

Я. А. МАРКОВСКИЙ



МЫШЬЯК

1934

О Н Т И

М Е Т А Л Л У Р Г И З Д А Т

Я. А. Марковский

М Ы Ш Ь Я К



1 9 3 4

Государственное
научно-техническое издательство
по черной и цветной металлургии
Москва — Ленинград — Свердловск

Книга в популярной форме описывает свойства и применение мышьяка и его соединений в медицине, сельском хозяйстве и промышленности, мышьяковые руды и их месторождение.

В книге также кратко изложены основы технологии мышьяксодержащих руд с целью извлечения металла.

Книга рассчитана на средних промкадры, а также на читателей, знакомых с основами химии.

1. Общие сведения

Мышьяк наиболее известен как средство для борьбы с мышами и крысами, а также как лечебное средство против малокровия. Он белого цвета, порошкообразен, имеет вид муки.

Мышьяк известен с давних времен. Он был открыт в VIII в. при обжиге его сернистого соединения, а именно при обжиге встречающихся в природе красных продолговатых кристаллов реальгара.

Позже мышьяк был обнаружен в газах, отходящих при обжиге некоторых руд. Этому обстоятельству суждено было впоследствии сыграть значительную роль в снабжении мышьяком сельского хозяйства и промышленности. Из 1100 известных в настоящее время минералов мышьяк встречается в виде примеси более чем в 130 минералах. Он встречается в морской воде, а иногда и в водах источников. Из таких источников известны: Ля Бурбуль, Ви сюр Сер (Франция), Ронченьо, Левико (Южный Тироль), Сребреница (Босния). Воды этих источников известны в Европе как лечебное средство против малокровия.

В природе мышьяк встречается в рудах цинка, свинца, никеля, кобальта, меди, серебра, золота, олова, вольфрама и серы. Кроме того имеются и месторождения мышьяковых соединений с серой и железом. Эти мышьяковые руды имеют промышленное значение, и на них следует остановиться несколько подробнее.

Соединения мышьяка в природе весьма распространены, но выгодных для самостоятельной разработки немного, так как мышьяк обыкновенно содержится в руде в незначительном количестве (нередко меньше 1%). В этих случаях мышьяк получается как побочный, а следовательно, дешевый продукт. Последнее обстоятельство имеет ту отрицательную сторону, что получение мышьяка находится всецело в зависимости от добычи основного продукта.

2. Мышьяковые руды

Сернистые руды. К ним относятся мышьяковые руды, содержащие реальгар и аурипигмент.

Реальгар As_2S_2 представляет собою минерал, имеющий вид продолговатых кристаллов оранжево-красного цвета; горит голубоватым пламенем, легко плавится; твердость его 1,5—2, удельный вес 3,4—3,6; содержит 70,029% As и 29,97% S.

Аурипигмент As_2S_3 представляет собою чешуйчато-зернистые скопления молочно-желтого или оранжево-желтого цвета; при горении издает запах чеснока и серной кислоты; твердость его 1,5—2, удельный вес 3,4—3,5; содержит 60,9% As и 39,1% S.

Железомышьяковистые руды. К ним нужно отнести лелингит, миспикель и скородит.

Лелингит или мышьяковистое железо, Fe_2As_2 встречается в плотных массах; твердость 5—5,5, удельный вес 7,1—7,4; содержит 72,84% As и 27,2% Fe. Лелингит обычно содержится в виде примеси в серебряных, медных, свинцовых, оловянных, никелевых и кобальтовых рудах и в пирите.

Миспикель или мышьяковый колчедан, $\text{FeS}_2 + \text{FeAs}_2$ при кристаллизации дает кристаллы в виде столбиков и пластин; обычно же образует натечные формы серебряно-оловянно-белого цвета; при трении дает запах чеснока; твердость 5,6—6, удельный вес 6—6,2. Миспикель содержит 46,1% As, 19,2% S и 34,3% Fe, причем часть железа (от 6 до 9%) иногда замещается кобальтом или никелем. Нередко миспикель содержит золото и серебро в выгодном для промышленной разработки количестве. Миспикель — наиболее распространенная мышьяковая руда.

Скородит $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ представляет собой мелкокристаллические друзы, часто пористые в результате выветривания, зеленоватого, черного, бурого, синеватого и красноватого цветов, просвечивает, стекольного блеска; твердость 3,5—4, удельный вес 3,1—3,2; содержит 36,59% As.

Самородный металлический мышьяк As в природе встречается редко.

3. Месторождения мышьяковых руд

Руды, содержащие мышьяк, имеют сравнительно большое распространение, и вследствие этого мышьяк производится в ряде стран.

Страны — производительницы мышьяка: Германия (Рейхенштейн в Силезии, Гарц, Фрейберг, Мариенберг, Аннаберг); САСШ, давшие в 1919 г. 6029 т мышьяка, в 1927 г. —

10 528 т, в 1929 г. — 10 109 т (Вашингтон, Гоншу, Утах, Онтарио, Дуранго); Канада, давшая в 1929 г. мышьяка на 171 302 долл.; Великобритания, давшая в 1919 г. 6029 т мышьяка, в 1927 г. 10 315 т, в 1929 г. 111 123 т (Корнуэльс, Девон); Франция (Луар, Мэн, Беллиер, Корсика и др.); Австрия (Зальцбург); Македония (Рожден); Греция; Япония, производящая самый дешевый мышьяк (12 ф. с. за тонну); Мексика; Китай (Юнань); Норвегия; Турция, у г. Кагызмана в Карском вилайете.

Руда Кагызманского месторождения — реальгар и аурипигмент — залегают в виде жил.

Кроме Кагызманского месторождения в Турции имеются месторождения самостоятельных мышьяковых руд в следующих местах: в вилайете Смирны 1) около Тирэ, конечного пункта ж. д. Смирна — Баиндир, и 2) у сел. Эудемиш — в вилайете Кастимуони, у сел. Черкес Кей — в вилайете Сивас, в Азаб Кей близ Цара, в сел. Элькюр у Росдана, в Оданизе между Башкала и Кончанез. Месторождения мышьяковой руды встречаются также у оз. Ван. Ни одно из них не разрабатывается.

СССР. В пределах обширной территории СССР имеется значительное количество месторождений самостоятельных мышьяковых руд, но до середины 1930 г. не было найдено ни одного промышленного месторождения. Лишь летом 1930 г. были обнаружены в Грузии в Рачинском округе в Кутаисской губернии залегающие реальгара и аурипигмента, дающие надежду на возможность промышленной их эксплуатации.

Порайонно можно указать на следующие месторождения этих руд.

Северный Кавказ — в Северной Осетии в Джимаринском ущелье, в 5½ км выше сел. Джимара по течению р. Гизельдон и в расстоянии около 60 км от гор. Орджоникидзе; в Куртатинском ущелье между верховьями рр. Фиагдон и Дзамарашдон, в 3 км от сел. Андиатикау и в 78 км от гор. Орджоникидзе; в Алагирском ущелье — в верховьях р. Ардона: у сел. Калят и Зарамаг, в 80 км от гор. Орджоникидзе у сел. Тиб в Дигорском ущелье выше сел. Стыр Дигор и в верховьях р. Сангутидон у сел. Дунта в 110 км от гор. Орджоникидзе; в Садонском серебро-цинковом и цинковом руднике встречается самородный мышьяк (штольня № 15); в Карачаевско-черкесской республике у сел. Учкулан в расстоянии около 90 км от гор. Баталпашинска; в Кабардинско-балкарской области у поста Азау в долине р. Баксан; у сел. Куспарты на р. Черек; в местности

Курранан и в г. Чегет-Джора; в Чечне на земле сел. Майстой; в Дагестанской республике — на земле сел. Башмахах.

Закавказье. В Закавказье имеются месторождения мышьяковых руд в б. Горийском уезде, б. Тифлисской губернии, б. Кутаисской губернии, в Армении — в Нахичеванской автономной области. Подающее надежду месторождение мышьяковых руд находится в б. Кутаисской губернии в Рачинском округе (Лухуми, Сакаури, Кодис-Дзири), о чем упомянуто выше. Нахичеванское месторождение в довоенное время давало некоторое, правда незначительное, количество сернистого мышьяка для удовлетворения нужд местного населения.

Урал. На Урале мышьяковые соединения имеют широкое распространение, но промышленное значение пока имеет Кочкарский район в 100 км к югу от Челябинска и Челябинский район в 7 км на запад от Челябинска между р. Миассом и оз. Кременкулем. На Южном Урале в 400 км к югу от Челябинска имеется месторождение арсенопирита и скородита в местности Джетыкара. Имеются месторождения мышьяка в Богословском горном округе, в Калатинском районе, в Соймоновской долине и др.

