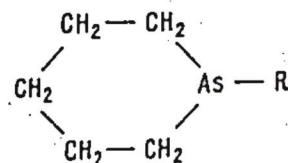
Дальнейшая модификация молекулярной структуры при помощи обычной техники органической химии привела к получению свыше 10 тысяч мышьяковых соединений.

Ниже перечисляются некоторые из более общих групп соединений [235]:

Арсенокислота
Ангидрид арсиновой кислоты
Арсеновая кислота
Окись арсина
Арсенозо
Арсенозо
Арсено
Арсин первичный
Арсин вторичный
Арсин третичный
Арсоний

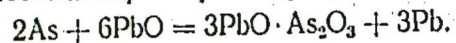
Арсепидин

$R-\text{AsO}_3\text{H}_2$
 $R-\text{AsO}_2$
 $(R)_2\text{AsO}_2\text{H}$
 $(R)_3\text{AsO}$
 $R-\text{As}(\text{OH})_2$
 $(R)_2\text{AsOH}$
 $R-\text{As}=\text{As}-R$
 $R\text{AsH}_2$
 $(R)_2\text{AsH}$
 $(R)_3\text{As}$
 $(R)_4\text{AsX}$



Окислительное рафинирование черного свинца можно производить в отражательной печи при температуре 800—900°C и при свободном доступе воздуха к поверхности ванны. При этом Pb окисляется как кислородом воздуха, так и за счет глета, образующегося в значительном количестве с самого начала рафинирования.

Оксид As амфотерен; по отношению к PbO она проявляет кислотный характер и образует арсенид:



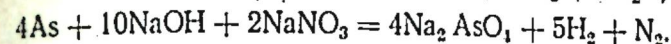
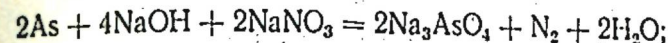
О. М. Лоскутов с сотрудниками [44] провели укрупнению лабораторные опыты по кислородному рафинированию свинца от As, Sb, Sn и Zn. Мышьяк удаляется полностью за 2 ч при температуре 500°C. Кислородное рафинирование свинца не имеет перспектив для промышленного использования.

Другим способом рафинирования черного свинца от мышьяка (а также от Sb и Sn) является щелочной способ, который начали применять около 40 лет назад.

Сведения по щелочному рафинированию свинца, имеющиеся в иностранной литературе, очень скудны, неточны и порой противоречивы. Исследования наших советских ученых — Д. М. Чижикова, П. К. Пигрова, Г. Г. Уразова, В. С. Ловчикова, В. М. Липшица и др. создали солидную научную основу для этого наиболее прогрессивного технологического процесса и тем самым открыли ему широкий путь для внедрения.

Сущность щелочного способа рафинирования заключается в следующем. Жидкий загрязненный свинец, нагретый до 420—450°C, пропускают через расплавленную смесь едкого натра (NaOH) и поваренной соли (NaCl). Содержащиеся в свинце примеси окисляются кислородом воздуха, но окисление намного ускоряется при применении селитры, легко отдающей кислород. Натриевая селитра (NaNO₃) плавится при 308°C; при дальнейшем нагревании она разлагается с выделением кислорода и образованием NaNO₂. В присутствии едкого натра и окисляющихся примесей (As, Sn, Sb) натриевая селитра энергично разлагается уже при 300°C. Соединение NaNO₂ при нагревании диссоциирует на Na₂O, N₂ и O₂.

Кислород, получаемый в момент разложения натриевой селитры, является активным окислителем. Мышьяк окисляется по реакциям:



При 350°C в газовой фазе без учета паров воды содержится 99,2% N₂ и 0,8 H₂. Следовательно, окисление мышьяка происходит практически только по первой реакции.

Вторая стадия процесса заключается в том, что все примеси, находящиеся в щелочной смеси — арсениды, станнаты и антимонаты натрия, разделяются и получают в форме товарных продуктов. При этом взятые для процесса реагенты, кроме селитры, регенерируются и возвращаются.

УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЦИНКА

В современной металлургии для извлечения цинка применяют два способа: пирометаллургический (дистилляционный) и гидрометаллургический (электролитный). В обоих случаях цинковый концентрат предварительно обжигают для перевода ZnS в ZnO [44]. При обжиге основная часть мышьяка, содержащегося в концентрате, улетучивается в виде As₂O₃.

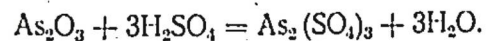
Однако некоторая часть мышьяка остается в огарке (агломерате).

При дистилляции цинка в агломерате мышьяк содержится главным образом в виде нелетучей пятиокиси As₂O₅ и арсенатов MeO · As₂O₅.

В реторте высшие окислы мышьяка восстанавливаются до летучей трехокиси As₂O₃ или до As.

Восстановленный мышьяк возгоняется и улавливается преимущественно в конденсаторе в виде пусеры.

При выщелачивании огарка (гидрометаллургический способ получения цинка) мышьяк переходит в раствор по реакции



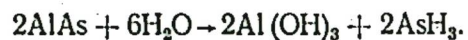
Мышьяк может перейти в раствор также в виде мышьяковистой кислоты H₃AsO₃ и некоторых других соединений.

Из раствора мышьяк удаляется в чанах нейтрального выщелачивания по реакции [44, 264]

пене довольно велики. Всплыванию мелких кристаллов AlAs способствует добавка в ванну угля.

Мурач и Щербаков, исследуя этот процесс, нашли возможным осуществить удаление мышьяка, по крайней мере, до сотых долей процента. По Мурачу, добавлять алюминий в олово следует при температуре 550—600°C, а снимать съемы при 300—400°C. Савельберг, предложивший этот процесс, указал на возможность замены алюминия цинком, однако на практике это не использовалось.

Химическое соединение AlAs, присутствующее в съемках, может взаимодействовать с влагой воздуха по реакции



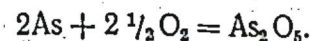
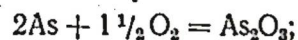
Мышьяковистый водород (арсин) очень ядовит, присутствие даже небольших количеств этого соединения в воздухе может вызвать острые и хронические отравления, иногда со смертельным исходом. Поэтому съемы от рафинирования олова алюминием необходимо немедленно перерабатывать, так как хранение их может вызвать тяжелые последствия для обслуживающего персонала.

УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СУРЬМЫ

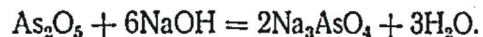
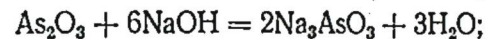
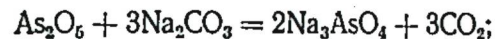
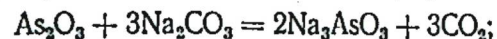
Для получения марочной сурьмы черновую и катодную сурьму рафинируют огневым способом, реже электролитическим [269].

Содержание мышьяка в рафинируемой сурьме составляет 0,018—0,13%. Огневое рафинирование сурьмы осуществляется в отражательной печи плавкой черногого или катодного металла с флюсами. При этом сурьму нужно очистить от мышьяка до содержания 0,005%.

Для удаления от сурьмы мышьяка его окисляют и переводят образовавшиеся окислы в шлак. Окисляют мышьяк кислородом, содержащимся в печи или в воздухе, продуваемом через слой расплавленного металла. Возможно также применение солей [269], выделяющих кислород при разложении, например, селитры. Окисление мышьяка протекает по реакциям



Далее эти окислы, реагируя с окисью натрия, вводимой в шихту с содой или с едким натром, образуют арсенит натрия Na_3AsO_3 и арсенат натрия Na_3AsO_4 по следующим реакциям:



Арсенит и арсенат натрия образуют с окислами сурьмы шлак.

Арсенат натрия образуется до определенного предела насыщения рафинировочного шлака, после чего удаление мышьяка из сурьмы прекращается. Этот предел зависит от концентрации мышьяка в рафинируемой сурьме, а также от состава шлака и температуры процесса. Поэтому мышьяк удаляют не за один, а за несколько приемов. После каждого приема из печи удаляют мышьяковистый шлак и вводят свежий флюс. Процесс ведут при 800—850°C.

УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАДМИЯ

При гидрометаллургической обработке кадмийсодержащих материалов в процессе выщелачивания в сернокислый раствор вместе с кадмием переходит ряд сопутствующих элементов [270].

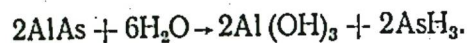
Из примесей, переходящих при выщелачивании в раствор, особо вредным является мышьяк. В процессах цементации или электролиза в присутствии водорода мышьяк в момент своего выделения образует газообразный гидрид мышьяка, арсин AsH_3 , обладающий сильными токсическими свойствами.

В связи с этим мышьяк должен быть удален из первичного раствора до получения первой кадмиевой губки цементацией кадмия с помощью цинка. Остальные примеси, не связанные с выделением ядовитых газов, могут быть удалены как из первичного, так и из последующих растворов. Предварительное удаление мышьяка из ра-

пене довольно велики. Всплыванию мелких кристаллов AlAs способствует добавка в ванну угля.

Мурач и Щербаков, исследуя этот процесс, нашли возможным осуществить удаление мышьяка, по крайней мере, до сотых долей процента. По Мурачу, добавлять алюминий в олово следует при температуре 550—600°C, а снимать съемы при 300—400°C. Савельберг, предложивший этот процесс, указал на возможность замены алюминия цинком, однако на практике это не использовалось.

Химическое соединение AlAs, присутствующее в съемах, может взаимодействовать с влагой воздуха по реакции



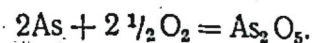
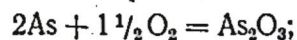
Мышьяковистый водород (арсин) очень ядовит, присутствие даже небольших количеств этого соединения в воздухе может вызвать острые и хронические отравления, иногда со смертельным исходом. Поэтому съемы от рафинирования олова алюминием необходимо немедленно перерабатывать, так как хранение их может вызвать тяжелые последствия для обслуживающего персонала.

УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СУРЬМЫ

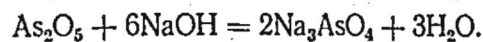
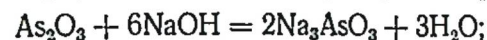
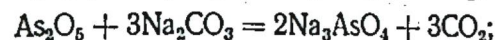
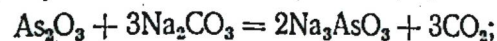
Для получения марочной сурьмы черновую и катодную сурьму рафинируют огневым способом, реже электролитическим [269].

Содержание мышьяка в рафинируемой сурьме составляет 0,018—0,13%. Огневое рафинирование сурьмы осуществляется в отражательной печи плавкой чернового или катодного металла с флюсами. При этом сурьму нужно очистить от мышьяка до содержания 0,005%.

Для удаления от сурьмы мышьяка его окисляют и переводят образовавшиеся окислы в шлак. Окисляют мышьяк кислородом, содержащимся в печи или в воздухе, продуваемом через слой расплавленного металла. Возможно также применение солей [269], выделяющих кислород при разложении, например, селитры. Окисление мышьяка протекает по реакции



Далее эти окислы, реагируя с окисью натрия, вводимой в шихту с содой или с едким натром, образуют арсенит натрия Na_3AsO_3 и арсенат натрия Na_3AsO_4 по следующим реакциям:



Арсенит и арсенат натрия образуют с окислами сурьмы шлак.

Арсенат натрия образуется до определенного предела насыщения рафинировочного шлака, после чего удаление мышьяка из сурьмы прекращается. Этот предел зависит от концентрации мышьяка в рафинируемой сурьме, а также от состава шлака и температуры процесса. Поэтому мышьяк удаляют не за один, а за несколько приемов. После каждого приема из печи удаляют мышьяковистый шлак и вводят свежий флюс. Процесс ведут при 800—850°C.

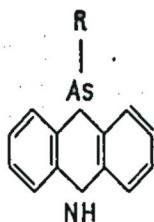
УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КАДМИЯ

При гидрометаллургической обработке кадмийсодержащих материалов в процессе выщелачивания в сернокислый раствор вместе с кадмием переходит ряд сопутствующих элементов [270].

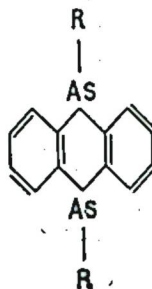
Из примесей, переходящих при выщелачивании в раствор, особо вредным является мышьяк. В процессах цементации или электролиза в присутствии водорода мышьяк в момент своего выделения образует газообразный гидрид мышьяка, арсин AsH_3 , обладающий сильными токсическими свойствами.

В связи с этим мышьяк должен быть удален из первичного раствора до получения первой кадмевой губки цементацией кадмия с помощью цинка. Остальные примеси, не связанные с выделением ядовитых газов, могут быть удалены как из первичного, так и из последующих растворов. Предварительное удаление мышьяка из ра-

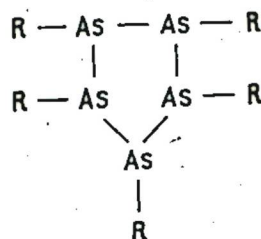
Фенарсезин



Арсантрениз



Циклопентарсин



В вышеприведенных формулах R может быть алкилом, арилом или хетероциклом. Интересно отметить, что только соединения, обнаруживающие терапевтическую активность, содержали одну группу R на каждый атом мышьяка, т. е. арсенокислоты, соединения арсенозо, соединения арсено и первичные арсины.

