Общая и неорганическая химия ЛЕКЦИИ

Лекция 14. **Переходные металлы.** Цинк, кадмий, ртуть. Медь, серебро, золото. Комплексообразование

Свойства простых веществ [1]			
	Zn	Cd	Hg
Температура плавления, ⁰ С	420	321	-39
Температура кипения, ⁰ С	907	765	357
Радиус атома, пм (10 ⁻¹² м)	133	149	160
Радиус иона 9^{2+} , пм	83	103	112

До 40% мирового производства **цинка** идет на защиту стали. Защита происходит благодаря образованию гальванической пары цинк ($E^0 = -0.76$ В) с железом ($E^0 = -0.44$ В). Цинк отдает свои электроны железу, а сам растворяется. Интересно, что особо чистый цинк (99,999%) практически не реагирует с кислотами [2].

Цинк и **кадмий** входят в состав важных сплавов. Легкоплавкий ($620-636^{0}$ C) и прочный серебряный припой содержит 50% Ag, 15,5% Cu, 16,5% Zn, 18% Cd. Сплав Вуда, который плавится при $65,5^{0}$ C, содержит 50% Bi, 25% Pb, 12,5% Sn, 12,5% Cd.

Природный кадмий состоит из восьми изотопов, из которых только один - 113 Cd (12,26% в природной смеси) обладает огромной способностью захватывать тепловые нейтроны. Поэтому кадмий применяют в регулирующих стержнях атомных реакторов.

Металлический кадмий используется также в кадмиево-никелевых аккумулятоорах (АКН) (см. лекцию N 5):

$$2 \text{ Ni(OH)}_3 + \text{KOH} + \text{Cd} \leftrightarrow 2 \text{ Ni(OH)}_2 + \text{KOH} + \text{Cd(OH)}_2 \rightarrow \text{разряд}$$
 (+)

Металлическая ртуть – незаменимый расширяющийся материал для контактных (регулирующих) термометров, ее используют для наполнения ламп "дневного света" (люминесцентных), а также специальных дуговых ламп среднего и высокого давления.

При использовании гранулированного цинка для получения водорода полезно для ускорения реакции добавить к раствору соляной или серной кислоты несколько капель раствора соли меди. На поверхности цинка образуется гальваническая пара с осажденной медью:

$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$

Значительная часть водорода будет выделяться на поверхности меди, что позволит цинку беспрепятственно растворяться:

$$Zn + 2 HCl = ZnCl_2 + H_2 \uparrow$$

Как амфотерный металл, цинк растворяется и в щелочах:

$$Zn + 2 NaOH + 2 H2O = Na2[Zn(OH)4] + H2 \uparrow$$

При переходе от цинка к ртути снижается устойчивость аммиачных комплексов типа $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, при этом становятся более устойчивыми галогенидные комплексы типа $[HgL_4]^{2-}$:

$$HgO + 4 KI + H_2O = K_2[HgI_4] + 2 KOH$$

При пропускании сероводорода в растворы солей кадмия выпадает сульфид, окраска которого, в зависимости от условий осаждения, меняется от лимонно-желтой до красно-желтой:

$$CdCl_2 + H_2S = CdS \downarrow + 2 HCl$$

Сульфид кадмия, полученный разными способами, используется в качестве пигмента ярких и прочных красок.

$$CdCl_2 + Na_2S = CdS \downarrow + 2 NaCl$$

2 $CdCO_3 + 3 S = 2 CdS + 2 CO_2 + SO_2$

Оксид малоактивной ртути неустойчив:

$$2 \text{ HgO} = 2 \text{ Hg} + \text{O}_2$$
 при 400°C

Людям давно известны хлориды ртути: плохо растворимая каломель Hg_2Cl_2 (ПР = $1,3*10^{-18}$) и сулема $HgCl_2$. Следует отметить, что в растворе для ртути (I) равновесие для ПР каломели записывается так:

$$Hg_2Cl_2 \Leftrightarrow Hg_2^{2+} + 2 Cl^{-1}$$

Сулема в водном растворе почти не диссоциирует.