Сибирь. В Сибири мышьяковистые руды встречаются в бассейне р. Кии в расстоянии около 75 км к югу от станции Сибирской ж. д. Тяжины, в долине Сухого Берикуля, правого притока р. Большого Берикуля. Месторождения тех же руд встречаются в Ачинском, Бийском, Хакасском округах, в Енисейской тайге. В Нерчинском округе имеется значительное количество месторождений руд, содержащих мышьяк. Тут заслуживает быть отмеченным Покровское месторождение в 130 км от станции Читинской ж. д. Борзя, разрабатывавшееся на свинец. Из других месторождений мышьяковых руд следует указать месторождения в Зерентуе (скородит), на Шерловой горе, и в Адунчолоне в Амурском бассейне — Болонь-Оджальское и Сучанское.

Приморская область. В Приморской области мышьяк встречается как примесь в свинцовых и цинковых рудах в Тетюхе.

Узбекистан. В Узбекистане мышьяковистые полиметаллические руды обнаружены в 40—50 км к северо-западу от гор. Ходжента.

Казахстан. В Казахстане мышьяковая руда (мышьяковый колчедан) имеется в Кызыл-Эспе, Ак-Чагыле и Гульшаде.

Киргизская автономная область. В киргизской автономной области мышьяковый колчедан имеется в Алтын-Джилга, б. Кокандского уезда, в б. Маргеланском уезде в верховьях р. Суук-Су, по р. Кара-Казык, в нижнем течении р. Шахдар, и реальгар по р. Испайран близ кишлака Уч-Курган. В б. Ташкентском уезде мышьяковый колчедан встречается по р. Пекли.

Беглое перечисление мышьяковых месторождений далеко не охватывает всего числа в силу их неисследованности и малоизвестности.

4. Способ получения мышьяка

В основе получения белого мышьяка — мышьяковистого ангидрида As_2O_3 — лежит его большая летучесть. Благодаря этому свойству мышьяковистый ангидрид легко получается путем окислительного обжига содержащих мышьяк руд — свинцовых, цинковых, золотосодержащих, медных; оловянных, вольфрамовых, никелевых, кобальтовых и мышьяковистых колчеданов, а также самостоятельных сернистых мышьяковистых руд.

При возгонке мышьяковистого ангидрида и серы получается продукт желтого цвета (желтое мышьяковое стекло), близкий к аурипигменту. Красное мышьяковое стекло получается нагреванием арсенопирита и серы или серного колчедана. Красное стекло близко по составу к реальгару.

Сернистые руды — реальгар и аурипигмент — после обогащения могут идти непосредственно на рынок в виде сернистого мышьяка.

Схема металлургического процесса. Окислительным обжигом при наилучших условиях температуры ($450-500^\circ$) и притока воздуха достигается возможно полный переход мышьяка в мышьяковистый ангидрид, улавливаемый в дальнейшем процессе в отходящих газах, охлажденных до той температуры, при которой полностью конденсируется содержащийся в них мышьяковистый ангидрид и улавливаются самые малые его частицы. Обжиг руды совершается в самых разнообразных печах, причем особое распространение получили механические печи. Если руда содержит большой процент серы, которая может играть роль горючего, то горючее расходуется лишь в начале процесса, чтобы разжечь руду, а также в конце обжига, чтобы возможно полнее выжечь мышьяк. Так как промышленные месторождения самостоятельных мышьяковистых руд сравнительно редки, присутствие же мышьяка отмечается во многих металлических рудах, о чем уже упоминалось раньше, то

в последнее время значительное количество мышьяковистого ангидрида получается как побочный продукт при обработке этих руд.

Улавливание мышьяковистого ангидрида. Улавливание происходит осаждением мышьяковистого ангидрида в специальных камерах, иногда значительного объема (на заводе Джердайн, САСШ, штат Монтана, общий объем камер 990,5 м³) и значительной длины (на том же заводе в систему уловительных камер входят камеры длиной от 3 до 22 м; камеры соединены каналами). Содержащие ангидрид газы движутся либо в силу естественной тяги, либо благодаря действию вентиляторов. В основании движения газов лежит тот расчет, что газы должны быть достаточно высокой температуры для полного отделения пыли от мышьяковистого ангидрида, который выпадает и осаждается в камерах по мере охлаждения проходящих через них газов, содержащих ангидрид. В этом процессе применяются: электростатические пылеочистители типа Коттрель и камеры, в которых подвешиваются листы волнистого железа; между листами железа протягиваются длинные куски проволоки, замедляющие движение пыли и способствующие оседанию ангидрида.

Мышьяковистый ангидрид периодически выбирают из камер. Так как здесь мы имеем дело с сильным ядом, то выгрузку ангидрида обыкновенно механизуют целиком.

Главная часть мышьяковистого ангидрида в САСШ получается в качестве побочного продукта при переработке золотосодержащих мышьяковых колчеданов и медных руд, почему мы и остановимся на описании процесса улавливания мышьяковистого ангидрида на двух заводах в Джердайн и Анаконде¹.

Получение мышьяка на заводе Джердайн. Необогащенная золотосодержащая мышьяковая руда, поступающая на завод Джердайн в штате Монтана САСШ, содержит в среднем 4,9% металлического мышьяка. Руда представляет собою сильно окварцованные сланцы с содержанием мышьякового колчедана, шеелита и золота. Концентрат обогащенной руды содержит: 38% металлического As, 20% Al, 33% Fe, 62 г/т Au, 9 г/т Ag, 6% нерастворимых остатков.

Для получения мышьяковистого ангидрида концентраты подвергаются обжигу. В обожженных концентратах содержание золота составляет 120 г/т и 15% металлического мышьяка. Обжиг производится в шестиполочной печи Мак

¹ «Минеральное сырье» № 11—12, 1929, Москва.

Дугалля в 4,8 м внутреннего диаметра с суточной производительностью 40 т, но работающей с нагрузкой 20 т.

Стоимость завода около 90 000 долларов. Самая высокая температура обжига имеет место на третьем и четвертом сводах печи — 550—600°. Обжиговые газы из печи поступают в уловительную камеру, а затем — в уловительные камеры-каналы.

Уловительная камера имеет размеры: $4,27 \times 6,10 \times 5,49$ м высоты, где газы охлаждаются до 225°. Отсюда они поступают в канал 22 м длины, трапециoidalного сечения, боковые стены которого — 4,27 и 6,40 м, при ширине 4,27 м. Через каждые 2,3 м канал имеет выгребные окна. Из трапецеобразных камер газы поступают в уловители с выгребкой мышьяковистого ангидрида шнеками. Газы охлаждаются до 75°. Затем они проходят две камеры размерами $3,05 \times 3,05 \times 2,44$ м, откуда через деревянный канал выходят в железную дымовую трубу. Из этой трубы выходит чуть заметный дымок, безвредный для растительности. Общая кубатура уловительных камер и каналов равна 990,5 м³. Получается 90% неочищенный мышьяковистый ангидрид.

В неочищенном ангидриде содержатся следующие примеси: уголь, окись алюминия и окислы железа. Неочищенный или сырой мышьяк подвергается возгонке в двух отражательных печах. Температура отходящих газов не должна быть выше 600°. Из печи газы поступают для охлаждения в вертикальную железную камеру 11,13 м высоты и 1,83 м диаметром. Отсюда газы направляются в камеру высотой 8,38 м и сечения $2,44 \times 1,83$ м.

Нижняя часть камеры железобетонная, а верхняя кирпичная, с наклонным полом и двумя выгребными ходами. Из этих камер газ через газоход сечения $1,22 \times 1,83$ м поступает в две одинаковые камеры высотой 9,15 м и поперечного сечения $2,97 \times 2,95$ м, откуда через 24 уловителя размерами $2,13 \times 2,44 \times 2,44$ м проходит в эксгаустер, который прогоняет их через отделение мешочных фильтров. В мешочном отделении имеется 48 мешков, каждый длиной 9,15 м и 45 см диаметром. Общая кубатура рафинировочного отделения для осаждения мышьяка равна 566 м³. Производительность установки 7 т в сутки.

Готовый продукт — мышьяковистый ангидрид, содержащий 99,6% As_2O_3 , удельный его вес — 2,2.

Получение мышьяка на заводе Анаконда. На заводе Анаконда в штате Монтана мышьяковистый ангидрид получается при переработке медных руд. Необогащенная руда содержит 0,5% мышьяковистого ангидрида, обогащенная до 1,6%.