Отношение структуры к активности

В поисках лучших терапевтических агентов были изучены многие структурные модификации. Были собраны различные источники литературы о мышьяке [239—242], а также проведены фармакологические исследования [243—245].

Фурнье показал [246], что положение групп в бензольном кольце значительно влияет на терапевтическую активность.

В работах [245, 247] было показано, что тип трехвалентного арсенозо является активной формой антипиретических и антитрипаносидных агентов.

Другая серия производных от 4-арсонобензойной кислоты была изучена Гауфом и Кингом [248] и Коэном [249], а затем эти соединения тщательно изучались Иглом и его сотрудниками [250—252].

Бинз и другие [253] синтезировали пиридиновые аналоги ряда активных бензольных мышьяков и изучали их влияние на трипанозомы.

Отличным примером разнообразия активности, связанного с разнообразием хозяина и инфекции, являются работы Татума, Пфайфера и Кууса [254].

Колле [243] при сравнении неоарсфенамина с арсфенамином обнаружил, что оба соединения равноценны.

Через несколько лет Татум обнаружил, что свойства оксофенарсина (мафарсена) аналогичны свойствам неоарсфенамина или даже превосходят их. Это подтвердил Грузит [255] приемами профилактики и одиночными дозировками при терапии.

Первоначальные наблюдения Татума подтвердились и лекарство было принято для лечения [256—259].

створов делает возможным применение цементационных процессов для удаления ряда примесей.

Принимая во внимание осложнения, вызываемые переходом мышьяка в раствор, обычно стремятся удалить мышьяк до гидрометаллургической переработки кадмийсодержащих материалов.

Частичное удаление мышьяка осуществляется нагреванием исходного материала при высокой температуре в окислительной атмосфере. Мышьяк при этом улетучивается в виде трехоксида.

При значительном содержании мышьяка кадмийсодержащие продукты подвергаются последовательно окислительному и сульфатизирующему обжигу.

При первой операции окислительного обжига в токе воздуха удаляется летучая трехокись мышьяка (As_2O_3). При последующем сульфитизирующем обжиге происходит разложение сложных соединений мышьяка и улетучивание образующейся при этом трехоксида.

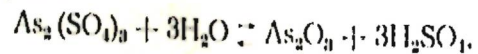
Нагревание кадмийсодержащего продукта в смеси с крепкой серной кислотой способствует разрушению сложных соединений мышьяка типа арсенидов и арсенатов металла. Образующиеся при этом мышьяковая и мышьяковистая кислоты при дальнейшем нагревании в присутствии избытка серной кислоты разлагаются до образования летучей трехоксида.

Как при окислительном, так и при сульфатизирующем обжиге удалить полностью мышьяк не удастся. Та или иная часть его остается в обожженном продукте и при выщелачивании переходит в раствор.

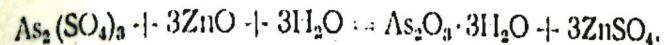
Как правило, кадмиевые растворы, получаемые при выщелачивании свинцовых пылей и некоторых возгонов, отличаются повышенным содержанием мышьяка.

Весьма редко применяется способ цементации мышьяка на меди. В исключительных случаях при соблюдении соответствующих условий мышьяк из раствора может быть удален в виде мышьяковистого водорода.

Мышьяк из чистого раствора сульфата металла можно удалить гидролизом. Реакция гидролиза протекает согласно уравнению

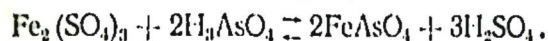
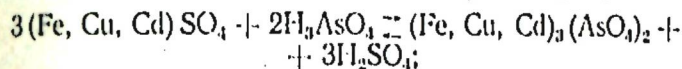
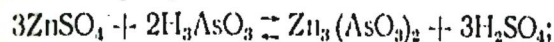


В присутствии окиси цинка как нейтрализатора кислоты гидролиз протекает по реакции



Из раствора при гидролизе могут также выпадать осевшие сернокислые соли $As_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot xH_2O$.

Осаждение мышьяка из комплексных растворов, содержащих цинк, железо, кадмий, медь, может происходить путем образования химических соединений трех- и пятивалентного мышьяка с другими компонентами раствора типа арсенидов и арсенатов по реакциям обменного разложения [270].



Для доведения реакции до конца выделяющаяся серная кислота должна нейтрализоваться. Осаждение мышьяка из раствора сернокислого цинка в виде арсенидов и арсенатов происходит при более низких значениях pH, чем гидролиз сернокислых солей сопутствующих металлов.

Осаждение мышьяка из раствора, содержащего 1 г/л As и 100 г/л Zn в виде арсената цинка, при нейтрализации кислоты едким натром происходит в интервале pH=2,2—5,2.

Остаточная концентрация мышьяка при pH=5,2 достигает 0,8 мг/л.

В присутствии избыточного количества окиси цинка в пределах 20—40 мг/л ZnO остаточная концентрация мышьяка может быть снижена до 0,1—0,04 мг/л.

Наименее растворимым соединением мышьяка является арсенат трехвалентного железа, что дает возможность делить значительную часть мышьяка из цинкового раствора при pH=2,1, т. е. в кислой среде.

Осадки в виде арсенатов трехвалентного железа, получаемые из кислых растворов, отличаются мелкозернистой структурой и хорошо фильтруются.

Чем меньше концентрации мышьяка в растворе, тем выше берется отношение между железом и мышьяком для обеспечения полноты осаждения мышьяка. Так, при содержании мышьяка в растворе 10 мг/л отношение Fe:As в осадке составляет около 4; при 1 мг/л — 13; при 0,1 мг/л — 42.

Для максимального удаления мышьяка из раствора, содержащего железо, оба металла должны находиться в виде соединений высших валентностей. Окисление мышьяка осуществляется одновременно с процессом окисления железа твердым или газообразными окислителями.

Взятый в отдельности раствор трехвалентного мышьяка не окисляется при продувке воздухом. Присутствие же в растворе ионов железа стимулирует окисление трехвалентного мышьяка в пятивалентный.

Значение нормального окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$, равное +0,772 в, превышает таковое для системы $\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{HAsO}_4$ (+0,559 в).

Отсюда можно предположить, что при продувке воздухом растворов, содержащих мышьяк и железо, окисление трехвалентного мышьяка до пятивалентного происходит с помощью трехвалентного железа.

На практике очистка от мышьяка протекает достаточно полно в присутствии железа в отношении $\text{As} : \text{Fe} = 1 : 2$.

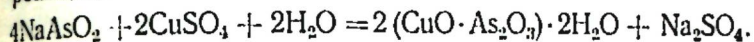
Добавлением пиролюзита к нейтральному раствору, нагретому до 75°C, можно удалить мышьяк и железо (одновременно) до 6 мг/л As и 30 мг/л Fe. Осадок, состоящий из соединений мышьяка, железа и марганца, имеет зернистую структуру. Если железа в растворе недостаточно для образования сложных гидратов, его вводят в раствор в виде сульфата.

Если имеющегося в растворе железа недостаточно для осаждения мышьяка, то к раствору прибавляют соответствующее количество железного купороса. Однако содержание железа в растворе не должно превышать известного предела. В противном случае при гидролизе получается большое количество гидратов железа, затрудняющих отделение твердого осадка от жидкого и увлекающих с собой много основного раствора.

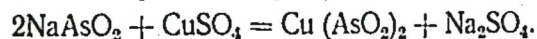
Заслуживает внимания возможность осаждения мышьяка в виде сложных соединений с медью. При взаимодействии растворов мышьяка и меди образуются нерастворимые арсениды меди, выпадающие в осадок. В арсенидах меди окись меди и мышьяковистый ангидрид могут находиться в трех различных соотношениях: $\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ — метаарсенит, $2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ — пироарсенит

и $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$ — ортоарсенит. Кроме того, могут образоваться также сложные гидраты, содержащие молекулы окиси меди, мышьяковистого ангидрида и одну, две или три молекулы воды.

При осаждении арсенидов меди на холоде протекает реакция:



Состав осадков, получаемых на холоде, не зависит от концентраций исходных растворов и всегда отвечает формуле метаарсенида меди. Осадки, получаемые при кипячении, меняют свой состав в зависимости от концентрации растворов метаарсенида натрия. При взаимодействии раствора метаарсенида натрия (концентрацией более 230 г/л NaAsO_2) с раствором сернокислой меди при кипячении протекает реакция



При этом образуется метаарсенит меди $\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$. При содержании в растворе от 40 до 160 г/л NaAsO_2 и кипячении его с раствором сульфата меди протекает реакция с образованием пироарсенида меди.

При концентрации раствора метаарсенида натрия менее 40 г/л получается соединение оливкового цвета, отвечающее формуле $3\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Из арсенидов меди метаарсенит отличается наиболее высоким содержанием мышьяка, неизменяемостью при действии воды и малой гигроскопичностью.

Для предотвращения гидролиза арсенида меди осаждение должно вестись в кислой среде. Избыток CuSO_4 обеспечивает необходимую для реакции среду. На практике для осаждения одной весовой части мышьяка к раствору прибавляется 10 частей медного купороса и небольшое количество серной кислоты. При осаждении мышьяка раствор нагревается до кипения.

УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАЛИ

Удаление мышьяка в процессе выплавки чугуна и стали практически невозможно из-за меньшего его сродства к кислороду, чем у железа.

Исследования по влиянию мышьяка на свойства стали имеют больше чем полувекую давность. В 1929—

1930 гг. А. А. Байков и С. И. Дружинин [271], исследуя свойства литого металла, полученного из керченских руд, пришли к выводу, что содержание мышьяка в стали в пределах 0,17—0,24% способствует повышению временного сопротивления и относительного удлинения.

Позже, исследуя рельсовую керченскую сталь, А. А. Байков [272] отмечает, что при невысоком содержании углерода вредное влияние мышьяка начинает сказываться при содержании выше 0,15%.

Большинство исследований в этой области относится в основном к изучению свойств стали в зависимости от содержания в ней мышьяка. Авторы работы [273], исследуя строительную сталь с повышенным содержанием мышьяка, рекомендуют при приемных испытаниях установить предельное содержание мышьяка 0,14—0,15%. Е. Ф. Никифорова [274] считает, что ликвация мышьяка не зависит от его процентного содержания в стали, но связана с ликвацией других примесей, в частности серы.

Авторы работы [275] считают, что мышьяк препятствует объемной диффузии марганца и ускоряет диффузию углерода. Было установлено, что в присутствии фосфора влияние мышьяка сильнее. Мышьяк препятствует науглероживанию стали при цементации [276]. Содержание мышьяка до 0,3% вызывает [272] полосчатость структуры стали.

А. А. Байков [272] считает, что при повышении углерода в стали до 0,6—0,7% содержание мышьяка желательно понизить до сотых долей процента.

В работе [277] отмечается, что для получения качественной стали необходимо удерживать содержание мышьяка в ней около 0,030% (до 0,040%). Большинство работ по изучению влияния мышьяка на свойства стали подтверждает его вредное действие и, как правило, рекомендует в зависимости от назначения стали держать содержание мышьяка в ней в пределах от 0,3 до 0,03%.

В работе [278] установили распределение мышьяка между карбидами, неметаллическими включениями и металлом при разделении электрическим растворением образцов стали. Результаты исследований приведены в табл. 31.

Из данных табл. 31 видно, что содержание мышьяка в стали зависит от содержания углерода. При низком содержании углерода (плавки 1 и 37) содержание

Таблица 31 [278]
РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В СТАЛИ

Номер плавки	Результаты химического анализа стали		Содержание As в нерастворившемся осадке, %	Количество As в нерастворившемся осадке по отношению ко всем компонентам, растворенным в стали
	C	As		
1	0,05	0,36	10,90	22
37	0,05	0,26	8,35	25
35	0,18	0,30	7,42	51
7	0,24	0,27	5,68	75
18	0,40	0,28	4,17	90
39	0,60	0,13	1,06	95
30	0,77	0,33	2,65	92
40	1,20	0,20	0,90	81
41	1,65	0,18	0,66	91

мышьяка в нерастворившемся осадке было высокое, однако только $\frac{1}{4}$ всего его содержания в образце была связана с карбидами (что вполне возможно в соответствии с диаграммой состояния Fe—As—C) [194] и неметаллическими включениями. Остальные $\frac{3}{4}$ мышьяка были растворены в феррите, что также возможно, так как по диаграмме Fe—As мышьяк в α -железе при нормальной температуре может растворяться до 5% [279]. Это подтверждалось [278] качественной реакцией на присутствие мышьяка в оставшемся после опыта электролите.

С повышением содержания углерода в стали доля мышьяка, связанного с нерастворившимся осадком, увеличивается, достигая при 0,4% C 90%, а при дальнейшем увеличении содержания углерода остается практически на одном уровне. Вместе с тем с повышением содержания углерода в стали процентное содержание мышьяка в нерастворившемся осадке относительно снижалось. Это происходило, видимо [278], не потому, что мышьяк, имеющийся в металле, при растворении образца переходил в электролит, а потому, что при увеличении содержания углерода в стали в ней сильно возрастает содержание цементита (1% C увеличивает количество цементита в стали в 15 раз) и одно и то же количество мышьяка приходилось на все большее и большее количество цементита.

Таким образом, вредное влияние [278] на свойства

стали вызывается не непосредственно мышьяком, а цементитом; так, в малоуглеродистых сталях карбиды содержат много мышьяка, но самих карбидов в стали немного и вредное влияние мышьяка на свойства стали сказывается слабо.