При осаждении из растворов получается черный сульфид ртути HgS (ПР = $4*10^{-53}$), который при возгонке переходит в красную модификацию (киноварь). Ртуть соединяется с серой и непосредственно; этим пользуются для дегазации пролитой ртути, особенно в щелях — микрокапли ртути засыпают порошком серы. Также для ликвидации пролитой ртути можно применять хлорное железо:

$$\begin{aligned} Hg + S &= HgS \\ 2Hg + 2 &FeCl_3 &= Hg_2Cl_2 + 2 &FeCl_2 \end{aligned}$$

Нерастворимый в кислотах сульфид ртути легко растворяется в растворах сульфидов щелочных металлов:

$$HgS + K_2S = K_2[HgS_2]$$

Медь, серебро, золото

Свойства простых веществ [3]			
	Cu	Ag	Au
Температура плавления, ⁰ С	1083	962	1065
Температура кипения, ⁰ С	2567	2212	2807
Радиус атома, пм (10 ⁻¹² м)	128	144	144
Радиус иона \mathfrak{I}^{1+} , пм	96*	113	137**

^{*}Радиус Cu²⁺ 72 пм

Медь широко используется для приготовления сплавов с цинком (латуни) и оловом (бронзы). Четкой границы между бронзами и латунями нет. Бронза для отливки бюстов и статуй БХ-1 содержит 4-7% олова и 5-8% цинка.

Металлические серебро и золото применяются в электронике, в электротехнике для изготовления надежных контактов в выключателях и реле больших токов (см. дополнение 1).

Для меди в соединениях наиболее характерна степень окисления +2; распространены также соединения меди +1, реже встречаются соединения меди +3 и выше. К последним относятся высокотемпературные оксидные сверхпроводники — La_2 $_xBa_xCuO_4$ (1986 г., температура перехода в сверхпроводящее состояние 30 К и ниже), $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+d}$ (1993 г., 135 K) [4].

^{**}Радиус Au³⁺ 91 пм

Обычно при высоких температурах более устойчивы соединения меди +1. Безводный хлорид CuCl₂ является удобным источником сухого хлора (при нагревании до 500^{0} C):

$$2 CuCl_2 = 2 CuCl + Cl_2$$

Иодид меди +2 распадается в момент образования:

$$2 CuCl_2 + 4 KI = 2 CuI + I_2 + 4 KCl$$

В присутствии кислорода медь растворяется в водном растворе аммиака:

$$4 \text{ Cu} + 8 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ [Cu(NH_3)_2] OH}$$

$$[\text{Cu(NH_3)_2}]^+ + \text{e}^- = \text{Cu} + 2 \text{ NH}_3$$

$$E^0 = -0.12 \text{ B}$$

Соединения меди +2 обладают слабыми кислотными свойствами (амфотерны) – гидроксид растворяется в концентрированных щелочах с образованием $M_2[Cu(OH)_4]$.

$$Cu(OH)_2 + 2 NaOH = Na_2[Cu(OH)_4]$$

Щелочной раствор (взвесь) гидроксида меди – удобный реактив на альдегидную группу (заменяет реакцию "серебряного зеркала"):

$$-{
m CHO} + 2\ {
m Cu(OH)_2} = -{
m COOH} + {
m Cu_2O} \quad + \quad 2\ {
m H_2O}$$
 голубой оранжевый

Важнейшее практическое применение имеют галогениды серебра, прежде всего бромид (см. дополнение 2). Дефектные микрокристаллы бромида серебра обладают уникальной светочувствительностью и являются основой современных фотоматериалов. В процессе обработки цветных фотоматериалов почти все исходное серебро извлекается из пленки и бумаги (его нет в готовых фотографиях) для дальнейшего повторного использования.

Извлечение серебра из отснятых фотоматериалов происходит благодаря комплексообразованию:

$$AgBr + 2 Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr K_{Hect.} ([Ag(S_2O_3)_2]^{3-}) = 1*10^{-14}$$

Более слабые комплексы образует аммиак:

$$AgCl+2$$
 $NH_3=[Ag(NH_3)_2]Cl$ $K_{\text{нест.}}$ $([Ag(NH_3)_2]^+)=7*10^{-8}$ Концентрация Ag^+ над осадком $AgCl$ ($\Pi P=1,8*10^{-10}$) будет $1,3*10^{-5}$ М.

Уже в 1 M растворе аммиака и аммиачного комплекса концентрация Ag^+ будет $7*10^{-8}$, поэтому хлорид серебра растворяется в аммиаке.