При отжиге концентратов в каналах, через которые отводятся газы, собирается пыль, содержащая 7,5—17,5% мышьяковистого ангидрида — в огарках остается 0,25% As. Из этой пыли возгонкой в отражательных печах получают мышьяковистый ангидрид, причем выгорание ангидрида почти полное и в шлаках остается его не более 0,12%.

Газы отражательных печей проходят целую систему каналов-уловителей, общим протяжением более 600 м, затем установки Котреля, после чего выходят наружу через дымовую трубу. Главная установка состоит из котреля и 20 камер, каждая размером 6,1 × 7,3 × 12,8 м высоты. В камерах подвешены листы волнистого железа, между листами протянут ряд проволок для замедления скорости движения пыли в целях осаждения ее. Для удаления осевшей пыли периодически встряхивают железные листы и проволоку. Пыль содержит около 25—35% мышьяковистого ангидрида, а также медь, цинк, золото, серебро и другие металлы.

Полученная пыль поступает для повторной рафинировки в отражательную печь размером 6,1 × 30,5 м. Из печи газы с температурой 1000° поступают в охлаждающую камеру, куда вбрызгивается вода. Влажные газы поступают в горячие и холодные котрели. Охлажденные до 200° газы проходят в горячий котрель, где происходит конденсация 28% мышьяковистого ангидрида, загруженного в отражательную печь.

Пыль, осажденная в горячем котреле, содержит 70—75% мышьяковистого ангидрида и 0,2% влаги. Из горячего котреля газы поступают в холодный котрель, где происходит конденсация 17% мышьяковистого ангидрида, загруженного в отражательную печь. Пыль из холодного котреля содержит 80—85% мышьяковистого ангидрида и 0,5% влаги. Собираемая в камерах и каналах пыль подвергается обжигу в печах Мак Дугалля, установленных по четыре в ряд. Для того чтобы избежать сплавления загруженного материала, к шихте добавляется 10% угля и пыль из газов от обжига медной руды.

Печи для возгонки мышьяковистого ангидрида шестиполочные, диаметра 4,8 м. Суточная производительность печи 30 т, температура возгонки 650°. Осажденная пыль содержит до 90% мышьяковистого ангидрида. Она подвергается вторичному обжигу в отражательной печи, нагреваемой коксом до 650°. Выходящие отсюда газы конденсируются в ряде камер, имеющих общую длину до 70 м. Ближайшая к печам камера — горячая, температура ее 295°. В ней осаждается пыль. Газ охлаждается по мере прохождения

его по камерам. Конденсация мышьяковистого ангидрида начинается при 218° , но самое большое осаждение происходит при температуре $120-180^{\circ}$. В камерах, расположенных поближе к печам, осаждается 95% мышьяковистый ангидрид темного цвета. Он подвергается вторичной возгонке. В следующих камерах осаждается наиболее чистый мышьяковистый ангидрид, содержащий 99,9% As_2O_3 , чистого белого цвета.

Выходящий из камер газ содержит некоторое незначительное количество мышьяковистого ангидрида, и для улавливания его устроена камера с шерстяными мешками: 100 мешков длиной по 9,14 м и диаметром по 0,46 м. Мешки встряхивают один раз в смену; получаемый мышьяковистый ангидрид содержит 90% As_2O_3 . Он подвергается вторичной возгонке. Анаконда выпускает в продажу мышьяковистый ангидрид с содержанием 99,5% As_2O_3 .

5. Отравляющие и целебные свойства мышьяка

Мышьяковистый ангидрид весьма ядовит. Даже небольшая его доза, принятая внутрь, может причинить смерть: 0,1 г ангидрида приводит к смерти через несколько часов, иногда дней. Отравление может происходить не только при внутреннем потреблении мышьяковистого ангидрида: опасно впитывание его через кожу, почему при производстве мышьяковистого ангидрида, особенно при выгребании и очистке камер, необходима величайшая осторожность — нужны респираторы, резиновые перчатки, непроницаемая для ядовитой пыли одежда.

Ядовитое действие мышьяковистого ангидрида распространяется не только на человека и животных, но и на насекомых и бактерии. Исключение из этого представляют некоторые бактерии (*Bacterium termo*) и плесень (*Penicillium gramicum*), у которых наблюдается невосприимчивость к мышьяку. Не действует мышьяк и на некоторые водоросли.

Сильное действие на человека и животных мышьяковистого ангидрида и его соединений обусловлено действием их на те доли мозга, которые управляют органами кровообращения. Это действие выражается в замедлении биения сердца, ослаблении деятельности мышц сердца, падении кровяного давления.

В результате отравления обыкновенно наблюдается расширение сосудов брюшной полости и понижение сердечной деятельности. При больших дозах происходит паралич долей мозга, управляющих дыханием, вследствие чего может

наступить остановка дыхания, так как происходит паралич дыхательного центра.

С другой стороны, нужно отметить, что очень малые дозы мышьяка повышают обмен азотистых веществ в организме и усиливают жизнедеятельность тканей организма. Действие мышьяка выражается в потребности усиленного приема пищи. Известен факт, что рабочие, работающие с мышьяковистыми рудами, быстро крепнут, отличаются здоровым организмом: примеры — Штирия и Кагызман. Рабочие со слабым организмом, поступавшие на работу на Кагызманские мышьяковые рудники и пившие вытекавшую из рудных жил воду, быстро поправлялись и крепили.

6. Применение мышьяка

Применение мышьяковистого ангидрида в промышленности сравнительно невелико.

Стекольная промышленность. Он применяется в стекольной промышленности¹: 1) для очистки стекла, 2) для обесцвечивания стекла и 3) для производства опаловых (глухих) стекол. Обесцвечивание стекольной массы представляет значительные затруднения. Древние египтяне, готовившие хорошее цветное стекло, не умели, однако, делать стекло бесцветным. Причина окраски стекла, обыкновенно зеленоватой, — присутствие железа, которое может содержаться в тех материалах, из которых изготавливается стекольная масса, в золе топлива, которая уносится пламенем, в самом материале плавильных котлов. Для уничтожения этой зеленоватой окраски употребляется мышьяковистая кислота, а также селитра, сода, перекись марганца, перекись бария, сурик, соединения селена. Присутствие мышьяка выгодно для варки одних стекол и не имеет значения при варке других. Добавленный к шихте в больших количествах мышьяковистый ангидрид никакого благотворного влияния на ход варки не оказывает. Полезное действие мышьяка выявляется при варке свинцовокалиевых стекол. В этом случае лучшие результаты получаются при добавлении 20—30 частей на 1000 г песку. Как обесцвечиватель мышьяк не входит в состав стекла. Разнообразное действие мышьяка применимо к весьма многим цветным стеклам. С другой стороны, мышьяк может быть и усилителем цвета стекла: например селен, прибавленный к натрию или калиевоизвест-

¹ «Керамика и стекло» № 10, 11 и 12, 1930.

ковому стеклу, окрашивает его в янтарный цвет; селитра переводит этот цвет в красный. Точно так же действует и мышьяк, причем его действие настолько сильно, что его всегда вводят в состав селенового рубина. Помимо целей обесцвечивания и, наоборот, усиления цвета, мышьяк применяется при производстве опаловых (глухих) стекол. Для этой цели он обычно идет с костяной золой, окисью олова, но может быть взят и один¹.

Дроболитейная промышленность. Мышьяковистый ангидрид употребляется в дроболитейном деле. Он прибавляется к сплавам свинца для придания им большей твердости и для сообщения расплавленному свинцу способности застывать в воздухе в сферические капли. Обыкновенно, в дробе его содержится от 0,3 до 1%. Сплав для дробы готовится двояко: либо на 600 частей очищенного свинца берут 2,4 части мышьяковистого ангидрида (на 700 частей 3 части ангидрида), либо сначала готовится раствор мышьяка в свинце, содержащий 20 частей мышьяка на 1000 частей свинца, а затем готовят сплав для дробы, содержащий равные количества свинца и этого мышьяк-содержащего свинца. Содержание мышьяка имеет решающее влияние на форму капель сплава: если мышьяка слишком много, получается сплюснутая дробь, если его слишком мало, получается дробь продолговатой формы.