Для выяснения количественного распределения мышьяка между карбидами и неметаллическими включениями часть нерастворившегося осадка (плавка 30, табл. 31) была подвергнута химическому анализу — растворению карбидов. В результате опытов было установлено, что 85% находившегося в нерастворившемся осадке мышьяка, где он был связан с карбидами, перешло в раствор, где он был количественно определен. Остальные 15% были связаны с неметаллическими включениями, которые по внешнему виду ничем не отличались от неметаллических включений безмышьяковистой стали, что было также отмечено по неметаллическим включениям в мышьяковистой стали.

Помимо указанных плавов [278], были проведены лабораторные плавки для извлечения мышьяка из жидкого металла в шлак путем введения в плавку различного рода присадок.

Однако эти плавки, а также переплавка металла в вакууме 2 мм рт. ст. не дали желаемых результатов и совершенно не оказали на содержание мышьяка в стали.

Таким образом, для снижения мышьяка в стали остается единственный способ — максимальное снижение содержания мышьяка в шихте доменной печи [278]. На более полно этот вопрос был обобщен и освещен А. А. Байковым [272], где он считает, что для удаления мышьяка из руды наиболее благоприятной температурой является температура в интервале от 600 до 1000°C, при этом газообразная среда должна быть восстановительной.

Авторы работы [280] считают, что мышьяк лучше всего удаляется из руды в виде трехоксида, но и пятиоксида в восстановительной среде, переходя в трехокись, также удаляется из руды при 900°C.

Г. П. Савельев, выполняя диссертационную работу под руководством А. М. Самарина, установил, что наилучшее улетучивание мышьяка из руды, достигшее 92—

95%, происходит, когда в газообразной среде $\frac{P_{\text{Co}}}{P_{\text{Co}_2}} = 0,25$, а температура опыта равна 850°C. При более низких температурах скорость процесса замедлялась, улетучивание мышьяка снижалось.

Улетучивание мышьяка ухудшалось также при более высоких температурах вследствие начинающегося спекания руды.

Не было получено положительных результатов и при более богатой окисью углерода газовой смеси, так как при этом восстановление шло до металлического железа, которое служило растворителем мышьяка.

Систематическое и всестороннее исследование влияния мышьяка на важнейшие физико-механические и технологические свойства стали впервые было выполнено Казарновским [281]. Он установил, что отрицательное влияние As в стали до настоящего времени сильно переоценивалось. На ряд свойств стали (статическая и циклическая прочность, износостойкость и др.) As как легирующий элемент влияет положительно; на другие свойства (пластичность, хрупкая прочность, хладноломкость и др.) As в практической возможных концентрациях (0,2—0,22%) либо не влияет вовсе, либо его отрицательное влияние незначительно.

УДАЛЕНИЕ МЫШЬЯКА ИЗ ПОЛУПРОДУКТОВ ПРОИЗВОДСТВА

Часто в полупродуктах производства цветной металлургии вместе с мышьяком присутствуют ценные составляющие.

Однако извлечение ценных компонентов затруднительно до удаления мышьяка.

Например, при гидрометаллургической переработке мышьяк содержащих продуктов мышьяк вызывает большие затруднения, значительно усложняет технологическую схему и исключает возможность применения цементационных процессов для извлечения других ценных элементов.

В работе [282] был исследован процесс предварительного удаления мышьяка и хлора из мышьяк содержащих

Таблица 32 [282]

ДАННЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ОСНОВНЫХ РЕАКЦИЙ
ПРИ СУЛЬФАТИЗАЦИИ МЫШЬЯКА СОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

Реакции	25°C		200°C		300°C	
	ΔF° кал/моль	$\lg K_p$	ΔF° кал/моль	$\lg K_p$	ΔF° кал/моль	$\lg K_p$
$As_2S_3 + 3H_2SO_4 = As_2O_3 + 3H_2S + 3SO_2$	+89914	-66,0	-21111	-9,7	-21857	+8,3
$As_2S_3 + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2S$	-4958	3,6	-34445	15,9	-35202	13,4
$Pb_3(AsO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3AsO_4 + 3PbSO_4$	-97703	71,7	-81700	37,8	-72513	27,6
$Pb_3(As_2S_3)_2 + 6HCl = 2PbCl_2 + 2N_3AsO_4$	-106646	78,5	-67600	31,3	-45321	17,2
$2H_3AsO_4 + 2H_2S = As_2O_3 + 2S + 5H_2O$	-59202	43,4	-363730	168,2	-400088	153,0
$2H_3AsO_4 + 2C = As_2O_3 + 2CO + 3H_2O$	109282	—	-34600	16,0	-62988	24,0
$2H_3AsO_4 + 5C = As_2 + 3H_2O + 5CO$	141116	-103,5	21537	-9,9	-14218	5,42
$As_4 + 6H_2SO_4 = 2As_2O_3 + 6SO_2 + 6H_2O$	-7616	5,58	277790	128,08	-356860	136,2

продуктов до гидрометаллургической переработки методом сульфатизации.

В частности, было изучено удаление мышьяка из пыли шахтной свинцовой плавки (35,3% Pb, 24,5% Zn, 5% As и др.).

Основная масса мышьяка в свинцовых пылях может присутствовать в виде арсенатов свинца и цинка, сульфида мышьяка, а также частично в виде арсенидов и металлического мышьяка [283, 284].

Для установления механизма удаления мышьяка в процессе сульфатизации свинцовых пылей шахтной плавки в работе были изучены процессы взаимодействия сульфидов мышьяка и арсенатов с H_2SO_4 , а также влияние присутствия сульфидной серы и хлоридов на процесс улетучивания мышьяка. Для выяснения возможности протекания различных реакций в условиях сульфатизации пыли был проведен [282] термодинамический расчет изменения свободной энергии некоторых реакций и определены константы равновесия (табл. 32).

При изучении реакции взаимодействия As_2S_3 и H_2SO_4 исследования проводили на чистом сульфидном минерале мышьяка — аурипигменте (As_2S_3). Несмотря на указания [285], что сульфид мышьяка не реагирует с серной кислотой, проведенные опыты [282] при температуре 200, 300 и 400°C, продолжительности реакции от 0,5 до 6 ч и расходе серной кислоты 100 и 125% от стехиометрически необходимого показали, что взаимодействие между As_2S_3 и H_2SO_4 происходит и что степень улетучивания мышьяка находится в прямой зависимости от температуры и продолжительности сульфатизации. Так, при 200°C реакция проходит всего на ~ 15% (по сульфидной сере в остатке) и улетучивается 5% As.

При 300°C реакция взаимодействия по истечении 6 ч проходит максимально на 71% и сопровождается улетучиванием 51,7% As. И, наконец, при 400°C полнота протекания реакции за 6 ч составляет 83,8%, а улетучивание мышьяка соответственно достигает 77,5%.

Полученные данные находятся в полном соответствии с приведенными термодинамическими расчетами системы $As_2S_3 + H_2SO_4$ (см. табл. 32), реакция может протекать при 300°C и выше.

Исследования показали, что в результате взаимодействия As_2S_3 с H_2SO_4 при последующем охлаждении га-

зоообразных продуктов получают As_2S_3 , $\text{S}_{\text{эл}}$, H_2S , SO_2 и избыток H_2SO_4 .

Исследования по влиянию PbCl_2 на улетучивание мышьяка при взаимодействии As_2S_3 с H_2SO_4 показали, что степень и скорость отгонки мышьяка находятся в прямой зависимости от количества вводимого хлорида. Так, при введении хлорида свинца в соотношении

$$\frac{\text{PbCl}_2}{\text{As}} = 0,59 : 1; \quad \frac{\text{PbCl}_2}{\text{As}} = 1,18 : 1 \quad \text{и} \quad \frac{\text{PbCl}_2}{\text{As}} = 1,77 : 1$$

степень отгонки мышьяка соответственно возрастает на 7,44 и 49%. Это можно объяснить [282] тем, что наряду с реакциями As_2S_3 с H_2SO_4 проходит промежуточная реакция между выделяющимися HCl и As_2S_3 с образованием легколетучего хлорида мышьяка (табл. 32). В результате взаимодействия As_2S_3 с H_2SO_4 в присутствии PbCl_2 при последующем охлаждении газообразных продуктов получают As_2O_3 , $\text{S}_{\text{эл}}$, H_2S , SO_2 , соляная и серная кислоты и небольшое количество AsCl_3 . Проведенные опыты сульфатизации синтетической смеси из соединений мышьяка и свинца в присутствии углерода и сульфатизации свинцовой пыли показали близкие значения улетучивания мышьяка [282]. Для смеси улетучивание мышьяка составляет 88,5%. Сульфатизация пыли проводилась при 300°C , расходе H_2SO_4 150% на сумму свинца и цинка и продолжительности реакции 4 ч.

Степень улетучивания, без перемешивания массы, составляла для мышьяка 86%, хлора 91,1%, фтора 92,8%.

При последующем охлаждении газообразных продуктов сульфатизации выделяются в твердом виде As_2O_3 и $\text{S}_{\text{эл}}$, и в жидком HCl и H_2SO_4 , в отходящих газах содержатся H_2S , SO_2 и CO_2 .

Обезвреживание газов может быть осуществлено известковым молоком, расход которого составляет в пересчете на CaO 42 вес. ч. на 100 вес. ч. пыли.

К числу полупродуктов шахтной свинцовой плавки, содержащих ценные металлы — спутники свинца, относятся шпейза, представляющая собой сплав мышьяковистых и сурьмянистых соединений металлов или сплав арсенидов и антимонидов металлов. При плавке свинца получают мышьяковистую шпейзу. Сурьмянистую шпейзу получают иногда при переплавке богатых сурьмой отходов рафинировочного цеха. Часто для переработки ко-

бальтово-мышьяковых руд и концентратов применяют метод плавки на шпейзу с последующей гидрометаллургической переработкой до металлического кобальта.

Обычно преобладающим элементом в мышьяковистой шпейзе является железо (43—70%). Кроме того, в ней присутствуют никель, кобальт, медь и в незначительном количестве свинец, висмут, золото и серебро. Содержание мышьяка в шпейзах колеблется в пределах 15—35%. Сложный состав шпейз затрудняет переработку ее с извлечением всех ценных составляющих. Первым этапом переработки шпейзы является отделение от нее мышьяка, так как мышьяк образует почти со всеми составляющими шпейзы металлами арсениды (за исключением свинца и висмута).

Авторы работы [286] изучили способ плавки шпейзы в смеси с пиритом для получения медно-свинцового штейна и обогащенной мышьяком шпейзы и выделения мышьяка и сурьмы из этой шпейзы методом возгонки. Состав шпейзы: 16,29% Pb, 35,84% Cu, 21,93% Fe, 18,0% As, 0,53% Sb.

Авторы отмечают, что вопрос возможности разделения металлов, присутствующих в шпейзе, методом возгонки решается на основе физико-химических данных: диаграмм состояния сплавов соответствующих металлов, средства металлов к мышьяку и величин упругости паров металлов. Разделение шпейзы на ее составляющие методом возгонки при обычном давлении и низких температурах не представляется возможным ввиду низкой упругости паров металлов: меди, железа, свинца, сурьмы и малой упругости диссоциации арсенидов металлов.

В работе [286] изучался вопрос отгонки мышьяка из шпейзы в виде сернистых соединений. Такая отгонка возможна по следующим причинам:

1) средство у меди и железа больше к сере, чем к мышьяку;

2) сернистые соединения мышьяка обладают высокой упругостью паров при сравнительно низких температурах и нормальном давлении.

Вследствие этого при спекании измельченной шпейзы с элементарной серой арсениды разрушаются с образованием сульфидов металлов: сульфиды мышьяка уходят в газовую фазу, а сульфиды меди и железа остаются в твердой фазе.

По сродству к сере металлы, входящие в состав шпейзы, располагаются в следующем порядке: медь, железо, свинец, мышьяк, сурьма. Поэтому если в шихту давать количество серы, рассчитанное на образование только сульфидов меди, железа и свинца, то мышьяк улетучивается в виде металла; медь, железо, свинец — в виде сульфидов, а сурьма — в виде металла удерживается в твердом остатке.

Опыты по изучению степени улетучивания мышьяка из шпейзы проводили [286] при температуре 600—800°C. Весовое отношение шпейзы к сере составляло 2:1. Улетучивание сернистых соединений мышьяка резко увеличивается с повышением температуры.

Если при 600°C за 3 ч отгоняется 75% мышьяка, то при 800°C за это же время отгоняется 91,8% мышьяка. Улетучивание сернистых соединений мышьяка из шпейзы протекает с достаточно большой скоростью: в течение первого часа при 800°C отгоняется 88,2% As.

Некоторые исследователи шпейзу или мышьяковистую руду обжигали в смеси с С и щелочной солью, одновременно пропуская Cl_2 .

Можно применить твердый С, углеводороды или CO , а вместо щелочной соли — щелочноземельную соль, например руду состава: 30,55% Ni, 1,77% Fe, 0,43% Co, 39,6% As, 7,88% SiO_2 , 0,23% Al_2O_3 .

Навеску мелкоизмельченной руды в количестве 10 г смешивали с 3 г Na_2CO_3 и 3 г древесного угля, смесь обжигали в течение 1 ч при 300—1000°C, пропуская через печь 7 г Cl_2 . Перевод As в летучий AsCl_3 был закончен почти полностью при 400°C.