Хлорид серебра растворим и в концентрированной соляной кислоте:

$$AgCl + HCl = H[Ag(Cl_2)]$$
 K_{HeCT} . $([AgCl_2]^-) = 1*10^{-5}$

Золото – один из самых инертных металлов – растворяется в "царской водке":
$$Au + HNO_3 + 4 \ HCl = H[AuCl_4] + NO + 2 \ H_2O$$

$$K_{\text{Hect.}}([\text{AuCl}_4]^-) = 7*10^{-22}$$

В присутствии кислорода золото легко растворяется в разбавленных цианидах:

$$4 \text{ Au} + 8 \text{ NaCN} + O_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} = 4 \text{ Na}[\text{Au}(\text{CN})_2] + 4 \text{ NaOH}$$

$$K_{\text{Hect.}} ([\text{Au}(\text{CN})_2]^-) = 1*10^{-38}$$

Содержание в живом организме и биологическое действие

В организме человека содержится 1,8 г ($2,4*10^{-3}$ %) цинка, $7*10^{-5}$ % кадмия, $2*10^{-5}$ % ртути, 10^{-4} % меди, 10^{-6} % серебра, 10^{-5} % золота [5]. По своей роли уникальны цинк и медь: здоровье зависит от строгого соблюдения их баланса – опасны недостаток и избыток этих элементов.

Цинк играет в организме человека не менее важную роль, чем железо [⁶]. Карбоангидраза — фермент, являющийся цинкопротеидом. Цинк находится в нем в 0,33-0,34%. Карбоангидраза содержится в эритроцитах крови всех животных и человека. В 1л крови млекопитающих — примерно 1г карбоангидразы. Наличие этого фермента дает организму возможность освобождаться от избытка CO₂. Цинк оказывает влияние на активность половых и гонадотропных гормонов гипофиза. Цинковые соли усиливают лютеинизирующую и ослабляют фолликулостимулирующую активность гипофизарных препаратов. Цинк усиливает также и тиреотропное действие гипофизарных экстрактов.

Цинк входит в состав кристаллического инсулина, который в настоящее время применяется больше, чем аморфный инсулин, так как оказывает менее резкий гипогликемический эффект. Цинк увеличивает активность ферментов: фосфатаз кишечной и костной, катализирующих гидролиз. Тесная связь цинка с гормонами и ферментами объясняет его влияние на углеводный, жировой и белковый обмен веществ, на окислительно-восстановительные процессы, на синтетическую способность печени.

По новым исследованиям цинк обладает липотропным эффектом, т.е. способствует повышению интенсивности распада жиров, что проявляется уменьшением содержания жира в печени.

Кроме того, отмечно, что ткань злокачественных новообразований захватывает больше цинка, чем нормальная ткань.

Всасывание цинка происходит в верхнем отделе тонкого кишечника. Процессу мешают карбонаты, с которыми цинк образует труднорасторимые соли. Даже при питании продуктами, богатыми цинком, не удается повысить содержание цинка в крови. Поступающий в кровь цинк задерживается в основной массе печенью. Отложение цинка в печени доходит до 500-600мг/1 кг веса. Затем цинк отлагается преимущественно в мышцах и костной системе. Выделение из организма происходит в основном через кишечник.

Суточная потребность человека в цинке составляет 12-16мг для взрослых и 4-6мг для детей. Наибольшая потребность в цинке имеет место в периоды бурного роста и полового созревания.

Цинк находится во всех растениях. Наиболее богаты цинком дрожжи, пшеничные, рисовые и ржаные отруби, зерна злаков и бобовых, какао.

Наибольшее количество цинка содержат грибы – в них содержится 130-202,3мг на 1 кг сухого вещества. В луке – 100,0 мг, в картофеле -11,3 мг. Молоко бедно цинком: женское содержит 1,3-1,4мг в 1л, козье и коровье – от 2,3 до 3,9 мг в 1л.

При дефиците цинка наблюдается задержка роста, перевозбуждение нервной системы и быстрое утомление. Поражение кожи напоминает пеллагрозный дерматит.