Сельское хозяйство. Из всех видов применения мышьяковистого ангидрида самым существенным является, без сомнения, использование его в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями. У нас, по скромным подсчетам, убыток, причиняемый вредителями ежегодно сельскому хозяйству, исчисляется в сумме 2 млрд. руб. Только в полеводстве вредители ежегодно уничтожают продукции на 1 млрд. руб. В садоводстве вредители часто понижают сбор фруктов на 50—60%, а иногда от них гибнет весь урожай. Не меньший ущерб вредители приносят в области виноградарства, специальных культур — сахарной свеклы, подсолнуха, льна, конопли и др., — лесоводства и других отраслей сельского хозяйства. В Закавказье ежегодно пропадает от вредителей $\frac{1}{10}$ урожая всего хлопка. В Грузии филлоксера сократила площадь виноградников с 90 до 34 тыс. га. Убыток от мышей ежегодно достигает 2—3 млн. руб.; от медведки ежегодно погибает различных сельскохозяйственных культур на 3—4 млн. руб.; амбарные вредители съедают и портят хлеба

ежегодно на 250 млн. руб., а крысы — на 230 млн. руб. В САСШ, где земледелие играет не менее крупную роль, чем у нас, убытки весьма значительны.

В 1922/23 г. жучком долгоносиком (*anthonomus gsuodis*, — hemlock looper) было истреблено 3 000 000 кип хлопка (кипа — 225 кг) — 30% всего урожая хлопка по отношению к посеву, в 1921/22 г. 6 277 000 кип — 76% всего урожая по отношению к посеву. Борьба с долгоносиком могла бы поглотить весь производимый ныне в САСШ мышьяковистый ангидрид. Амбрустер считает, что в среднем могло бы быть потреблено в год 25 000 т его. При правильном применении возможно было бы спасти от 500 до 1000 англофунтов хлопка на акр. Потери САСШ от повреждений, причиненных долгоносиком, составляют от 200 до 300 млн. долл. в год. Занесенная в 60-х годах из Америки в Европу филлоксера уничтожает во Франции виноградники. Убытки Франции от майского жука и его личинок определяются ежегодно в сотни миллионов золотых франков. В пограничных с нами странах — Персии, Афганистане, Турции, Монголии, Китае — саранча иногда начисто уничтожает посевы хлебов. В Германии насекомые ежегодно уничтожают от 20 до 30% урожая плодов, а все потери от насекомых-вредителей выражаются в сумме 350—400 млн. марок в год.

Из приведенных цифр нетрудно видеть, что вопрос о борьбе с вредителями сельского хозяйства имеет исключительное значение для всей экономики страны, почему Европа и Америка, став на путь уничтожения вредителей сельского хозяйства, начали изучать методы борьбы с ними, изготовлять необходимые для этого препараты — инсектисиды, изучать методы и способы применения их и пр. Стали создавать для этого специальные учреждения — энтомологические бюро, поставившие себе задачей изучение методов борьбы в естественных условиях жизни вредителей. У нас Технический комитет для борьбы с вредителями в сельском хозяйстве в этом вопросе занял одно из первых мест. В дальнейшем у нас стали организовываться энтомологические станции, бюро, отделы защиты растений от вредителей — ОЗРА. Это все у нас стало создаваться тотчас по прекращении гражданской войны, вызвавшей общую разруху сельского хозяйства и явившейся причиной небывалого по своим размерам распространения вредителей: миллионы десятин были заражены саранчей, сусликами, ежегодный недобор зерна от головни составлял десятки миллионов пудов, сады перестали плодоносить, будучи истощены массой вредителей, виноградники погибли от фило-

ксеры и грибных болезней и т. д. Нужны были величайшие усилия для борьбы в целях ослабления натиска вредителей, и это было сделано, как это видно из следующих цифр:

Уже с 1923 г. саранча систематически вытеснялась с культурных земель, интенсивно велась борьба с озимой совкой, полевой мышью и др. Параллельно с этим шло изучение вредителей, их биологии, статистики и динамики их размножения, методики борьбы с ними и пр. В результате этих работ у нас стали применять химический способ борьбы с вредителями сельского хозяйства, основанный на использовании ряда инсек-

| Г о д | О т р а б о т а н о | |
|-------|---------------------|---------------------|
| | от саранчи в га | от сусликов в га |
| 1919 | 10 600 | 21 818 |
| 1920 | 29 500 | 49 090 |
| 1921 | 120 000 | 87 273 |
| 1922 | 345 000 | 200 000 |
| 1923 | 1 500 000 | 1 073 927 |
| 1924 | 895 000 | 1 506 711 |
| 1925 | 477 000 | 5 120 659 |
| 1926 | 244 000 | 4 840 000 |
| 1927 | 320 000 | 3 239 000 |

тисидов — химических веществ, которые убивают вредителей в различной стадии их жизни. Из инсектисидов важнейшее место в борьбе с вредителями сельского хозяйства занимают препараты, содержащие в себе мышьяковистый ангидрид (см. ниже).

Животноводство. Мышьяковистый ангидрид применяется кроме того в животноводстве для борьбы с чесоткой, например у овец¹. Для этого применяются мышьяковые ванны как одно из действительных средств. Ванны содержат 0,5—1,5% раствора мышьяковистого ангидрида; они широко применяются во Франции и Германии. Иногда достаточно однократного купанья для излечения. В связи с ядовитостью мышьяковые ванны применяются не раньше 1—2 недель после стрижки. Мышьяковые ванны применяются после того, как будет достигнуто полное растворение составных частей. Наиболее распространены следующие рецепты для приготовления мышьяковых ванн:

- 1) 1,5 кг мышьяка, 5 кг цинкового купороса, 100 л воды;
- 2) 1,5 кг мышьяка, 10 кг квасцов, 100 л воды;
- 3) 2,5 части мышьяка, 20 частей квасцов на 400 частей воды;
- 4) 1 часть мышьяка, 1 часть поташа на 400 частей воды;
- 5) 1 часть мышьяка, 1 часть поташа, 100 частей воды и 100 частей уксуса.

¹ В. М. Ковалев, Чесотка овец и борьба с ней, 1930.

Кожевенная промышленность. Упоминаемый выше сернистый мышьяк — реалгар и аурипигмент — имеет применение в кожевенной промышленности для удаления шерсти и волос из шкур.

Для этой цели теперь применяется сернистый натрий. В свое время применяли способ припаривания в штабелях и камерах, иногда опарку и, наконец, золку известью. При правильной работе этими способами результаты получались недурные, однако все эти способы настолько медленны и сложны, а вследствие этого и дороги, что кожевники уже давно начали искать новых способов. Были предложены различные вещества для облегчения работы, как-то: зола, поташ, сода, сернистый кальций, сернистый натрий, некоторые кислоты и сернистый мышьяк.

Применение сернистого мышьяка в кожевенной промышленности не ново: знаменитые азиатские сафьяны выделялись и выделяются именно при помощи мышьяка. За границей мышьяк имеет широкое распространение. Там считают этот продукт настолько необходимым, что за неимением естественного сернистого мышьяка готовят синтетический.

Преимущество сернистого мышьяка перед другими способами заключается в том, что работа идет значительно быстрее: для сгонки волоса или шерсти мышьяком довольно нескольких часов, тогда как старые способы требуют для той же цели нескольких недель (1—4). Экономичность способа видна сама собою, так как капитал, затраченный на обрабатываемые шкуры, лежит без движения все это время. Шкуры нужно все это время переворачивать, переносить, перекладывать, что вызовет большой расход на рабочую силу. Иногда устраивают особые механизмы. Требуются специальные помещения.

Относительно влияния мышьяка на качество кожи приведем мнения следующих авторитетов кожевенного дела.

И. Г. Манохин говорит, что при сгонке шерсти мышьяково-известковой смесью волосы и эпидермис сходят чисто и очень легко — выделанная кожа тягуча, имеет глянец, не загнивает, кожевенного вещества растворяется мало, но лицо товара прозоливается, и получается (особенно по лицу) хороший и здоровый товар.

А. А. Завадский помещает статьи об изготовлении шевро¹ и прямо указывает, что для получения хорошего и ценного шевро применение сернистого мышьяка необходимо.

¹ Журн. «Шкура, кожа и обувь», 1914

Алоис Вюнш говорит: «Примесь опермента (сернистый мышьяк) к зольному раствору действует на шкуры весьма благоприятно и сообщает коже особенно ценные качества».

Н. Г. Шевелягин, описывая выделку юфти, говорит: «При золении сернистым мышьяком волос сходит очень быстро и хорошо, вещество кожи и особенно лицо ее хорошо сохраняются, и при глянцевом, например, товаре получается при отделке прекрасный блеск».

То же относится к лайке.

Иеттмар говорит: «Хорошие результаты действия мышьяковой массы не могут быть достигнуты ни с каким другим зольным материалом».

Эйтнер подтверждает это.