Шпейзу промывали расплавленными NaOH, KOH, Na_2CO_3 или K_2CO_3 при температуре >600°C. При промывке шпейзы в расплаве NaOH с перемешиванием при 825°C и последующем выщелачивании расплава в воде удаление мышьяка составило около 90%.

Способы удаления и извлечения мышьяка из полупродуктов производства исследовались также в работах [287].

80.

ГЛАВА IX

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ АНАЛИЗА МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ РУД

Для правильной организации технологического процесса переработки мышьякового сырья необходимо хорошо налаженный химико-аналитический контроль.

Для контроля химического состава применяют точные и приближенные (ускоренные) методы анализа.

Все анализы, результаты которых связаны с расчетами между поставщиками и потребителями, а также анализы, на основании которых осуществляются материальные балансы производства, должны выполняться точными методами. Для регулирования технологического процесса анализы можно выполнять более быстрыми приближенными методами.

При определении мышьяка в рудах и концентратах допускаются следующие отклонения [288]:

Для точных методов

Содержание As, % (абс.)	<5	5—12	>12
Допустимые отклонения, % (абс.)	0,1	0,2	0,3

Для ускоренных методов

Содержание As, % (абс.)	<10	>10
Допустимые отклонения, % (абс.)	0,3	0,5

При массовых химических анализах мышьяковых руд и концентратов обычно определяют следующие компоненты:

Реальгаро-аурипигментовые руды	As, S, Sb
Арсенопиритовые руды	As, Bi, Se, Au, Ag
Окисленные и смешанные руды	As _{общ} , As _{окисл} , Fe, S
Золото-мышьяковые руды	Au, As, Ag
Полиметаллические руды	Cu, As, Zn, Pb
Концентраты	As, Sb, Ag, Au

При полном анализе мышьяковых руд и концентратов, кроме перечисленных элементов, исследуют силикатную часть руды, а также определяют содержание олова, кобальта, никеля, вольфрама, молибдена, кадмия, германия, индия, геллия, таллия и ртути.

Мышьяк и серу в рудах и концентратах всегда определяют из отдельных навесок; свинец, цинк и медь — обычно из одной общей навески руды. Для определения остальных компонентов берут отдельные навески.

Величины навесок (ориентировочные) в случае полного анализа мышьяксодержащих руд приведены ниже, г:

Мышьяк	0,5—5,0
Сурьма	0,5—10,0
Олово	0,5—10,0
Медь, свинец, цинк	1,0—2,0
Висмут, кадмий	5,0—10,0
Силикатная часть (SiO ₂ , As ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , CaO, MgO, MnO, TiO ₂)	2,0—3,0
Сера	0,5—2,0
Селен и теллур	10—15,0
Кобальт	2,0
Никель	2,0
Вольфрам	5,0
Молибден	5,0
Хром	2,0—5,0
Ванадий	2,0—5,0
Ртуть	1,0—5,0
Гигроскопическая вода	2,0—3,0

Отобранную для химического анализа и измельченную до 1 мм пробу в количестве 0,5—1 кг измельчают в фарфоровой мельнице в течение 30 мин, затем пробу сокращают с помощью малого делителя Джонса в 2 раза и после этого хорошо (не менее 10—15 раз) перемешивают ее на клеенке (или в смесителях). Затем материал рассыпают на клеенке слоем 10—15 мм и делят на квадраты.

Навеску для взятия аналитической пробы отбирают шпатель или металлической (никелированной) ложкой из каждого квадрата. После взятия первых 50 г оставшийся на клеенке материал снова перемешивают и по-

вторяют те же операции и в том же самом порядке, как и перед отбором первой навески.

Полученную аналитическую пробу массой 100 г вновь измельчают в яшмовой или агатовой ступке и просеивают через сито с отверстиями 0,1 мм.

Воздушносухую пробу сохраняют в банках с притертыми пробками.

Для анализа обычно берут воздушносухую пробу материала. Для того чтобы результаты анализа можно было пересчитать на сухое вещество, определяют содержание гигроскопической воды.

Содержание гигроскопической воды определяют по потере массы навески пробы в результате высушивания ее при 65—80°C до постоянной массы. Высушивать пробу при более высокой температуре не рекомендуется, чтобы избежать частичного окисления сульфидов.

Для определения гигроскопической влаги 2—3 г воздушносухой пробы отвешивают в предварительно взвешенном стеклянном бюксе и помещают бюкс с приткрытой крышкой в сушильный шкаф. Пробу высушивают при 65—80°C в течение 2 ч. Затем закрывают бюкс крышкой, переносят его на 10—15 мин в эксикатор для охлаждения и, не открывая крышки, взвешивают.

После взвешивания бюкс с приткрытой крышкой помещают в сушильный шкаф на 1 ч и затем, охладив в эксикаторе, снова взвешивают. Операцию высушивания повторяют до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса. Содержание гигроскопической воды вычисляют по формуле

$$H_2O_{(гигр)} = \frac{(g_1 - g_2) \cdot 100}{g} \%,$$

где g_1 — масса бюкса с навеской до высушивания, г;
 g_2 — масса бюкса с навеской после высушивания до постоянной массы, г;
 g — навеска, г.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЫШЬЯКА

Для определения содержания мышьяка применяют весовые, объемные и колориметрические методы [289—301].

мышьяк может быть восстановлен с помощью йодистого калия до трехвалентного с последующим титрованием раствором йода.

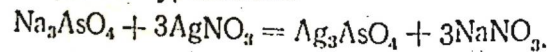
Необходимые реактивы. Соляная кислота плотностью 1,19 и разбавленная 1:1; едкий натр, 0,5%-ный раствор; серная кислота плотностью 1,84 и разбавленная 1:1; перигидроль; промывная жидкость; 25 мл воды и 50 мл соляной кислоты (жидкость насыщают сероводородом); сернистое железо; аппарат Киппа.

Ход анализа. Раствор, содержащий мышьяк в пятивалентной форме, переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, добавляют соляной кислоты, чтобы раствор стал 9-н., и на холоде пропускают сильный ток сероводорода в течение одного часа. Затем раствор фильтруют через бумажный фильтр. Осадок на фильтре и остатки в колбе промывают промывной жидкостью, затем промывают сероводородной водой, подкисленной уксусной кислотой. Последней промывкой удаляют соляную кислоту. Фильтр с осадком сульфида, не вынимая из воронки, помещают над колбой, в которой вели осаждение, и обрабатывают 15 мл теплого 5%-ного раствора едкого натра и несколькими каплями перигидроля. Осадок растворяется. Затем 6—7 раз промывают фильтр 0,5%-ным раствором едкого натра. Если в растворе мышьяк определяют йодометрически, то добавляют 6—7 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до появления густых белых паров. Раствор охлаждают и разбавляют до 100 мл водой. При разбавлении он должен быть прозрачным. Если есть муть, значит, осталась неокисленная сера; ее окисляют несколькими каплями перигидроля с последующим удалением избытка перигидроля кипячением. Далее поступают так же, как при йодометрическом определении мышьяка.

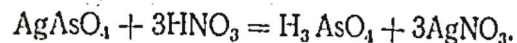
Определение мышьяка в виде мышьяковокислого серебра

Сущность метода заключается в том, что в нейтральной или слабоуксусной среде при взаимодействии ионов арсената и серебра выпадает малорастворимый арсенат серебра.

Реакция идет по уравнению



Для более полного осаждения мышьяка азотнокислое серебро добавляют в избытке. Выделившееся мышьяковокислое серебро фильтруют и тщательно отмывают от избытка серебра. Промытый осадок мышьяковокислого серебра можно прокалить и взвесить. В практике более распространен объемный метод окончания анализа, для чего промытый осадок арсената серебра растворяют в азотной кислоте. Реакция растворения идет по уравнению



Серебро в растворе оттитровывают роданидом. Реакция идет по уравнению



Выпадает белый малорастворимый роданит серебра. В качестве индикатора применяют раствор соли трехвалентного железа. После того как все серебро прореагирует с роданидом, избыток роданида начинает реагировать с ионом трехвалентного железа, при этом образуется красный комплексный ион родионид железа $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$, который фиксирует эквивалентную точку. Роданит серебра адсорбирует свободные ионы серебра из раствора, поэтому изменение окраски наступает ранее эквивалентной точки.

При сильном взбалтывании адсорбированные ионы серебра освобождаются и реагируют с роданидом, поэтому к концу титрования раствор необходимо сильно взбалтывать и титрование проводить до исчезающей оранжевой окраски раствора.

Этот метод дает очень хорошие результаты при анализе руд, содержащих высокий процент мышьяка и не содержащих хрома и фосфора. Руду спекают в фарфоровом тигле со смесью углекислого натрия и азотнокислого калия. Сплав выщелачивают водой, при этом весь мышьяк переходит в раствор в виде арсената натрия и калия. В растворе определяют мышьяк в виде мышьяковокислого серебра.

Этим методом можно также определить мышьяк после выделения его в виде сульфида с последующим растворением в азотной кислоте или едком натре в присутствии перекиси водорода. В том и другом случае мышьяк в растворе находится в пятивалентной форме.

Необходимые реактивы. Уксусная кислота,

разбавленная 1:10, азотная кислота, разбавленная 1:3; едкий натр, 10%-ный раствор; уксуснокислый натрий ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 5%-ный раствор; индикатор, 10%-ный раствор железосампачных квасцов и разбавленной (1:10) азотной кислоте; роданид калия; 0,1-н. водный раствор, 4,856 г соли марки х. ч. растворяют в воде, переносят в мерную колбу на 500 мл, доводят водой до метки. Затем устанавливают титр полученного раствора по свежестановленному титру азотнокислого серебра.

Установку титра роданида калия или аммония по титрованному раствору азотнокислого серебра производят следующим образом: в коническую колбу на 250 мл вносят отмеренные пипеткой 25 мл раствора азотнокислого серебра, прибавляют 5 мл 6-н. азотной кислоты, 5 мл раствора индикатора и титруют раствором роданида до не исчезающей оранжевой окраски раствора.

В конце титрования сильно взбалтывают осадок, окраска при этом не должна исчезнуть. Нормальность раствора роданида подсчитывают по формуле

$$N. = \frac{N. \text{AgNO}_3 \cdot 25}{V},$$

где $N. \text{AgNO}_3$ — нормальность раствора серебра;

V — количество роданида калия, пошедшее на титрование 25 мл азотнокислого серебра, мл; 1 мл 0,1-н. раствора роданида соответствует 0,002499 г.

Ход анализа. Раствор, содержащий 0,05—0,1 г мышьяка в пентавалентной форме, переносят в коническую колбу на 250 мл. Для определения реакции среды вносят несколько капель фенолфталеина. В случае кислой среды добавляют раствор едкого натра до появления не исчезающей розовой окраски, а затем по каплям добавляют уксусную кислоту до обесцвечивания раствора. К 20 мл 0,1-н. раствора добавляют 100 мл раствора уксуснокислого натрия. Выпадает бурый осадок арсената серебра. При небольшом избытке азотнокислого серебра осадок быстро коагулируют и садится на дно колбы. Его фильтруют через фильтр с синей лентой и промывают холодной дистиллированной водой до исчезновения в промывных водах иона серебра (проба с разбавленной соляной кислотой). Фильтр с промытым осадком переносят в колбу, в которой вели осаждение. Для ра-

створения осадка мышьяковокислого серебра добавляют 30 мл разбавленной азотной кислоты. После растворения осадка (фильтровальная бумага должна быть белая) доводят раствор дистиллированной водой до 120—150 мл, добавляют 4 мл индикатора и оттитровывают серебро 0,1-н. раствором роданида до не исчезающей при сильном взбалтывании красной окраски раствора. Количество мышьяка в растворе подсчитывают по формуле

$$\text{As (г)} = TV,$$

где T — титр раствора роданида по мышьяку, г;

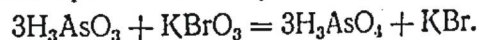
V — количество раствора роданида, пошедшее на титрование, мл.

✓ Определение мышьяка методом Ледебур

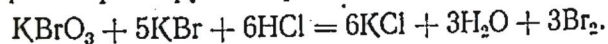
При кипячении растворов, содержащих мышьяк, с концентрированной соляной кислотой треххлористый мышьяк улетучивается.

Отогнанный хлорид мышьяка улавливают в воде и оттитровывают броматом калия или натрия в присутствии метилоранжа.

При этом протекает следующая реакция:



После окисления трехвалентного мышьяка избыточный бромат реагирует с бромидом по реакции



Выделившийся бром обесцвечивает метилоранж, что указывает эквивалентную точку.

В присутствии большого количества сурьмы в анализируемой пробе необходимо поддерживать температуру раствора не выше 108°С (для предотвращения улетучивания сурьмы). Перегонку проводят в приборе Ледебур.

Перед началом анализа необходимо проверить прибор на герметичность.

Необходимые реактивы. Соляная кислота плотностью 1,19; соль Мора или гидрозин сульфат; бромистый калий или бора; бромат калия, 0,1-н. раствор; метилоранж, 0,1%-ный водный раствор; прибор Ледебур для определения мышьяка. Он состоит из перегонной колбы на 500 мл (закрытой пробкой с двумя отверстиями, через которые проходят капельная воронка для до-

бавления кислоты и насадка для улавливания брызг), холодильника и колбы приемника на 250 мл, в которую наливают немного воды. Приемник соединен трубкой с контрольным приемником для улавливания газов, в который также наливают воду.