Гистологическое исследование показывает гиперкератинизацию, утолщение эпидермиса, отек кожи, слизистых оболочек рта и пищевода. Недостаточность цинка приводит к бесплодию. В основе цинковой недостаточности лежат изменения углеводного и азотистого обмена, нарушение химизма тканей. Недостаток цинка отражается на продолжительности жизни. Экспериментально доказано, что крысы, получавшие достаточное количество витаминов, но находившиеся на безцинковой диете, погибали.

Общее содержание **меди** в организме человека составляет 100-150 мг. В печени взрослых людей содержится в среднем 35 мг меди на 1 кг сухого веса. Поэтому печень можно рассматривать как "депо" меди в организме. В печени плода содержится в десятки раз больше меди, чем в печени взрослых [7].

В хрусталике глаза медь составляет 0,4 мг на 100 г свежего вещества. В крови – примерно 1 мг/ 1 литр. В эритроцитах медь находится в соединении с белком стромы, а не в гемоглобине. Содержание меди в крови ритмически меняется в течение суток: максимум меди отмечается в полдень, минимум – в полночь.

Увеличение содержания меди в сыворотке крови наблюдается при инфекционных болезнях, при некоторых формах цирроза печени.

У некоторых моллюсков кровь не красная, а бледно-голубая, поскольку ее пигментом является гемоцианин (0,15-0,26% меди).

Медь необходима для процессов гемоглобинообразвания и не может быть заменена никаким другим элементом. Медь способствует переносу железа в костный мозг и превращению его в органически связанную форму. Медь стимулирует созревание ретикулоцитов и превращение их в эритроциты. Медь входит в состав окислительных ферментов, участвуя в тканевом дыхании. Медь также участвует в процессах роста и размножения, участвует в процессах пигментации, так как входит в состав меланина.

Потребность в меди у взрослого человека составляет 2 мг в день (около 0,035 мг/ 1 кг веса). Потребность грудного младенца достигает 0,1 мг/ 1 кг массы тела.

Небольшое содержание меди в молоке (0,12-0,5 мг/литр) недостаточно для грудного ребенка, поэтому важно раннее введение в рацион растительных соков, богатых медью. Всасывание меди происходит в верхних отделах кишечника, отсюда соединения меди поступаю в печень. Основным путем выведения меди является кишечник. С калом выводится в среднем 85% меди. С мочой здоровый человек за сутки выделяет 0,009-0,008мг меди.

При **недостатке меди** в организме наблюдаются задержка роста, анемия, дерматозы, депигментация волос, частичное облысение, потеря аппетита, сильное исхудание, понижение уровня гемоглобина, атрофия сердечной мышцы.

Токсические свойства Zn, Cd, Hg [8]					
	ZnO	CdO	Hg	HgCl ₂	HgR ₂
Температура кипения, ⁰ С	1800(возг)	900(разл)	357	304	
ПДК (8 часов в сутки), $M\Gamma/M^3$	0,5	0,03	0,005	0,1	0,01
Раздражение глаз и носа, мг/м ³		20			
Смертельно за $1 - 3$ часа, мг/м ³	500*	50**	3***	35 мг/кг	****

^{*&}quot;Литейная лихорадка", не смертельна.

Все соли цинка обладают высокой токсичностью для человека, особенно сульфаты и хлориды. Уже 1г $ZnSO_4$ может вызвать тяжелое отравление. Хлориды, сульфаты и окись цинка могут образоваться при хранении пищевых продуктов в оцинкованной посуде. При цинковом отравлении наступает фиброзное перерождение поджелудочной железы.

Цинк задерживает рост и нарушает минерализацию костей. Избыточное содержание в крови цинка ведет к прогрессирующей слабости, понижению сухожильных рефлексов, кровавому поносу, парезу конечностей. При вскрытии отмечается некроз печени и декальцификация головки бедра.

^{**} Смертельная доза для взрослого – от 30 мг растворимой соли кадмия.

^{***} Смертельно при вдыхании в течение 2-3 месяцев

^{****} Поражают центральную нервную систему; эмбриотоксины при хроническом действии в любой концентрации выше ПДК.