В труде П. А. Даниловского «Технология выделанной кожи»¹ сказано: «При золке сернистым мышьяком волос сходит легко и чисто, подсед и остатки эпидермиса с поверхности кожи удаляются вполне, кожа не нажиряется, загниения нет, материал получается нежный, тягучий, с гладким лицом и хорошим глянцем».

Отсутствие природного сернистого мышьяка и необходимость применения вместо него дорогостоящего синтетического вынудили кожевенную промышленность применять для целей обезволашивания шкур сернистый натрий.

Германская опытная станция кожевенной промышленности во Фрейберге считает, что сернистый мышьяк делает кожу более мягкой и эластичной, чем сернистый натрий. Особенно широко мышьяк применяется при обработке сухой кожи, а также кожи для выделки лайки. Германская школа кожевенной промышленности во Фрейберге признает, что сернистый мышьяк делает кожу особенно нежной и крепкой, но широкому применению его мешает высокая цена.

Химико-техническая и аналитическая лаборатория доктора Полляка (Ауссиг) считает, что сернистый мышьяк действует прекрасно при удалении волоса и шерсти из кожи и в этом отношении его ничем нельзя заменить, так как действие сернистого натрия, употребляемого для той же цели, совершенно иное: при сернистом мышьяке, в отличие от натрия, не образуется едкого натра, кожа не вздувается, не портится и сохраняет свои природные качества; он незаменим при приготовлении особенно хороших сортов шевро.

Лаборатория доктора Алеппа (Гамбург) считает полезным применение сернистого мышьяка, особенно в том слу-

¹ Даниловский, Технология выделанной кожи, 1913, стр. 35.

чае, когда желательно избежать вздутия кожи или сохранить шерсть или волос. Доктор химии Яблонский (Берлин) подтверждает, что оба вида сернистого мышьяка — реальгар и аурипигмент — применяются десятки лет в кожевенной промышленности для удаления шерсти и волос из шкур. В отличие от сернистого натрия, при применении мышьяка не образуется едкого натра, и притом кожа не разбухает. Субстанция кожи растворяется меньше (если вообще это происходит); при обработке кожи с шерстью следует применять исключительно мышьяковое золение, а не золение сернистого натрия.

Доктор химии Острейхер (Бреславль), констатируя, что сернистый мышьяк идет в громадном количестве для выделки тонких сортов кожи, говорит, что тут мышьяк более подходит, нежели сернистый натрий.

Горное общество Озон (Париж) находит, что сернистый мышьяк получает все большее распространение в кожевенной промышленности, так как он предотвращает вздутие кожи, неизбежное при применении натрия; кожа при сернистом мышьяке вздувается нормально, становится эластичной, особенно нежной, прочной, неломающейся, без морщин; мышьяк предотвращает гниение кожи, которая сохраняет свои естественные качества, не задевая эпидермиса. Мышьяк не портит шерсти, и она выше качеством, чем при обработке натрием. Мышьяк хорошо обезжиривает и легко удаляет волосы. Применение его особенно удобно тем, что он быстро распускается в негашеной извести; он хорошо сохраняется; не теряет качества, без запаха. При применении мышьяка краска берется легче, чем при натрии. Расход сернистого мышьяка при хорошем изготовлении в три раза меньше, нежели расход натрия.

Техническая консультация журнала «Кожа»¹ констатирует, что во Франции сернистый мышьяк идет в больших количествах для удаления шерсти и волос из шкур, сообщая им особую мягкость и нежность.

При применении сернистого мышьяка может возникнуть вопрос о его ядовитости.

Этот вопрос в свое время (1915 г.) был подвергнут обсуждению Медицинского совета б. министерства внутренних дел, который отнес природный добывавшийся в России желтый и красный сернистый мышьяк лишь к сильно действующим веществам в технике.

¹ «Le Cuir», Париж.

Д. Менделеев¹, упоминая о мышьяковом водороде, говорит, что даже малое количество его производит сильное страдание, а сколько-нибудь значительная подмесь к воздуху — даже смерть. Так же ядовиты и другие соединения мышьяка, кроме нерастворимых сернистых.

Г. Лебедев², описывая белый мышьяк, мышьяковые цветы, арзениит, арзенолит, называет их «весьма ядовитыми», между тем, описывая реальгар и аурипигмент, ничего не говорит об их ядовитости.

Военное дело. Применение мышьяковистого ангидрида в военном деле в качестве составной части отравляющих веществ значительно³. Особенно широкое применение мышьяковистый ангидрид получил в последнюю империалистическую войну — не с начала, а лишь к концу ее, так как долго не удавалось получить соединения, которые удовлетворяли бы всем предъявляемым к отравляющим веществам требованиям, как большая стойкость их в химическом отношении и малая упругость пара при температуре воздуха.

Отравляющие свойства мышьяковистых соединений объясняются способностью их накапливаться в органах, очищающих кровь, и вызывать этим перерождение тканей и внутренних органов.

Содержащие мышьяк соединения в виде отравляющих веществ появились в последнюю войну в сентябре 1917 г. Первым был дифенилхлорарсин. Это соединение пользовалось во время войны большой известностью среди мышьяковых производных и получило название чихательного. Оно было известно с 80-х годов прошлого столетия, но только во время последней империалистической войны был разработан заводский способ его изготовления, после чего оно и стало сейчас же применяться Германией. Дифенилхлорарсин представляет собой твердое тело (температура плавления 38°). Он применялся для заряжения снарядов в виде раствора или в виде смеси с взрывчатым веществом снаряда. Распыленный при разрыве снаряда дифенилхлорарсин легко проникал сквозь обыкновенные противогазы и причинял невыносимое раздражение дыхательных путей. В результате этого раздражения солдаты обыкновенно были вынуждены срывать маски, что влекло за собою отравление, обыкновенно начинавшееся рвотой. Чихание вызывалось уже такой малой кон-

¹ Менделеев, Основы химии, 1903, 7-е изд. III вып., стр. 592.

² Лебедев, Учебник минералогии, 1907, стр. 37—39, 193—194.

³ А. А. Донде, Отравляющие химические вещества в войне и в сельском хозяйстве, 1928.

центрацией, как 1 : 10 000 000. Более высокая концентрация вызывает сильную рвоту и смерть.

Из других содержащих мышьяк отравляющих веществ можно упомянуть о метилдихлорарсине, — бесцветная жидкость с сильным едким запахом (точка кипения 132°). Это отравляющее вещество было введено Германией в марте 1918 г. Это ядовитый газ, вызывающий нарывы. Германией применялись и другие нарывные и чихательные газы. Не успело получить применения в последнюю войну отравляющее вещество хлорвиниларсин или льюисит, названное так по имени американца Ли-Льюиса, нашедшего катализатор (хло-ристый алюминий), при применении которого стало возможным приготовление этого отравляющего вещества. Льюисит представляет бесцветную или слегка темноватую жидкость (точка кипения от 93 до 155° при давлении 26 мм рт. ст.). В смысле действия на кожу превосходит все другие отравляющие вещества. Физиологическое его действие — нарывное, удушливое и чихательное; он вызывает смерть при более значительной концентрации.

Секрет льюисита в течение двух лет ревниво охранялся американцами, но в 1921 г. он был опубликован в специальной английской печати. Американцы назвали льюисит росой смерти. Это название объясняется тем, что произведшиеся над льюиситом опыты выяснили, что лучший способ его применения — это распыление с аэропланов, причем льюисит, осаждается на землю в виде мелко морозящего дождя. Льюисит обладает огромной проникающей способностью, проходя сквозь одежду и противогазы и, не теряя своих отравляющих свойств, поражает как животных, так и растительную клетку.

Консервирование шкур. При хранении шкур их смазывают As_2O_3 со стороны мездры. Такие шкуры так и называются «мышьяковыми», например знаменитые индийские кипсы. Для смазывания чучел животных употребляется также мышьяковое мыло.

Свечное производство. Для предупреждения кристаллизации стеарина к нему прибавляется мышьяковистый ангидрид.

Пиротехника. Мышьяковистый ангидрид употребляется для выделки белого бенгальского огня и сигнальных ракет. Реальгар с селитрой дает вспышку и большое пламя ярко-белого цвета.

Уничтожение растительности на железнодорожных путях. У нас первые опыты этого начаты в 1926 г. на Северо-западных ж. д. До этого времени опыты были широко по-

ставлены в САСШ, Германии, Швейцарии, Италии, где, впрочем, наряду с мышьяковыми препаратами, стали испытывать другие средства, например железный купорос, сулему, формалин, серный колчедан.