Ход анализа. В перегонную колбу вносят раствор мышьяка, свободный от азотной кислоты, прибавляют 5—10 г соли Мора или 1—2 г гидразинсульфата, 0,5 г бромистого калия или буры. Закрывают колбу пробкой и через капельную воронку вливают 100 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят до тех пор, пока не будет перегнано 100 мл кислоты.

После этого прекращают нагревание, охлаждают и добавляют через капельную воронку еще 50 мл концентрированной соляной кислоты и вторично отгоняют еще 50 мл жидкости. Снова прекращают нагревание, охлаждают и сливают перегон в одну колбу. Ополаскивают водой все соединительные трубки, а промывные воды также присоединяют к перегону, разбавляют до 200—250 мл водой, нагревают до 50—60°С, прибавляют две-три капли метилоранжа и оттитровывают 0,1-н. раствором бромата.

Титр раствора бромата калия по мышьяку находят по формуле

$$T = \frac{37,5 \cdot n_{\cdot 1}}{1000},$$

где $n_{\cdot 1}$ — нормальность раствора бромата калия.

При малом содержании мышьяка в пробе следует прибавить перед началом титрования несколько кристалликов бромида калия.

Количество мышьяка рассчитывают в растворе по формуле

$$As(r) = TV_1,$$

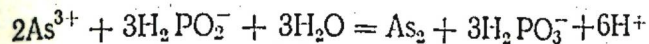
где T — титр раствора бромата по мышьяку, г;

V_1 — количество раствора бромата, пошедшее на титрование, мл.

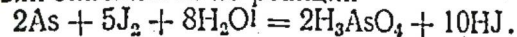
Определение мышьяка гипофосфитным методом

Гипофосфиты — соли фосфорноватистой кислоты NaH_2PO_2 и $Ca(H_2PO_2)_2$, обладают сильными восстанови-

тельными свойствами. В сильно солянокислой среде мышьяк в присутствии гипофосфита восстанавливается до элементарного состояния по реакции



Выделенный мышьяк фильтруют, промывают, растворяют в отмеренном количестве 0,05-н. раствора йода; при этом мышьяк окисляется по реакции



Избыток непрореагировавшего йода оттитровывают мышьяковистой кислотой и подсчитывают количество мышьяка по количеству йода, вступившего в реакцию с ним. 1 мл 0,05-н. раствора йода соответствует 0,00075 г.

Необходимые реактивы. Соляная кислота плотностью 1,19; соляная кислота, разбавленная 1:3; гипофосфит натрия или кальция; хлористый аммоний, 5%-ный раствор; двууглекислый натрий, 3%-ный раствор; крахмал, 0,5%-ный раствор; медь сернокислая, мышьяковистая кислота, 0,05-н. раствор. 2,475 г сублимированного мышьяковистого ангидрида As_2O_3 растворяют при слабом нагревании в 10—20 мл 20%-ного раствора едкого натра или калия. Раствор переводят в мерную колбу на 1 л, разбавляют водой до 200—300 мл, прибавляют несколько капель фенолфталеина и нейтрализуют серной кислотой (1:3) до обесцвечивания, прибавляют 5 г бикарбоната натрия ($NaHCO_3$), охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до метки и тщательно перемешивают.

Титр 0,05-н. йодистого раствора устанавливают по раствору мышьяковистой кислоты следующим методом.

В коническую колбу на 200 мл наливают 100 мл дистиллированной воды, растворяют 3 г двууглекислого натрия и 0,5 г йодистого калия, добавляют 5 мл раствора крахмала и оттитровывают раствором йода до появления исчезающей синей окраски. Раствор йода, попавший на титрование бикарбоната, в расчет не принимается. В раствор бикарбоната спускают точно отмеренное количество (20 мл) раствора мышьяковистой кислоты и титруют йодом до появления исчезающей синей окраски.

Титр раствора йода по мышьяку для гипофосфитного метода подсчитывается по формуле

$$T = \frac{n \cdot 20 \cdot 15}{V \cdot 1000},$$

где T — титр раствора йода по мышьяку;
 n — нормальность раствора мышьяковистой кислоты;
 V — количество раствора йода (мл), ушедшее на титрование 15 г мышьяка при окислении его от элементарного состояния до пятивалентной формы йодом.

Коэффициент для пересчета раствора (мл) мышьяковистой кислоты на раствор йода (мл) определяют по формуле

$$K = \frac{V}{20}.$$

Ход анализа. Раствор, не содержащий мешающих элементов, переводят в колбу на 250 мл, добавляют до концентрации 1:1 по объему, в качестве катализатора добавляют 0,1 г сернокислой меди, нагревают до 70—80° С, при сильном взбалтывании прибавляют небольшие порции гипофосфит до обесцвечивания раствора, а затем избыток гипофосфита (1—2 г). Закрывают колбу пробкой с обратным холодильником и кипятят на слабом огне 30—40 мин. Выделившийся мышьяк переносят на фильтр, предварительно заполненный фильтробумажной массой. Осадок промывают 3—4 раза разбавленной соляной кислотой, к которой прибавлено немного гипофосфита, а затем 6—7 раз 5%-ным раствором хлористого аммония. Промытый осадок вместе с фильтром переносят в колбу, где производили осаждение мышьяка, добавляют из бюретки точно отмеренное количество титрованного раствора йода (15—20 мл) в зависимости от количества мышьяка, закрывают горлышко колбы пробкой и перемешивают до растворения мышьяка. Если раствор обесцвечивается, необходимо прибавить еще раствора йода. После полного растворения мышьяка (отсутствие темных точек на фильтре) добавляют 100 мл 3%-ного раствора двууглекислого натрия, предварительно оттитрованного раствором йода в присутствии крахмала, до посинения.

Избыток йода оттитровывают раствором мышьяковистой кислоты до исчезновения синей окраски. При этом должна обесцветиться и фильтробумажная масса. Количество мышьяка в растворе подсчитывают по формуле

$$As(g) = (V_1 - V_2) T,$$

где V_1 — количество раствора йода, спущенное в колбу, мл;
 V_2 — количество раствора мышьяковистой кислоты, пошедшее на титрование избытка йода, мл;
 T — титр раствор йода по мышьяку.

Колориметрическое определение мышьяка по образованию молибденовой сини

Пятивалентный мышьяк образует с молибденатом аммония комплексную мышьяковистомолибденовую кислоту. При восстановлении молибдена образуется молибденовая синь. Фосфаты действуют так же, как и арсенаты, поэтому они должны отсутствовать. В качестве восстановителя применяют сернокислый гидразин или двуххлористое олово. Концентрация серной кислоты должна быть 0,25-н. При более слабой кислотности раствора синюю окраску дают также и кремнекислоты. При большей кислотности окраска раствора становится менее интенсивной. Окрашенные растворы подчиняются закону Бера.

Необходимые реактивы. Хлористое олово, солянокислый раствор. 40 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 100 мл концентрированной соляной кислоты. Для предупреждения окисления добавляют металлическое олово; KI, 15%-ный раствор; сулема, 15%-ный раствор; перманганат калия, 0,1%-ный раствор. Если при стоянии выпадает двуокись марганца, готовят новый раствор.

Приготавливают смесь двух растворов молибдата аммония и сульфата гидразина. Первый раствор — 1 г молибдата аммония растворяют в 10 мл воды, добавляют 90 мл 6-н. серной кислоты; второй — 0,15 г сернокислого гидразина растворяют в 100 мл воды.

Для анализа смешивают по 10 мл каждого раствора и разводят водой до 100 мл. Эта смесь устойчива в течение одного дня.

Стандартный раствор мышьяка готовят следующим образом: растворяют 0,132 г мышьяковистого ангидрида (As_2O_3) в 2 мл 1-н. раствора едкого натра, разбавляют водой либо подкисляют соляной кислотой и разбавляют водой до метки в мерной колбе на 100 мл (1 мл раствора содержит 1 мг мышьяка).

Из этого раствора методом разбавления готовят стандартный раствор, содержащий 0,01 мл As в 1 мл раствора.

Для ведения анализа необходимы также серная кислота (6-н. раствор) и металлический цинк.

Прибор для образования и улавливания мышьяка в виде мышьяковистого водорода состоит из конической колбы на 500 мл, закрытой резиновой пробкой, через которую продета стеклянная трубка, имеющая в нижнем конце два шарика, наполненных стеклянной ватой, пропитанной уксусом свинца. К этой трубке присоединяют посредством резиновой трубки вторую стеклянную трубку, оттянутую в капилляр с отверстием 0,5 мм. Оттянутый конец трубки вставляется в коническую пробирку емкостью 8—10 мл. Суженный конец пробирки должен вместить 1,35 мл раствора при высоте столба 60—70 мл. В раствор для поглощения мышьяка помещают короткую стеклянную трубку, внутренний диаметр которой на 1 мм шире внешнего диаметра капилляра. Для установления пригодности прибора его испытывают, проведя анализ раствора с известным содержанием мышьяка.

Ход анализа. В коническую колбу вносят 25 мл исследуемого раствора, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты (или меньше, если раствор уже содержит кислоту), 2 мл раствора йодистого калия и 0,5 мл хлористого олова. Для того чтобы мышьяк восстановился до трехвалентной формы, смесь оставляют стоять при комнатной температуре в течение 15—30 мин.

В пробирку для поглощения AsH_3 вносят 0,1 мл раствора сулемы, 0,2 мл серной кислоты, 0,15 мл перманганата и перемешивают смесь палочкой (прибор должен быть полностью собран). В пробирку вводят оттянутый капилляр так, чтобы конец не был погружен в жидкость. К исследуемому раствору добавляют 2,0 г цинка, немедленно закрывают колбу пробкой и опускают капилляр в поглощающую жидкость почти до дна.

Оставляют стоять прибор в течение 25—30 мин при комнатной температуре. После 30-мин выдержки поглощающая жидкость должна еще содержать перманганат. При значительных количествах мышьяка поглощающий раствор мутнеет из-за выпадения двуокиси марганца, но это не мешает определению.

Не вынимая капилляра из жидкости, отделяют его от реактивной колбы. К поглощающей жидкости добавляют 5 мл молибдатной смеси и хорошо перемешивают, затем нагревают на водяной бане 15 мин при 95—100° С. Рас-

твор охлаждают, переливают в мерную колбу на 10 или 25 мл, доводят водой до метки, фильтруют через воронку со стеклянным пористым дном и колориметрируют в фотоколориметре при красном светофильтре.

Одновременно в контрольную кювету наливают раствор, полученный следующим образом: смешивают 1 мл раствора сулемы, 0,2 мл 6-н. серной кислоты и 0,10 мл перманганата калия; нагревают 5 мин на водяной бане, добавляют 5 мл молибдатной смеси и снова нагревают 15 мин при 95—100° С. Затем разбавляют водой до объема анализируемого раствора и фильтруют.

Калибровочная кривая строится следующим образом: к отмеренному количеству стандартного раствора мышьяка добавляют 1 мл сулемы, 0,2 мл серной кислоты, 0,1 мл перманганата, смесь нагревают 5 мин на водяной бане при 95° С, затем добавляют 5,0 мл молибдатно-гидразинового реактива, снова нагревают 15 мин при 95° С. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу на 25 мл, доводят водой до метки, перемешивают, фильтруют через воронку с фильтром из стеклянной ваты. Фильтрат колориметрируют. Окрашенные растворы подчиняются закону Бера, поэтому достаточно двух или трех точек, полученных с известным содержанием мышьяка, чтобы построить калибровочную кривую.

Ускоренный метод определения мышьяка

Мышьяковые руды разлагают серной кислотой. Присутствующий в руде пятивалентный мышьяк восстанавливают до трехвалентного, для чего в горячий сернокислый раствор помещают кусочек фильтровальной бумаги. Полученную мышьяковистую кислоту титруют раствором бромата калия. Определению мешают олово и сурьма.

Метод применим для анализа аурипигментовых, реальгаровых и арсенипиритовых руд при содержании мышьяка 1% и выше.

Необходимые реактивы. Серная кислота плотностью 1,84; соляная кислота плотностью 1,19; бромат калия, 0,10-н. раствор; метилоранж, 0,1%-ный раствор.

Ход анализа. Навеску руд 0,5—1,0 г помещают в коническую колбу, приливают 15—20 мл серной кислоты, колбу накрывают часовым стеклом, нагревают до кипения и кипятят до разложения пробы, на что указывает белый цвет нерастворимого остатка.

По окончании разложения в колбу опускают небольшой кусочек фильтровальной бумаги, которая моментально обугливается серной кислотой. Нагревание продолжают до обесцвечивания раствора, затем раствор охлаждают, добавляют к нему 70—80 мл дистиллированной воды и кипятят 5—10 мин до растворения растворимых солей и удаления сернистого ангидрида. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, доводят объем до метки водой, дают осадку отстояться и осторожно переносят пипеткой 50 мл раствора в коническую колбу.

Раствор нагревают до 60—70°C, прибавляют к нему 10 мл соляной кислоты, добавляют две капли раствора метилоранжа и титруют 0,1-н. раствором бромата калия. Изменение цвета раствора до оранжевого до лимонно-желтого указывает на конец титрования.

Содержание мышьяка вычисляют по формуле

$$As = \frac{a \cdot 0,00375 \cdot 250 \cdot 100}{50g} \%,$$

где a — объем 0,1-н. раствора бромата калия, израсходованного на титрование, мл;
0,00375 — количество мышьяка в граммах, соответствующее 1 мл 0,1-н. раствора бромата калия;
 g — навеска, г.