Отравление ZnSO₄ дает яркую картину малокровия, задержки роста, бесплодия. Отравление окисью цинка происходит при вдыхании ее паров. Оно проявляется появлением сладковатого вкуса во рту, понижением или полной потерей аппетита, нередко сильной жаждой. Появляется усталость, чувство разбитости, стеснение и давящая боль в груди, сонливость, сухой кашель. Через 4-5 часов эти явления достигают максимального развития. Этот первый период сменяется ощущуением холода с ног, затем резкий озноб на 1-1.5 часа, температура повышается до 37.4° C; затем падает с проливным потом. Больной испытывает ломоту во всем теле, боль в мышцах, головную боль, шум в ушах, сухость во рту и глотке, тошноту, иногда рвоту, Редко – диарея. В крови и моче – значительное увеличение сахара.

Токсические свойства Cu, Ag, Au [9]			
	Cu	Ag	Au
Температура кипения, ⁰ С	2543	2212	2847
ПДК (8 часов в сутки), $M\Gamma/M^3$	0,5	0,01	-
Раздражение глаз и носа, мг/м ³	14	-	-
Смертельно за 1 – 3 часа, мг/кг	30*	>4000	-

^{*}Смертельная доза растворимых солей меди около 2 г

С глубокой древности известно, что медь является сильным ядом. Токсическим действием обладают любые растворимые соединения меди.

Дозы 1-2г медного купороса вызывают тяжелые симптомы отравления со смертельным исходом. 10 мг/сутки меди – является предельно допустимой дозой для человека.

Неорганические соли меди в ничтожной концентрации, проникая в организм, производят гемолиз и агглютинацию эритроцитов. При попадании соединений меди в желудок сразу появляется тошнота, рвота, диарея. Быстро наступает гемолиз крови, выражающийся желтухой и появлением крови в моче.

Поражение почек проявляется белком в моче и быстро развивающимися явлениями уремии. Вдыхание медной пыли или паров соединений меди вызывает заболевание "медную лихорадку", выражающуюся сильным ознобом, высокой температурой - до 39 град. С, затем проливным потом и судорогами в икроножных мышцах.

Дополнение 1 к лекции 14 Комплексные соединения. Лиганды-комплексообразователи

<u>Эксперимент:</u> При добавлении к 0,1 M раствору нитрата серебра 0,1 M раствора хлорида натрия выпадает белый осадок. Этот осадок растворяется в 5 М растворе аммиака, но при добавлении к аммиачному раствору 0,1 М раствора иодида натрия выпадает желтоватый осадок.

 $\Pi P(AgCl) = 1,6*10^{-10} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$

B растворе $[Ag^+] = 1.26*10^{-5}$ моль/л

Константа нестойкости комплекса по равновесию: $[Ag(NH_3)_2]^+ \leftrightarrow Ag^+ + 2NH_3$ `

$$K_{\text{HeCT}} = \{ [Ag^+][NH_3]^2 \} / [[Ag(NH_3)_2]^+] = 6.8*10^{-8}$$

Осадок AgCl будет растворяться, если концентрация ионов серебра в растворе комплекса будет $[Ag^+] < \sqrt{(1,6*10^{-10})} = 1,26*10^{-5}$ моль/л . При $[[Ag(NH_3)_2]^+] = 1$ моль/л

$$X*(2X)^2 = 6.8*10^{-8}$$
;

$$X = 4.1*10^{-3} \text{ r.e. } [Ag^+] = 4.1*10^{-3} > 1.26*10^{-5},$$

т.е. осадок, казалось бы, не должен растворяться

На самом деле у нас 5M аммиака, его доля в выражении для константы нестойкости = (25) и получаем: $X*25=6,8*10^{-8}$; $X=2,7*10^{-9}$ моль/л, т.е.меньше $1,26*10^{-5}$. Осадок растворяется.

При добавлении иодида:

$$\Pi P(AgI) = 1,5*10^{-16}$$
 и из него $[Ag^+] = 1,2*10^{-8}$;

при $[I^-] = 0,1$ получим

$$[Ag^{+}]^{*}0,1=1,5^{*}10^{-16}$$
; тогда $[Ag^{+}]=1,5^{*}10^{-15}$

и осадок AgI выпадает из раствора аммиачного комплекса.