Консервирование дерева. Постепенно, но прогрессивно возрастает применение мышьяковистого ангидрида для консервирования дерева против червоточины, против гниения; тут применение мышьяковистого ангидрида еще полностью не исследовано, но без сомнения поле применения его весьма велико. В САСШ применяют два метода консервирования дерева. Один состоит в обсыпании мышьяковистым ангидридом закапываемых в землю частей столбов, свай, досок и пр. Этот метод принадлежит товариществу Анаконда. Другой метод, разработанный Вестерн Унион Телеграф Компани, основан на пропитывании дерева мышьяковым соединением (метаарсенит уника), которое предотвращает разъедание дерева влагой. Оба способа применяются в САСШ с возрастающим успехом компанией Юнайтед Кемикаль Корпорэйшен. Шведская компания телефонов Белля отказывается применять мышьяковые препараты для консервирования дерева, так как не хочет брать на себя ответственность за передачу населению готового источника яда: путем кипячения пропитанного мышьяковым препаратом куска дерева можно получить достаточную дозу яда.

7. Препараты мышьяковистого ангидрида.

Мышьяковистокислый натрий NaAsO_2 с теоретическим содержанием 76,12% мышьяковистого ангидрида. Химически чистый мышьяковистокислый натрий представляет собой белые мелкие кристаллы, технический — сероватые или желтовато-бурые кристаллы; иногда он бывает голубоватого цвета (английский). Изготавливается мышьяковистокислый натрий таким способом. В нагретый до 70—80° раствор щелочи (кальцинированной или каустической соды) постепенно прибавляют мышьяковистый ангидрид. Раствор пропускают через фильтрпресс и выпаривают преимущественно в эмалированных чашах. Мышьяковистокислый натрий чрезвычайно гигроскопичен. Удовлетворительный результат дал опыт получения мышьяковистокислого натрия смешением и растиранием сухого порошка мышьяковистого ангидрида с мелко измельченной каустической содой, и при малом увлажнении получился продукт, представляющий мышьяковистокислый натрий.

Мышьяковистокислый натрий для целей

борьбы с вредителями должен удовлетворять следующим требованиям.

1. В нем должно быть не менее 70% мышьяковистого ангидрида, если он идет для опрыскивания отравленных приманок; содержание нерастворимых в воде примесей должно быть не больше 1%, он должен совершенно растворяться в холодной воде; тара — железные барабаны в деревянных оболочках — бочках или решетке; желательна, чтобы вес нетто одного места был не более 25 кг.

2. Если он идет для опыливания, то должен содержать не меньше 60% мышьяковистого ангидрида; содержание нерастворимых в воде веществ не должно быть выше 1%, он должен совершенно растворяться в холодной воде. Степень размола должна быть такова: 98% должно проходить через сито с 400 отверстиями на 1 см². Упаковка такая же, как для натрия для опрыскивания. Главные производители мышьяковистокислого натрия — Германия и Англия. Франция выпускает натрий с 62% мышьяковистого ангидрида.

Мышьяковокислый натрий — соль белого цвета, легко растворяется в теплой воде. Химический состав его: $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; в довоенное время шел в значительном количестве для борьбы с саранчевыми насекомыми. Ныне он вытеснен мышьяковистокислым натрием, — более токсичным препаратом. Мышьяковокислый натрий является хорошим фунгисидом в борьбе с американской мучнистой росой крыжовника и другими мучноросными болезнями.

Мышьяковистокислый кальций представляет собою белый порошок, не растворимый в воде. Химический состав его $\text{Ca}_3\text{As}_2\text{O}_8$. Он должен содержать не менее 72% мышьяковистого ангидрида. Мышьяковистокислый кальций получается осаждением раствора мышьяковистокислого натрия хлористым кальцием. Выпадающий белый осадок легко осаждается на дно. Осадок отфильтровывается, промывается и сушится. Мышьяковистокислый кальций не гигроскопичен, легко размалывается. В размолотом виде представляет легкую пушистую соль. Тонкость порошка должна быть доведена до отсева 98% через сито с 1600 глазками на 1 см². Упаковывается он в железные барабаны с деревянной обшивкой.

Мышьяковокислый кальций. Он применяется для борьбы с насекомыми-грызунами. Борьба ведется способом опыливания. Химический состав его: $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot \text{Ca} \cdot \text{HAS}_2\text{O}_4$. Он должен содержать не менее 40% пятиоксида мышьяка.

Швейнфуртская зелень (парижская зелень). Это наиболее распространенный у нас инсектицид, употребляющийся в борьбе с насекомыми, вредящими садам, огородам и спе-

циальным культурам. Он применяется для борьбы с саранчевыми насекомыми, гусеницами лугового мотылька, свекловичным долгоносиком и другими насекомыми. Парижская зелень в сухом виде является хорошим фунгицидом в отношении головных хлебов. Химический состав ее: $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{As}_2\text{O}_5)_2$. Она изготавливается смешением горячих растворов мышьяковистокислого натрия и медного купороса и прибавлением к смеси уксусной кислоты. В парижской зелени содержится 55—58% (58,65%) мышьяковистого ангидрида, 30% (31,29%) окиси меди и 10% (10,06%) уксусной кислоты. Хорошая швейнфуртская зелень представляет светлозеленый тончайший мелкокристаллический порошок. В воде она нерастворима, и частицы ее оседают на дно. При опрыскивании зеленью приходится аппарат с жидкостью от времени до времени взбалтывать, так как иначе частицы зелени будут неравномерно распределяться на опрыскиваемых листьях и могут вызвать ожоги их. Простой способ изготовления швейнфуртской зелени таков: в снабженном деревянной мешалкой и паровым медным змеевиком деревянном чане при 70—80° растворяют 40 кг кальцинированной соды в 50 л дистиллированной (не содержащей железа) воды. Затем прибавляют 78 кг мышьяковистого ангидрида и, перемешивая и нагревая, растворяют ее. После отстоя горячий раствор опускают в другой деревянный чан для осаждения. В этом чане поддерживают температуру до 90°. Одновременно сюда быстро прибавляют горячий раствор 935 кг чистого медного купороса в 250 л дистиллированной, не содержащей железа воды и осторожно помешивают деревянной мешалкой. Выпадает оливково-зеленая мышьяковистокислая медь, к которой спустя 10—15 мин. прибавляют чистую уксусную кислоту (91,5 кг уксусной кислоты в 6° Вé и 180 кг не содержащей железа воды). Все размешивают 10—15 мин. Через 2 часа швейнфуртская зелень готова. Осадок промывают горячей, не содержащей железо водой, фильтруют и сушат при 35—40° в сушилках на деревянных или алюминиевых противнях и массу размалывают в порошок. Упаковка швейнфуртской зелени должна быть металлической (железные бидоны) с отъемной крышкой, запаянной, в деревянной оболочке — бочке или решетке.

Мышьяковокислый свинец или джипсин, от слова the gipsy motn — название гусеницы непарного шелкопряда, в борьбе с которыми мышьяковокислый свинец был применен впервые в Америке. В продажу он поступает в виде тонкого белого порошка или пасты, Химический состав его соответ-

ствуется формуле $Pb_3(AsO_4)_2$. Дипсин применяется главным образом для борьбы с гусеницей вредных шелкопрядов — златогузки и др., а также большинства вредных в садоводстве, огородничестве и виноградарстве бабочек. Употребляется или опрыскиванием в виде водной смеси или опыливанием в сухом виде. Содержание окиси свинца в дипсине должно быть не менее 64%, содержание пятиоксида мышьяка — не менее 30%, мышьяковистого ангидрида — не больше 0,5%. Порошок должен быть тонкого размола — через сито с 1600 очками должно проходить 98% пробы. Упаковка — железные барабаны в деревянной обшивке.

Способ изготовления дипсина таков. В посуду из керамики емкостью в 300 л вмещают 158 кг азотной кислоты уд. веса 1,35—1,40 и 150 кг мышьяковистого ангидрида. Смесь нагревают до 100°, сифоном сливают мышьяковую кислоту в нейтрализационную железную коробку, куда вливают раствор соды из расчета по формуле. Полученный раствор мышьякового натрия насыщают с незначительным избытком раствором уксуснокислого свинца из расчета по формуле. Осадок декантируют, центрифугируют, сушат и после размола на шаровых мельницах просеивают.

В САСШ мышьяковистый ангидрид отпускается в пачках от 0,5 до 5 кг, в боченках по 50 кг и в бочках по 275 кг. Плотность его значительно колеблется; в среднем, когда его упаковывают для отправки, 1 м³ весит 2250 кг.