ГЛАВА X

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ И ОХРАНА ТРУДА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ МЫШЬЯКА И МЫШЬЯКСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ

При обжиге мышьяковистых руд возможно попадание в атмосферу цеха паров и тонких взвешенных частиц мышьяковистого ангидрида, проникновение которого в органы дыхания и желудочно-кишечный тракт может вызвать острые и хронические отравления мышьяком.

Попадание мышьяка в кровь вызывает ее свертывание, вследствие чего наступает паралич. Наблюдается также поражение слизистых оболочек и кожи. Токсическая доза мышьяка для человека 0,01—0,052 г, смертельная 0,06—0,2 г. Предельно допустимая концентрация мышьяка (As_2O_3 и As_2O_5) в воздухе производственных помещений не должна превышать 0,3 мг/м³.

Пары As_2O_3 попадают в атмосферу цеха при положительном давлении в обжиговых и других печах, особенно при ручном обслуживании этих агрегатов, например при перемешивании шихты отражательных печей скребками.

Мышьяковый ангидрид концентрируется в пылях, улавливаемых при обжиге и плавке концентратов. Поэтому чистка газоотходов, встряхивание и очистка пылеуловительных устройств, перевозка и шихтовка пылей требуют особых предосторожностей.

Регулярное удаление пыли, осаждающейся в цеховых помещениях, мытье полов и побелка стен предохраняют работающих от хронических отравлений мышьяком.

Источником образования еще более опасного мышьяковистого водорода могут быть кислые растворы соединений мышьяка. Они могут появляться также и при раз-

рушении футеровки выщелачивателей или фильтров, когда кислый раствор может соприкасаться с железом. Выделение мышьяковистого водорода возможно во время растворения олова в соляной кислоте при производстве хлористого олова. Пдача достаточных количеств хлора предупреждает эту опасность, так как мышьяковистый водород легко окисляется хлором.

Особенно опасны в этом отношении мышьяковистые съемы, содержащие арсенид и антимонид алюминия. Под действием паров воды, содержащихся в воздухе, они выделяют мышьяковистый водород.

Учитывая это, нельзя допускать хранение мышьяковистых съемов в цехе или на складах. Сразу после удаления из котла эти съемы надо направлять в плавку. Обычные противогазы пропускают мышьяковистый водород, для поглощения его пригодны только специальные противогазы, которые необходимо всегда иметь в цехе.

Предельно допустимая концентрация AsH_3 в воздухе 0,0003 мг/л.

При обработке материалов, выделяющих $AsCl_3$, также следует соблюдать большие предосторожности, так как $AsCl_3$ тоже весьма ядовит.

Для предохранения работающих от отравлений соединениями мышьяка необходимо обеспечить максимальную герметизацию оборудования, уменьшить непосредственный контакт с соединениями мышьяка, установить в производственных помещениях мощную приточную и вытяжную вентиляцию и местные отсосы, применять индивидуальные средства защиты.

Работающим необходимо выполнять следующие правила безопасной работы:

1. Следить за чистотой в цехе и на рабочем месте, не допуская скопления в цехе растворов и пылевидных продуктов, содержащих мышьяк.

2. Перед началом работы снимать всю собственную одежду и надевать чистую спецодежду — нательное белье и плотную наглухо закрывающую одежду со специальными капюшонами.

3. При работе с пылевидными продуктами надевать защитные очки, респираторы или марлевые повязки, резиновые перчатки или рукавицы из плотной ткани, резиновые сапоги (работу с жидкими мышьяксодержащими веществами обязательно выполнять в резиновых пер-

чатках). Внутренняя поверхность рукавиц и перчаток должна быть чистой, необходимо следить, чтобы мышьяк-содержащие вещества не попадали бы за их край. Перед надеванием перчаток и рукавиц руки нужно тщательно вымыть с мылом и насухо вытереть.

4. По окончании работы обязательно мыться под душем теплой водой с мылом и оставлять спецодежду, сапоги, очки и перчатки или рукавицы в специальном отделении раздевалки.

Во избежание отравлений категорически запрещается принимать пищу и курить в цехе, курение разрешается только в специально отведенном помещении, перед курением необходимо тщательно вымыть руки водой с мылом.

Противоядием от мышьяка являются молоко и казеин, которые образуют с мышьяком нерастворимое соединение, не всасывающееся в кровь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тавадзе Ф. и Сагварелидзе Т. Бронзы древней Грузии. Изд. АН Груз. ССР, Тбилиси, 1959.
2. Marechal R. Les outils egyptiens en cuivre, *Metaux-corrosion-industries*, Revue mensuelles, № 379, Mars 1957, p. 132—133.
3. Otto H., Witter W. *Handbuch der ältesten vorgeschichtlichen Metallurgie in Mitteleuropa*, Barth, Leipzig, 1952.
4. Gorland H., Banister C. *Ancient Egyptian Metallurgy*, London, 1927, p. 145.
5. Кашкай М. А. и Селихманов И. Р. Доклады АН Азерб. ССР, Баку, 1957, т. XIII, № 4, с. 450.
6. Справочник металлурга по цветным металлам. т. I. Металлургиздат, 1953.
7. Справочник химика, т. I, Госхимиздат, М.—Л., 1962.
8. Славинский М. П. Физико-химические свойства элементов. Металлургиздат, 1952.
9. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1962.
10. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. Изд. АН СССР, 1961.
11. Заозерский Р. В. и др. Неорганическая химия. Изд-во «Высшая школа», 1963.
12. Bradley A. J. *Phil. Mag.*, 1924, v. 47, p. 657.
13. Finch G. J., Quarrel A. G., Wilman M. *Trans. Faraday Soc.*, 1935, v. 31, p. 1051.
14. McCormick W. E., Davey W. P. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1934, v. 9, p. 13.
15. Stöhr H. *Z. anorg. Chem.*, 1939, Bd. 242, S. 138.
16. Suhrmann R., Berndt, *Z. Phys.*, 1940, Bd. 115, S. 17.
17. Richter H. *Phys. Z.* 1943, Bd. 44, S. 406.

18. Gelling R. u. Richter H. *Acta Cryst.*, 1949, Bd. 2, S. 305.
19. Ruff O., Bergdahl C. *Z. f. anorg. Chem.*, 1919, Bd. 106, S. 76.
20. Ruff O., Mugdan S. *Z. F. Elektrochem.*, 1926, Bd. 32, S. 515.
21. Preuner G., Brocmoller I. *Z. F. phys. Chem.*, 1913, Bd. 81, S. 129.
22. Gibson G. E. *Chemie, Astronomic Geophysik, Technik*, Berlin, 1923, Bd. 5, S. 1332.
23. Wiechmann F., Heimbürg M. *Z. F. anorg. Chem.*, 1938, Bd. 240, S. 129.
24. Horiba S. *Z. F. phys. Chem.*, 1923, Bd. 106, S. 295.
25. Brewer L., Kune I. S. *J. Phys. Chem.*, 1955, v. 52, p. 105.
26. Несмеянов А. Н. В сб. трудов Всесоюзной конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов. Изд-во АН СССР, 1958, с. 331.
27. Cottrell T. Z. *The strengths of chemical bonds*. London, 1954.
28. Kelley K. K. *Bull. U. S. Bur. Min.*, 1935, № 383, p. 107.
29. Preuner G., Brockmüller J., *Z. phys. Chem.*, 1912, Bd. 81, S. 129.
30. Bichowsky F. R., Rossini F. D., *The Thermochemistry of the chemical Substances*, New York, 1936.
31. Гейдон А. Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул. ИЛ, 1949.
32. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949.
33. Kelley K. K. *Bureau of Mines Bull.*, 1949, v. 476, p. 241.
34. Southard J. C. a. Shomate C. H. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, v. 64, p. 1770.
35. Вольский А. Н. Теория металлургических процессов. т. I, ОНТИ, М.—Л., 1935.
36. Vickery R. C., Edwards R. W. J. *Metals*, 1947, p. 36, № 211.
37. Schuhmann R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, v. 46, p. 1444.
38. Rossini F. D. a. o. *Bureau of Standards Circ.*, 1952, v. 500, p. 1266.
39. Coughlin J. P. *Bureau of Mines Bull.*, 1954, v. 542, p. 8.
40. Long L. H., Sackman J. F. *J. Inorg. and Nucl. chem.*, 1963, № 1, p. 79—86.
41. Long L. H., Sackman J. F. *J. Inorg. and Nucl. chem.*, 1963, 25, № 1, p. 87—91.

42. Dainton F. S., Trans. Faraday Soc., 1947, v. 43, p. 244.
43. Брицке Э. В., Капустинский А. Ф., Ченцова А. Г. Журнал общей и неорганической химии, 1933, т. 213, с. 58.
44. Лоскутов Ф. М. Металлургия свинца и цинка. Металлургиздат, 1956.
45. Некрасов Б. В. Курс общей химии. Госхимиздат, 1954.
46. Соколов В. С. ЖПХ, 1946, т. XIX, № 2, с. 196.
47. Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. Госхимиздат, 1963.
48. Ogier L., C. R. Acad. Sci., Paris, 1878, v. 87, p. 210.
49. Thomsen J., Thermochemische Untersuchungen, Leipzig, 1886.
50. Kubaschewski O. a. o. Ztschr. Elektrochem., 1950, v. 54, p. 275.
51. Ans J., Laks E. Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin/Springer Verlag, 1943.
52. Yost D. M., Sherborne J. E., J. Am. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 700.
53. Russell H., Rundle R. E., Yost D. M. J. Am. Chem. Soc., 1941, v. 63, p. 2825.
54. Brewer L. Thermodynamics, by L. L. Quill, McGraw-Hill Book Co., Inc., N. Y., 1950, p. 193, p. 76.
55. Klemm W., Falkowski J. V. Z. anorg. Chem., 1948, Bd. 12, S. 343—348.
56. Strutt R. J. Proc. Roy. Soc., 1913, A88, p. 543.
57. Satoh S. Sci. Pap. Inst. Tokyo, 1938, v. 34, p. 1358.
58. Шагин А. И. Сборник рефератов научно-исследовательских работ Цинциметмета. Металлургиздат, 1944.
59. Горюнова Н. А. Ж. Всесоюз. хим. общества им. Д. И. Менделеева, 1960, № 5, с. 522.
60. Golling G. Z. angew. Phys. einsch. Nukleonik, 1957, Bd. 9, S. 255.
61. Tillman J. R. Nature, 1955, Bd. 176, S. 9.
62. Зарубежная радиоэлектроника, 1962, № 10, с. 93.
63. Хилсум К. Полупроводники типа $A_{III}B_{IV}$, ИЛ, 1963.
64. Полупроводники, под ред. И. Б. Хеннея, ИЛ, 1962.
65. Новые полупроводниковые материалы, ИЛ, 1958.
66. Минералы СССР, т. III. Изд-во АН СССР, 1940.
67. Критский В. В. Краткий курс минералогии, кристаллографии и петрографии, ГОНТИ, М. — Л., 1939.
68. Handbook of Nonferrous Metallurgy. New York and London, 1945.
69. Ann. Fac. Sci. Univ. Toulouse scimath et sciphys. 1954, № 18, p. 97—160.
70. Вольский А. И., Танкина Т. Ф. Минциметметзолото. Металлургия цветных металлов. Сб. научных тр. № 14. Металлургиздат, 1946.

71. Мурач Н. Н. Металлургия олова. Металлургиздат, 1947.
72. Мурач Н. Н. и др. Металлургия олова. Металлургиздат, 1964.
73. Ind. Chim. Decembre, 1920, p. 426—429.
74. Metallurgy of Cobalt, Ontario, Ores, Can. Mining J., 1916, Jan. p. 15.
75. Vickery R. C., Edwards H. W. J. Metals, 1947, № 211, p. 36.
76. Vickery R. C. and Edwards R. W. J. Metals, 1948, № 222, p. 37.
77. Jones, Chem. Met. Eng., 1920, Nov., p. 17.
78. Цветная металлургия Восточной Германии, под ред. Фролова В. А. Металлургиздат, 1947.
79. Barth, Die Metallverfluchtigungsverfahren, USW, S. 61.
80. Звиададзе Г. Н., Рихладзе В. Г. Сообщение АН Груз. ССР, XXXIII, 1964.
81. Strathdee B. A., Pidgeon L. M. Canad. Mining and Metallurg Bull., 1961, № 596, p. 883—887.
82. Preuner G., Brockmoller J., Ztschr. Physikal Chem., 1912, v. 81, p. 199.
83. Звиададзе Г. Н., Рихладзе В. Г. Сообщение АН Груз. ССР, XXXII, 1963.
84. Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. ИЛ, 1948.
85. Lloyd A., Clark. Soc. of Economic Geologists, 1960, v. 55, № 7, 8.
86. Nobuo Morimoto a. Lloyd A. Clark. The American mineralogist, 1961, v. 45, November—December.
87. Будников П. П., Гинетлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. Химиздат, 1961.
88. Рихладзе В. Г., Звиададзе Г. Н. Сообщения АН Груз. ССР, XXXIV, 1964, с.
89. Лоскутов Ф. М. Цветная металлургия, 1930, № 10, с. 35.
90. Галинин А. А., Федотова Е. И., Полухина Л. Ф. Тр. Уральского научно-исследовательского и проектного института медной промышленности, 1966, вып. 9, с. 281—284.
91. Хансен К. Андерко. Структуры двойных сплавов, т. I. Металлургиздат, 1962.
92. Koster W. Thoma B. Zeitschr. Metallkunde, 1955, № 4, S. 291.
93. Mansuri Q. A. J. Chem. Soc., 1922, v. 121, p. 2272.
94. Goldschmidt V. M. Skrifter Norske videnskaps, Akademi Oslo, Mat. u. Naturwiss., K J., 1927, № 8.

95. Natta G., Passerini L. *Gazz. chim. ital.*, 1928, v. 58, p. 458.
96. Преснов В. А. и др. Сб. «Вопросы металлургии и физики полупроводников». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, с. 127.
97. Борщевский А. С., Третьяков Д. Н. *ФТТ*, 1959, т. 1, с. 1483.
98. Frosch C. J., Derick L. J. *Electrochem. Soc.*, 1961, v. 108, p. 251.
99. Matta G., Passerini L. *Gazz. chim. ital.*, 1928, v. 58, p. 458.
100. Борщевский А. С., Третьяков Д. Н. *Физика, Доклады XX научной конференции Ленингр. инж.-строит. ин-та*, 1962, с. 14.
101. Стамбаух Е. П. и др. *Экспресс-информация, серия «Электроника»*, 1962, с. 13.
102. Романенко В. Н., Никитина Г. В. *Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо*, 1962, № 3, с. 65.
103. Lebeau P. *Ann. chim. Phys.*, 1902, v. 25, p. 480.
104. Perry J. a. o. *Acta Cryst.*, 1958, v. 11, p. 310.
105. Медведева З. С., Миткина Г. Д. Получение фосфида и арсенида бора и некоторые их свойства. Тезисы докладов Всесоюзн. совещания по полупроводниковым соединениям, 18—23 декабря 1961 г. М.—Л., изд-во АН СССР, 1961.
106. Williams F. V. *Ruehrwein R. A. J. Amer. Chem. Soc.*, 1960, v. 82, p. 1330.
107. Шмарцев Ю. В. и др. *Тугоплавкие алмазоподобные полупроводники*. Металлургиздат, 1964.
108. Geach G. A., Jeffrey R. A. J. *Metals*, 1953, v. 5, p. 1084.
109. Friedrich K., Leroux A. *Metallurgie*, 1908, № 5, p. 34.
110. Heike W. *Intern. Z. Metallog.*, 1914, Bd. 6, S. 25.
111. Trzebiatowski W., Bryiak E. Z. *anorg. Chem.*, 1938, Bd. 238, S. 255—267.
112. Никитина В. К. и др. *Неорганические материалы*, т. I, № 8, 1965.
113. Coldschmidt V. M. *Skrifter Akad. Oslo*, 1926, № 8, S. 34, 110.
114. Van den Boomgaard J. a. o. J. *Electronics*, 1955, v. 1, p. 21.
115. Boomgaard J., Schol K. *Philips Res. Rep.*, 1957, v. 12, p. 127.
- 116. Goldschmidt V. W. *Trans. Farad. Soc.*, 1929, v. 25, p. 277.

117. Шека Н. Л. и др. *Галлий*. ДТБУ, Киев, 1963.
118. Effer D., Antell J. R. J. *Electrochem. Soc.*, 1930, v. 107, p. 252.
119. Moody P. L. a. o. J. *Appl. Phys.*, 1960, v. 31, p. 1696.
120. Ellis G. J. *Appl. Phys.*, 1959, v. 30, p. 947.
121. Jenny D. A., Braunstein R. J. *Appl. Phys.*, 1958, v. 29, p. 595.
122. Bauerlein R. Z. *Naturforsch.*, 1959, Bd. 14a, S. 1069.
123. Lyons V. J., Silvestri V. J. J. *Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 1275.
124. Ормонт Б. Ф. *ЖНХ*, 1958, № 3, с. 1281.
125. Busch G. A., Kern R. *Helv. phys. Acta*, 1959, v. 32, p. 24.
126. Stöhr H., Klemm W. Z. *anorg. Chem.*, 1940, Bd. 244, S. 205—223.
127. Боом Е. А. *Химия редких элементов*. Вып. I, ИОНХ АН СССР, 1954.
128. Friedrich K. *Metallurgie*, 1907, № 4, S. 45.
129. Oberhoffer P., Gallaschik A. *Stahl u. Eisen*, 1923, Bd. 43, S. 398—400.
130. Sawamura H., Mori T. *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, 1952, v. 14, p. 129—144.
131. Hägg G., Krist Z., 1928, Bd. 68, S. 470—471.
132. Elander M. a. o. *Arkiv Kemi. Mineral. Geol.*, 12B, 1936, № 1.
133. Fylking K. E. *Arkiv kemi Mineral. Geol.*, 11B, 1935, № 48.
134. Свечников В. Н. и Шурин А. К. В сб. «Вопросы физики металлов и металловедение». Изд. АН УССР, 1957, с. 51.
135. Свечников В. Н., Шурин А. К. *ДАН УССР*, 1957, № 1, с. 27.
136. Свечников В. Н. и Гриднев В. Н. *Металлург*, 1938, № 1, с. 13.
137. Schleicher A. P. Z. *Metallog.*, 1914, Bd. 6, S. 18—22.
138. Liu T. S. Peretti E. A. *Trans. ASM*, 1953, v. 45, p. 677—685.
139. Landelli A. *Gazz. chim. ital.*, 1941, v. 71, p. 58—62.
140. Horman T. C. a. o. *Phys. Rev.*, 1956, v. 104, p. 1562.
141. Antell G. R., Effer D. J. *Electrochem. Soc.*, 1959, № 6, p. 509—510.
142. Liu T. S., Peretti E. A. *Trans. Amer. Soc. Metals*, 1953, v. 45, p. 677.
143. Renner T., Sollid State Electron, 1960, v. 1, p. 39.
144. Schottky W. F. Bever M. B. *Acta Met.*, 1958, v. 6, p. 320.

145. S. F. Zemezueny, Intern. Z. Metallog., 1913, Bd. 4, S. 228—246.
146. P. de Cesaris, Rend. Soc. Chim. ital. (Rome), 1912, № 4, S. 196—199.
147. Granger A. Compt. rend., 1904, v. 138, p. 574—575.
148. Klemm W., Pirscher R. Z. anorg. chem., 1941, Bd. 247, S. 211—220.
149. Schubert K. u. a. Naturwissenschaften, 1954, Bd. 41, S. 745.
150. Jandelli A. and. Botti E. Atti reale accad. nazl. Lincei, 1937, v. 25, p. 498.
151. Schoen P. Metallurgie, 1911, № 8, p. 739—741.
152. Hilpert S., Dieckmann T. Ber. deut. chem. Ges., 1911, Bd. 44, S. 2378—2385.
153. Nowotny H. a. o. Monatsch. Chem., 1951, v. 82, p. 513—519.
154. Nowotny H., Halla F. Z. physik chem., 1937, Bd. 36, S. 322—324.
155. Oftedal J. Z. physik chem., 1928, Bd. 132, S. 208—216.
156. Guillaud C. J. Wyart., Compt. rend., 1944, v. 219, p. 393—395.
157. Fylking K. E. Arkiv Kemi, Mineral. Geol., 1935, Bd. 11, S. 48.
158. Hiorns A. H. J. Soc. Chem. Ind., 1906, v. 25, p. 616—622.
159. Bengough G. D., Hill B. P. J. Inst. Metals, 1910, v. 3, p. 34—71.
160. Forbes R. J. Metallurgy in Antiquity, Leiden E. V. Brill, 1950.
161. Marechal R. Les outils egyptiens en cuivre, Metauxcorrosion-industries, Revue mensuelle, № 379, Mars 1957.
162. Кочнев М. И. ЖПХ. т. XXIII, изд. АН СССР, 1950.
163. Idndelli A., and. Botti E. Atti reale accad. narl., 1937, v. 25, p. 638.
164. Granger A. Arch. Sci. phys. et. nat., 1898, v. 6, p. 391.
165. Vigouroux E. Compt. rend., 1908, v. 147, p. 426—428.
166. Granger A., Didier G. Compt. rend., 1900, v. 130, p. 914—915.
167. Beuttell A. Zentr. Mineral., Geol. u. Palaontol., 1916, Bd. 40, S. 56.
168. Aminoff G. Z. Krist., 1923, Bd. 58, S. 203—219.
169. Alsen N. Geol. Fören. Stockholm Förh., 1925, Bd. 47, S. 19—72.
170. Hewitt D. F. Econ. Geol., 1948, v. 43, p. 408—417.
171. Hellner E. Fortsch. Mineral., 1951, v. 29—30, p. 59—61.
172. Hägg G., and Hybiaette A. Phil. Magaz., 1935, v. 20, p. 913.

173. Mansuri Q. A. J. Amer. Chem. Soc., 1923, v. 123, p. 214.
174. Parravano N. and P. de Gesaris. Atti R. Accad., 1911, v. 20, p. 593.
175. Willot W. H. and Evans E. Phil. Mag., 1934, v. 18, p. 114.
176. Goldschmidt V. Trans. Faraday Soc., 1922, v. 25, p. 253.
177. L Wells H. Am. J. Sci., 1889, v. 37, p. 69.
178. Roessler F. Z. anorg. Chem., 1895, Bd. 9, S. 60—66.
179. Tivoli D. Gazz. chim. ital., 1884, № 14, S. 488.
180. Jandelli A. Z. anorg. u. allgem. chem., 1956, Bd. 288, S. 81.
181. Bauer O., Tonn w. Z. Metallkunde, 1935, Bd. 27, S. 183—187.
182. Parravano N., P. de Cesaris. Intern. Z. Metallog., 1912, Bd. 2, S. 70—75.
183. Mansuri Q. A. J. Inst. Metals, 1922, v. 28, p. 453—468.
184. Pelabon H. Compt. rend., 1908, v. 146, p. 1397—1399.
185. Singer J., Spencer C. W. Trans. AIME, 1955, v. 203, p. 144.
186. Friedrich K., Leroux A. Metallurgie, 1906, № S. 477—479.
187. Heike N. Z. anorg. Chem., 1921, Bd. 118, 264—268.
188. Descamps A. Compt. rend., 1878, v. 86, p. 1066.
189. Spring W. Ber. deut. chem. Ges., 1883, Bd. 16, S. 324.
190. Matta G., Passerini L. Gazz. chim. ital., 1928, № 58, S. 541—550.
191. Paulus R. Z. physik. Chem., 1933, Bd. 22, S. 305—322.
192. Stackelberg M. V., Paulus R. Z. physik. chem., 1935, Bd. 28, S. 427—460.
193. Köester W., Ulrich W. Z. Metallkunde, 1958, Bd. 49, S. 361, 365.
194. Железо — мышьяк — углерод. Диаграммы состояния металлических систем, 1957, ВИНТИ, 1960, с. 105.
195. Pflister H. Acta Cryst., 1958, v. 11, p. 221—224.
196. Goodman C. Naurem. Lond., 1957, v. 179, p. 828.
197. Folberth O., Pflister H. Acta cryst., 1960, v. 13, p. 199.
198. Juza R., Uphoff W. Z. anorgan. und allgem. chem., 1954, Bd. 275, S. 65.
199. Juza R., Uphoff W. Z. anorgan. und allgem. chem., 1957, Bd. 1—3, S. 292.
200. Nowotny H., Glatzl B. Monatsh. Chem., 1951, v. 82, p. 720.

201. Nowotny H., Bachmeier K. *Monatsh. Chem.*, 1949, v. 80, p. 734.
202. Nowotny H., Siebert W. Z. *Metallk.*, 1941, Bd. 33, S. 391.
203. Juza R., Schulz W. Z. *anorgan. und Allgem. Chem.*, 1952, Bd. 269, S. 1.
204. Thompson R. *Amer. Mineralogist*, 1950, v. 35, p. 451.
205. Schubert K. u. a. *Naturwissenschaften*, 1957, Bd. 44, S. 229.
206. Günzel E., Schubert K. Z. *Metallk.*, 1958, Bd. 49, S. 234.
207. Галдышевский Е. Н., Крипьякевич П. И. *ДАН СССР*, 1955, вып. 4, с. 743.
208. Geller S., Matthias B. *Phys. Chem. Solids*, 1958, v. 4, p. 156.
209. Harman T. C. a. o. *J. Phys. Chem. Solids*, 1957, v. 2, p. 181.
210. Иванов В. Е. и др. Чистые и сверхчистые металлы. Изд-во «Металлургия», 1965.
211. Rischoff F. *Metall*, 1955, № 5/6, p. 205.
212. Rogers R. R., Viens C. E. *J. Electrochem. Soc.*, 1950, v. 97, p. 419.
213. Okonievsky S. *Archiv budowy maszyn*, 1959, № 4, p. 551, 1960, № 1, 139.
214. Weisberg L. R., Rosi F. D. *Rev. Scient. Instrum.*, 1960, v. 31, p. 206.
215. Edmond J. P. a. o. *Reports Meeting on Semiconductor*. Rugby, Physika Soc. England, April, 1956, p. 109.
216. Eckart F. *Ann. Physik*, 1954, Bd. 14, S. 6.
217. Miller L., Haake G. *Freiberger Forschungsch.*, 1963, № 83, S. 32.
218. Paterk T. *Przege elektron*, 1963, № 9, S. 4.
219. Катаев Г. А. и др. *ЖПХ*, 1959, т. XXXII, вып. 11.
220. Arcand G. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, v. 79, p. 1865.
221. Brink G. O. a. o. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1957, v. 79, p. 1303.
222. Weisberg L. R., Celmer P. R. *J. Electrochem. Soc.*, 1963, № 1, p. 56—60.
223. Whelan J. M., Struthers J. D., Ditrenberger J. A. *J. Electrochem. Soc.*, 1960, 107, № 12, p. 982—985.
224. Габриелова М. Г., Морозова М. А. Производство неорганических ядохимикатов. Изд-во «Химия», 1964.
225. Неорганические инсектициды, фунгициды и зооциды. Сб. работ НИУИФ, вып. 167. Госхимиздат, 1960.
226. Шоган С. М., Трушкина Н. И. *ЖПХ*, т. 22, 1949, № 1, с. 33.
227. Bunsen R. W., *Ann.* 1837, v. 24, p. 271., 1839, v. 31, p. 175. 1841, v. 37, p. 6.
228. *New and Non-official Remedies—1942*, Chicago, American Medical Association, 1942.