Борьба с насекомыми и грибами ведется покрытием поверхности растений, пораженных вредителями или болезнями, препаратами мышьяковистого ангидрида. Для этого имеются многочисленные аппараты. Все они могут быть объединены в 3 группы: 1) аппараты для нанесения на растение жидкости с растворенным или взмученным ядом; 2) аппараты для нанесения на растение вещества в сухом виде опыливанием и 3) аппараты, предназначенные для применения яда в газообразном или парообразном состоянии.

В последнее время опрыскивание успешно заменили опыливанием зараженных полей или лесов с аэропланов. В Германии авиацимический способ борьбы с вредителями получил в последние годы значительное распространение. Известен случай (в лесах Магдебурга, 1926 г.), когда было израсходовано 40 тыс. кг мышьяковистых соединений, причем было подвергнуто обработке 2000 га леса. В результате опыливания, по истечении 4-5 дней, все обработанное пространство было усеяно трупами гусениц, а деревья остались не тронутыми гусеницами. Опыливание производилось с самолета, имевшего на борту два ящика порошка мышьякови-

стокислового кальция по 100 кг. С высоты 15 м этим порошком ссыпали лес, причем мышьяковистокислый кальций оседал в виде тонкого тумана.

8. Металлический мышьяк

В небольшом количестве металлический мышьяк идет в сплавы. В последнюю империалистическую войну Германия заменила в твердом свинце сурьму мышьяком (Hartblei). В Германии его получают непосредственно из мышьяковых руд. В САСШ сырьем для получения металлического мышьяка служит мышьяковистый ангидрид (завод в Чикаго). До войны САСШ ввозили ежегодно из Германии около 25 000 кг металлического мышьяка. Завод в Чикаго производит металлический мышьяк с гарантированной чистотой его не ниже 99,5%. Завод представляет батарею из четырех восстановительных печей — одной большой и трех меньшего размера — общей производительностью от 125 до 150 кг в день. Во вращающийся смеситель помещают загрузку в пропорции 0,5 кг древесного угля на 2 кг мышьяковистого ангидрида. Вес смеси для загрузки малой печи около 100 кг, для большой около 225 кг. Температура печей, тщательно регулируемая пирометрами с никельхромовыми элементами, колеблется между 650 и 700°. Печи построены из широкой стальной трубы, обложенной огнеупорным кирпичом. Кирпич удерживается на месте склепанными стальными полосами. В большой печи процесс продолжается около 10 час., а в малой — около 7 час. При нормальных условиях завод дает продукцию не менее 2000 кг в месяц металлического мышьяка чистотой от 99,5 до 99,9%. Незначительная примесь, состоит, главным образом, из мышьяковистого ангидрида. В последнее время в САСШ запатентован способ получения металлического мышьяка из руд путем восстановления паров мышьяковистого ангидрида при медленном нагревании с измельченным углем или водяным газом. Взяты также два патента на получение металлического мышьяка из руд путем прибавления сульфидного или углеродного топлива и сжигания при ограниченном доступе воздуха без применения внешнего нагрева. Цена 1 англ. фунта металлического мышьяка — 17 центов.

Металлический мышьяк имеет незначительное применение. Он идет на антифрикционные сплавы, из которых следует указать мышьяковую бронзу, состоящую из меди, олова, свинца и около 0,8% металлического мышьяка. Сплав speculum содержит медь, олово и немного металлического

мышьяка. Белая медь содержит 10% As, который часто входит в состав британия-металла. Латунь иногда бронзируется или оксидируется тонким слоем металлического мышьяка. Сплавы из сурьмы, свинца и не более одного процента металлического мышьяка пригодны для батарейных сеток, подшипников и покрытия кабелей. Прибавка 0,6% мышьяка к меди (опыты Фрайуса) вместе с небольшими количествами висмута, свинца, сурьмы или серы улучшает качество меди. Медь, содержащая мышьяк, обладает большею сопротивляемостью атмосферным влияниям, чем чистая медь. Небольшое количество мышьяка в меди увеличивает сопротивление на растяжение, жесткость, твердость и действие горячих газов. При нагревании без доступа воздуха мышьяковые сплавы теряют часть мышьяка от улетучивания; при нагревании же с доступом воздуха они теряют часть мышьяка благодаря окислению его. Металлургия старается удалять из меди мышьяк, так как малейшие следы его сильно увеличивают электрическое сопротивление.

9. Добыча и производство мышьяка

Добыча руд. Мировая добыча мышьяковых руд приведена в нижеследующей таблице:

Мировая добыча мышьяковых руд (в т) ¹

| Г о д | Велико-британия | Франция | Германия | Турция | Россия | Япония | Китай | Австралия |
|-------|-----------------|---------|----------|--------|--------|--------|-------|-----------|
| 1915 | 428 | 1 300 | 4 084 | 23 | — | — | 33 | — |
| 1916 | 350 | 1 800 | 3 674 | — | — | — | 8 | — |
| 1917 | 441 | 314 | 6 155 | — | 1 000 | — | 431 | 11 |
| 1918 | 485 | 728 | 10 998 | — | — | 800 | 99 | 708 |
| 1919 | 76 | 600 | 4 779 | 162 | — | 968 | 225 | — |
| 1920 | 1 197 | 582 | 6 281 | 14 | — | 2 173 | 472 | 1 793 |
| 1921 | — | 580 | 7 033 | — | — | 1 506 | 258 | 7 |
| 1922 | 360 | 790 | 50 500 | 200 | — | 2 295 | 549 | 1 092 |
| 1923 | — | 4 245 | 66 900 | — | — | — | — | — |
| 1924 | — | 10 552 | — | — | — | — | — | — |
| 1925 | — | 31 200 | 6 610 | — | — | — | — | — |

¹ По данным Обзора минеральных ресурсов СССР. Ленинград, 1927, стр. 20, вып. 27.

Производство мышьяковистого ангидрида. Мировое производство мышьяковистого ангидрида главнейших стран-производительниц выражается в следующих цифрах (в т)¹:

| Г о д | Великобритания | Франция | Бельгия | Германия | Испания | Португалия | Греция |
|-------|----------------|---------|---------|--------------------|---------|------------|--------|
| 1915 | 2 536 | 323 | — | 1 456 | 83 | 859 | — |
| 1916 | 2 581 | 874 | — | 1 280 | 73 | — | — |
| 1917 | 2 668 | 677 | — | 2 081 | 61 | — | 436 |
| 1918 | 2 387 | 993 | — | 3 592 | 104 | — | — |
| 1919 | 2 568 | 735 | 59 | 1 475 | 42 | 536 | 686 |
| 1920 | 2 029 | 606 | 463 | 2 077 | 76 | 653 | 854 |
| 1921 | 1 049 | 328 | 485 | 2 000 | — | 268 | 768 |
| 1922 | 994 | 425 | 1 008 | 2 000 | — | — | 967 |
| 1923 | 1 631 | — | — | — | — | — | 1 176 |
| 1924 | 3 259 | — | — | — | — | — | — |
| 1925 | — | — | — | 2 084 | — | — | — |
| 1931 | — | — | — | 4 800 ² | — | — | — |

| Г о д | Россия | Китай | Япония | Канада | САСШ | Мексика |
|-------|--------|-------|--------|--------|--------|---------|
| 1915 | — | 49 | 15 | 2 174 | 4 988 | — |
| 1916 | 320 | 59 | — | 1 983 | 5 430 | — |
| 1917 | — | 51 | — | 2 663 | 5 580 | 1 285 |
| 1918 | — | 39 | 245 | 3 230 | 5 730 | 1 881 |
| 1919 | — | 58 | 835 | 3 075 | 5 469 | 2 216 |
| 1920 | — | 49 | 933 | 2 231 | 10 434 | 2 183 |
| 1921 | — | 100 | 1 395 | 1 353 | 4 342 | 785 |
| 1922 | — | 30 | 2 044 | 2 317 | 9 096 | 271 |
| 1923 | — | — | 4 287 | 2 913 | 12 946 | 1 402 |
| 1924 | — | — | 3 746 | 2 119 | 13 111 | 1 293 |
| 1925 | — | — | — | 1 789 | 10 719 | 3 949 |
| 1931 | — | — | — | — | — | — |

Г. Амбрусгер (H. Ambruser, London, 1925) определяет производительность всех заводов как перерабатывающих само-

¹ Согласно тому же Обзору минеральных ресурсов СССР.

² The Chemical Trade Journal, 1932, № 2370.

стоятельные мышьяковые руды, так и получающих мышьяковистый ангидрид в качестве побочного продукта, в 46 500 т в год, из которых на разные страны падает следующее количества в т: САСШ — 20 000, Мексика — 6000, Германия — 4000, Канада — 3500, Великобритания — 3000, Япония — 3000, Франция — 2500, Бельгия — 1500, Греция — 1000, прочие страны — 2000.