229. Bechamp M. A., *Compt. rend.*, 1859, v. 50, p. 870, 1860, v. 51, p. 356, 1863, v. 56, p. 1173.
230. Ehrlich P. and Bertheim A., *Ber.*, 1907, v. 40, p. 3292.
231. Thomas W. *Liverpool School Trop. Med. Mem.*, 1905, v. 16.
232. Ehrlich P. *Experimental Researches of Specific Therapeutics*, New York, Hoeber, 1909.
233. Ehrlich P. and Hata S. *Die experimentalle Chemotherapie der Spirillosen*, Berlin, Julius Springer, 1910.
234. Conant J. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, v. 41, p. 431.
235. Banks C. K., *Advancing fronts on chemistry v. 11, Chemotherapy*, Chapter 5, New York, U. S. A., 1946.
236. Bart H., *Ann.* 1922, v. 55, p. 103.
237. Ruddy W. a. o. *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, v. 64, p. 828.
238. Hamilton G. S. *Organic Reactions* ed. by Adams, v. 12, chap. 10, New York, John Wiley and Sons, 1914.
239. Bertheim A. *Handbuch der organischen Arsenverbindungen* Stuttgart, Ferdinand Enke, 1913.
240. Goddard A. E. *Friend's Textbook of Inorganic Chemistry* v. 11, Parts I, II and III, Philadelphia, J. B. Lippincott, Co., 1928—36.
241. Morgan G. T. *Organic Compounds of Antimony*, New York, Longmans, Green and Co., 1936.
242. Raiziss G. W. and Gavron J. L. *Organic Arsenical Compounds*, New York, Chemical Catalogue Co., Inc., 1923.
243. Fischl Y. and Schlossberger K. *Handbuch der Chemotherapy*, Bd. 2, Leipzig Fischers Medizinische Buchhandlung, 1934.
244. Eagle H. a. o. *U. S. Public Health Repts*, 1944, v. 59, p. 765.
245. Eagle H., *J. Pharmacol.*, 1939, v. 66, p. 436.
246. Fourneau E. a. o. *Ann. inst. Pasteur*, 1923, v. 37, p. 51.
247. Voegtlin C. a. o. *J. Pharmacol.*, 1920, v. 15, p. 475. v. 10, p. 669.
249. Cohen A. a. o. *J. Chem. Soc.*, 1931, v. 30, p. 43.
250. Eagle H. a. o. *J. Am. Chem. Soc.*, 1913, v. 65, p. 1236.
251. Eagle H. a. o. *J. Pharmacol.*, 1944, v. 8, p. 142.
252. Hogan R. B. and Eagle H. *J. Pharmacol.*, 1944, v. 80, p. 1.
253. Binz A. Z. *angew. chem.*, 1920, Bd. 33, S. 265.
254. Tatum A. L. a. o. *J. Pharmacol.*, 1937, v. 59, p. 241.
255. Gruhzt O. M. *Arch. Dermatol. Syphilis*, 1935, v. 32, p. 848.
256. Jones T. R. L. and Maitland F. G. *Brit. Med. J.*, 1944, v. 2, p. 448.
257. Moore J. E. *The Modern Treatment of Syphilis*, 2nd ed., 2nd printing, Baltimore, Charles G. Thomas, 1943.

258. Stokes J. H. a. o. Am. J. Med. Sci., 1943, v. 206, p. 521.
259. Turner T. B. and Sternberg T. H. J. Am. Med. Assoc., 1944, v. 124, p. 133.
260. Hofman H. O. Metallurgy of copper, 1924.
261. Gibb A., Discussion of W. H. R. van Liw Trans. Am. Inst. min. metall. Engrs, 1903, v. 34, p. 957.
262. Peters E. D., Principles of copper smelting, McGraw-Hill 1907.
263. Смирнов В. И. и др. Metallurgy меди, никеля, кобальта, Metallurgizdat, 1964.
264. Сиуриков А. П. Гидрометаллургия цинка. Metallurgizdat, 1954.
265. Гецкий Л. С., Пономарев В. Д. Цветные металлы, 1954, № 1, с. 25.
266. Кабанова Л. М., Пономарев В. Д. Тр. Алтайского горно-металлургического научно-исследовательского института, т. III, Алма-Ата, 1956.
267. Батачария А. Джорнел оф Индиан Кемикел Сосайти, 1949, т. 26, № 2, с.
268. Kroll I. Metall and Erz., 1922, v. 19, p. 317.
269. Шиянов А. Г. Производство сурьмы. Metallurgizdat, 1961.
270. Чижигов Д. М. Кадмий. Изд-во АН СССР, 1962.
271. Байков А. А. и Дружинин С. Гипромет, 1930, № 5, с.
272. Байков А. А. Собрание трудов, т. II, 1948.
273. Волховянская С. Э. и др. Тр. Всесоюзного научно-исследовательского института железнодорожного транспорта, 1956, вып. 116, с. 16.
274. Никифорова Е. Ф. Тр. Научно-исследовательского института железнодорожного транспорта, 1956, вып. 116, с. 62.
275. Казарновский Д. С., Равицкая Т. М. Изв. АН СССР. ОТИ, Metallurgy и топливо, 1959, № 4, с.
276. Курманов М. И., Филиппова Т. Ф. Сталь. 1960, № 7, с.
277. Benes F. Hutnicke Listy, Leden, 1957.
278. Лукашин В. И. Физико-химические основы металлургических процессов. Сб. статей. Metallurgizdat, 1964.
279. Железо — мышьяк. Диаграммы состояния металлических систем, ВИНТИ, 1960.
280. Котляр Н. Н., Парфенов А. М. Керченская металлургия, т. I. Крымиздат, 1934.
281. Казарновский Д. С. Влияние мышьяка фосфора и углерода на свойства стали. Изд-во «Металлургия», 1966.

282. Виноградова М. А. Цветные металлы, 1954, № 5.
283. Дубровин И. М. ЖПХ, 1936, т. 9, вып. I, с. 6, 12.
284. Генварский А. Н. Производство мышьяка. Госхимиздат, 1936.
285. Тредвелл Ф. П., Голл В. Т. Качественный анализ. Учпедгиз, 1946, с. 165.
286. Пономарева Е. И. и др. Тр. Института металлургии и обогащения АН Казахской ССР, т. I, 1959.
287. Польшинский И. Р., Манкин Я. З. Вестник АН КазССР, 1963, № 6, с. 3—11.
288. Инструкция по применению классификации запасов к месторождениям мышьяковых руд, Госгеолгиздат, 1955.
289. Ручик А. С. Методы химического анализа мышьяковых руд и продуктов их переработки. Госхимиздат, 1958.
290. Требования промышленности к качеству минерального сырья, вып. 44, Мышьяк, ВИС, Госгеолгиздат, 1947.
291. Белоглазов В. К., Бояршинова О. П. Определение малых количеств мышьяка в железных рудах. Материалы ЦНИГРИ, Геохимия, № 2, 1937.
292. Избранные методы для арбитраж-анализов при исследовании руд металлов и других горнозаводских продуктов, ОНТИ, 1931.
293. Юнг Г. В. Инструментальные методы химического анализа. Госатомиздат, 1963.
294. Агеев В. Г. Методы технического анализа руд и металлургических продуктов медного, свинцового и цинкового производства. Цветметиздат, 1932.
295. Бильц Т., Бильц В. Количественный анализ. ОНТИ, 1933.
296. Гилебранд В. Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Госхимиздат, 1957.
297. Анализ минерального сырья. Госхимиздат, 1956.
298. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. I—IV, ОНТИ, 1937—1941.
299. Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов. Metallurgizdat, 1947.
300. Ферьянич Ф. А. Химический анализ в цветной металлургии. Metallurgizdat, 1947.
301. Лебова Р. Г. Определение мышьяка и сурьмы в рудах. Госгеолгиздат, 1946.
302. Becker, Forth, Stranski. Zeitschrift für Elektrochemie, 1960, № 3.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	
Глава I. Физико-химические свойства мышьяка и его соединений	
Металлический мышьяк	
Соединения мышьяка с кислородом	
Соединения мышьяка с серой	
Соединения мышьяка с водородом	
Соединения мышьяка с хлором, фтором, бромом, фтором, азотом	
Глава II. Области применения мышьяка и его соединений	
Сплавы	
Полупроводниковая техника	
Химические соединения мышьяка	
Глава III. Металлургия мышьяка	
Сырье для производства мышьяка и методы его переработки	
Окислительно-восстановительный метод получения металлического мышьяка	
Получение металлического мышьяка диссоциирующим обжигом	
Попутное извлечение мышьяка из полупродуктов и отходов производства	
Глава IV. Взаимодействие мышьяка с металлами	
Двойные сплавы и соединения мышьяка	
Тройные сплавы и соединения мышьяка	
Глава V. Получение мышьяка высокой чистоты	
Вакуумная сублимация	
Очистка через соединения с последующим восстановлением мышьяка	
Выращивание монокристаллов мышьяка из расплава	
Дистилляция мышьяка из сплава	
Глава VI. Производство неорганических соединений мышьяка	
Арсенат кальция	
Парижская зелень	
Арсенат цинка	
Арсенит кальция	
Арсенит натрия	
Глава VII. Органические соединения мышьяка	

II. Поведение и удаление мышьяка при производстве металлов	132
Удаление мышьяка при производстве меди	133
Удаление мышьяка при производстве свинца	135
Удаление мышьяка при производстве цинка	137
Удаление мышьяка при производстве олова	140
Удаление мышьяка при производстве сурьмы	142
Удаление мышьяка при производстве кадмия	143
Удаление мышьяка при производстве стали	147
Удаление мышьяка из полупродуктов производства	151
Методы определения мышьяка	157
Основные вопросы анализа мышьяксодержащих руд	157
Определение содержания мышьяка	159
Техника безопасности и охрана труда при производстве мышьяка и мышьяксодержащих продуктов	173
Ура	176

ВАСИЛИЙ ГЕОРГИЕВИЧ РИХЛАДЗЕ
МЫШЬЯК

Редактор издательства Ряднова Н. А.
Технический редактор Калтыгина А. М.
Обложка художника Казакевича В. З.

Сдано в производство 30/IX 1968 г.
Подписано в печать 17/III 1969 г.
Бумага типографская № 2 84 × 1081/2 = 3,0 бум.
печ. л. 10,08 (усл.) Уч.-изд. л. 9,62
Заказ № 471 Изд. № 5215
Т-05126 Тираж 1500 экз. Цена 48 коп.

Подольская типография Главиолиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров СССР
г. Подольск, ул. Кирова, д. 25

*Выписывайте ежемесячный
научно-технический и производственный
журнал „Цветные металлы“*

ЖУРНАЛ ОСВЕЩАЕТ ВОПРОСЫ:

теории и практики обогащения руд и песков,
производства и обработки цветных, редких,
легких и драгоценных металлов.

ПЕЧАТАЕТ МАТЕРИАЛЫ:

о новых технологических схемах и про-
о комплексной механизации и автомат-
замене устаревшего и модернизации
вующего оборудования.

ПУБЛИКУЕТ СТАТЬИ:

по экономике обогащения, производств и об-
работки, о передовом опыте, внедрен.ых ра-
ционализаторских предложениях и иобрете-
ниях.

ИНФОРМИРУЕТ ЧИТАТЕЛЕЙ:

о деятельности межзаводских школ и научно-
технического общества цветной металлургии,
о совещаниях и конференциях, о новостях за-
рубежной техники и технологии.

ОРГАНИЗУЕТ ДИСКУССИИ:

по наиболее важным и интересным проблемам
в цветной металлургии.

**ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ И НАУЧНЫЕ
РАБОТНИКИ, МАСТЕРА И ВЫСОКОКВАЛИ-
ФИЦИРОВАННЫЕ РАБОЧИЕ, УЧАЩИЕСЯ ВУ-
ЗОВ И ТЕХНИКУМОВ — КАЖДЫЙ НАЙДЕТ В
ЖУРНАЛЕ ПОЛЕЗНЫЕ ДЛЯ СВОЕЙ ПРАКТИ-
ЧЕСКОЙ И НАУЧНОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ МАТЕ-
РИАЛЫ.**

В розничную продажу журнал не поступает.
Подписаться на него можно с любого очередного
месяца.

Подписная плата на год 7 р. 20 к.
на 3 мес. 1 р. 80 к.