Ввоз и вывоз мышьяковистого ангидрида. Ввоз мышьяковистого ангидрида отдельными странами выражается, по данным приведенного выше обзора, в следующих цифрах (в т):

| Г о д | Германия | Италия | Австрия | Канада |
|-------|----------|--------|---------|--------|
| 1920 | — | 11,1 | — | 210 |
| 1921 | — | 18 | — | 161 |
| 1922 | — | 167,4 | — | 261,6 |
| 1923 | — | 5 | 22 | 213,2 |
| 1924 | 807 | 6,5 | 18 | — |
| 1925 | 454 | — | — | — |
| 1926 | 102,6 | — | — | — |

Вывоз согласно тем же данным выражается в следующих цифрах (в т):

| Г о д | Германия | Канада | Мексика |
|-------|----------|--------|---------|
| 1920 | 2583 | 1510 | — |
| 1921 | — | 696 | — |
| 1922 | 2564 | 1240 | — |
| 1923 | 3639 | 1952 | — |
| 1924 | — | 1677 | 4588 |
| 1925 | — | 799 | 1814 |
| 1930 | 4400 | — | — |
| 1931 | 4600 | — | — |

Производство и потребление мышьяковистого ангидрида в САСШ. Производство и потребление мышьяковистого ангидрида в САСШ выражается в следующих цифрах (в т):

| Год | Произ- водство | Ввоз |
|------|-------------------|--------|
| 1920 | 11 502 | 3 740 |
| 1921 | 4 786 | 1 669 |
| 1922 | 10 027 | 1 081 |
| 1923 | 14 271 | 10 152 |
| 1924 | 14 453 | 8 851 |
| 1925 | 12 317 | 9 315 |
| 1926 | 11 805 | 7 703 |
| 1927 | 11 506 | 12 517 |
| 1928 | 11 767 | 11 153 |
| 1929 | 14 327 | 13 157 |

Мышьяковых соединений было ввезено в САСШ следующее количество (в т):

| Страны-экспортеры | 1923 | 1924 | 1925 | 1926 | 1927 | 1928 | 1929 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Мексика | 1893 | 1900 | 5058 | 5354 | 9374 | 8136 | 9870 |
| Канада | 1482 | 1257 | 1015 | 1504 | 1847 | 1650 | 1489 |
| Япония | 2603 | 2713 | 2151 | 329 | 1080 | 1200 | 708 |
| Германия | 1883 | 875 | 803 | 98 | 17 | 60 | 30 |
| Бельгия | 762 | 570 | 38 | 339 | 198 | 8 | 946 |
| Китай | 122 | 218 | 100 | — | — | — | — |
| Другие страны | 407 | 1318 | 150 | 106 | 17 | 37 | — |

Цены на мышьяковистый ангидрид неустойчивы и находятся в прямой зависимости от появления вредителей сельского хозяйства.

В САСШ цены были таковы (в центах за фунт):

| | |
|-----------------|---------------------|
| 1920 г. | 10—16 |
| 1921 г. | 5 $\frac{1}{2}$ —10 |
| 1922 г. | 6—15 $\frac{1}{2}$ |
| 1923 г. | 8 $\frac{1}{4}$ —16 |
| 1924 г. | 6—13 $\frac{1}{2}$ |
| 1925 г. | 3—6 |
| 1926 г. | 3—3 $\frac{1}{2}$ |

В 1929 г. за 1 фунт мышьяка платили 3,29 цента за очищенный и 2,74 цента за неочищенный.

В Лондоне цена за 1 т мышьяка в 1925 г. была 15—32 фунт., в 1926 г. 14—16 фунт. 5 шилл.

В Германии цена за 1 т мышьяка в 1925 г. была 242 фунта, в 1930 г. 16—18 ф. 10 ш., в 1931 г. (февраль) 18 ф. 17 ш., в 1932 г. (декабрь) 18 ф. 10 ш.

Ввоз мышьяка в Россию. Согласно данным Обзора мировых ресурсов СССР (вып. 27, стр. 33), в Россию было ввезено мышьяка:

| | 1928 г. | | 1929 г. | |
|---------------------------------|---------|-----------|---------|-----------|
| | фунты | стоимость | фунты | стоимость |
| Резьгар и аурипигмент | 525 060 | 51 278 | 424 426 | 40 976 |
| Швейнфуртская зелень | 13 279 | 1 497 | 1 102 | 200 |
| Джипсин | — | — | 200 | 26 |
| Металлический мышьяк | 186 622 | 33 584 | 287 545 | 50 730 |
| Мышьяковый кальций | 1 323 | 233 | — | — |

В 1931 г. в СССР ввезено 2187 т мышьяковых продуктов.

Литература

- Robertson F. S., The marketing of Arsenic, «Eng. a. Mining Journal Press». 27. «Bergwirtschaft Internationale», 1925.
- Boker H., Die Arsenfrage, ihre Bedeutung für d. Erzbergbau, d. Landwirtschaft und d. Textilindustrie, «Met. und Erz.», 1924.
- Bernard E. A., Development in the production of Arsenic, 1924.
- Devey H., Arsenic and Antimony Ores, 1920.
- Heikes V. Y. und Loughlin G. T., Arsenic in 1923.
- Hess F., The Production of Antimony, Arsenic, Bismuth, Selenium und Tellurium in 1915—1918.
- Sauer B. N., Arsenical Ore. Deposits in United States, «Eng. a. Min. Journal Press.», 1924.
- Why the Turor about Arsenic, «Eng. u. Min. Journal Press.», 1924. «Chemiker Zeitung».
- Брицке Э. В., Проблема получения мышьяксодержащих соединений из русского сырья. «Химическая промышленность», т. 1, 1925.
- В. Т., Мышьяковые месторождения Куртатиноского ущелья, «Горный журнал», 1923, № 12.
- Ган Н. Р., Мышьяк за границей и у нас, «Горный журнал» 1925, № 2—3.
- Герасимов А. П. и Кузнецов И. Г., О некоторых месторождениях мышьяка на Северном Кавказе. «Известия Геолкома», 1924, № 8.
- Константинов С. В., Мышьяк Естественно-производительные силы России, т. IV, вып. 15, изд. КЕПС.
- Кузнецов И. Г., Месторождение мышьякового колчедана близ села Джимара (С. Кавказ), «Вестник Геолкома», 1925, № 1.
- Мышьяк. «Горный журнал», 1925, № 12.
- Ружковский И. И., Статья в газете «Экономическая жизнь», 1924, № 14.
- Смирнов С. С., О возможностях нахождения значительного ко-

личества мышьяковых руд в Нерчинском округе, «Вестник Геолкома», 1925, № 1.

Чупилин И. И., Кавказское месторождение арсенопирита, «Вестник Геолкома», 1925, № 1.

Брицке Э. В., Челябинская группа месторождений золота и арсенопирита, «Вестник Геолкома», 1925, № 1.

Завадский А. А., Шкура, кожа и обувь, 1914.

Даниловский П. А., Технология выделанной кожи, 1913.

Менделеев Д., Основы химии, 1932.

Лебедев Г., Учебник минералогии, 1928.

Чупилин И. И., Кавказское месторождение арсенопирита, «Вестник Геолкома», 1925, № 1.

Брицке Э. В., Челябинская группа месторождений золота и арсенопирита, «Вестник геолкома», 1925, № 1.

Лебедев Г., Учебник минералогии, 1907. Учебник минералогии, 1928.

О Г Л А В Л Е Н И Е

| | Стр. |
|--|------|
| 1. Общие сведения | 3 |
| 2. Мышьяковые руды | 3 |
| 3. Месторождения мышьяковых руд | 4 |
| 4. Способ получения мышьяка | 7 |
| 5. Огравляющие и целебные свойства мышьяка | 11 |
| 6. Применение мышьяка | 12 |
| 7. Препараты мышьяковистого ангидрида | 21 |
| 8. Металлический мышьяк | 25 |
| 9. Добыча и производство мышьяка | 26 |
| Литература | 30 |

Отв. редактор Г. М. Моковский. Техн. редактор А. В. Любецкий

Госметаллургиздат № 166. Индекс МЦ-43-3-3. Тираж 2.000 экз. Слано в набор 22/XII 1933 г. Подп. в печ. 8/III 1934 г. Формат бумаги 82 × 110. Авторск. лист. 1³/₄. Бум. л. 1¹/₂. Печ. зн. в брошюре 75.680. Заказ № 1385. Уполномоч. Главлита С-80123.