Классификация лигандов комплексов на основе теории валентных связей и МО

Ряд лигандов по способности расщеплять d-уровни центрального иона (спектрохимический ряд лигандов) $[^{10}]$:

$$CO, CN^- > NO_2^- > NH_3 > NSC^- > OH_2 > OH^- > F^- > SCN^- > Cl^- > Br^- > I^-$$
 лиганды сильного поля низкоспиновые комплексы высокоспиновые комплексы

σ-Доноры	NH ₃ , NR ₃ , NSC ⁻
σ-Доноры, слабые π-доноры	F^- , OH^- , H_2O , ROH , R_2O
σ, π-Доноры, слабые π-акцепторы	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , SH ⁻ , SCN ⁻
σ-Доноры, π-акцепторы	CN ⁻ , CO, NO, PR ₃ , NO ₂ ⁻
π-Доноры, π-акцепторы	C_6H_6, C_2H_4

Особенно прочные комплексы дают:

Моноксид углерода CO: :C≡O: Цианид-ион CN $^-$: [:C≡N: $]^-$

Эти лиганды образуют наиболее прочные комплексы, поскольку проявляют и донорные, и акцепторные свойства $[^{11}]$.

Согласно методу МО, электронодонорные свойства СО обусловлены стремлением слабосвязывающей орбитали $3\sigma^{cs}$ понизить энергию путем перекрывания со свободными орбиталями центрального иона-комплексообразователя (обычно это d-орбитали переходного металла).

Более сильно выраженные электроноакцепторные свойства теория MO объясняет тем, что молекула CO может разместить на свободных разрыхляющих $2\pi^*$ орбиталях электронные пары центрального иона. Обычно валентные d-орбитали имеют более высокую энергию, чем разрыхляющие орбитали CO.

В результате легко идут реакции получения нульвалентных комплексов:

$$Ni + 4 CO = Ni(CO)_4$$

$$Fe + 5 CO = Fe(CO)_5$$

Образование аммиачного комплекса меди [12]:

$$Cu(OH)_2 + 4 NH_3 = [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

Дополнение 2 к лекции 14 *Использование серебра* [¹³]

Главными "тремя китами" использования серебра, которые формируют спрос на этот металл, являются промышленность, фотография, ювелирная отрасль. Эти три сектора потребляют около 95% всего предлагаемого на рынке металла. В 2000 году уровень спроса с этой стороны вырос на 46.6 млн унций с 1999 года и составил 920.9 млн унций или 28643 т (1 метрическая тонна =32150.7 тройским унциям).

Спрос со стороны промышленности оставался самым большим (41% от общего или 378 млн унций в 2000 г). Индустриальное использование серебра очень разносторонне. Этот металл используется в электротехнике, электронике, автоиндустрии, медтехнике, во многих областях как катализатор, для производства аккумуляторов, фильтров для очистки воды, при преобразовании солнечной энергии и т.д. Прирост промышленного потребления в 2000 г. произошел во многом благодаря росту использования в электронике и электротехнике, в частности для производства полупроводников, компакт-дисков и мобильных телефонов.

Второе место в спросе на серебро занимает ювелирная отрасль (281.7 млн унций в 2000 г). Рост потребления в этом секторе за прошлый (1999) год составил 3%. Наибольший спрос был со стороны Азии, где использование этого металла для различных бытовых и ювелирных изделий является традиционно широко распространенным (особенно в Индии).

Спрос на серебро в фотографии составляет около четверти мирового спроса. Этот сектор потребления находится под давлением со стороны цифровой техники. Однако дороговизна последней и улучшение качества обычных фотографий при резком снижении скорости проявки пленок и печати, позволяет предположить, что спрос на серебро, по конкурентным причинам, в данной отрасли вряд ли упадет сильно. Но падение уверенности потребителей, плюс катастрофическое (после 11.09.2001) положение в туризме, может привести к снижению производства фотоматериалов.

Общий спрос на серебро для монет и медалей поднялся на 14% до 30.5 млн унций. Это наивысший уровень с 1994 г.

Deutsche Bank сейчас прогнозирует среднегодовую цену на этот период 4.5 доллара за унцию (31,104 г).

Дополнение 3 к лекции 14

Серебро и фотография

Датой рождения фотографии принято считать 7 января 1839 г., когда франц. физик Д.Ф.Араго (1786-1853) сообщил Парижской академии наук об изобретении художником и изобретателем Л.Ж.М.Дагером (1787-1851) первого практически приемлемого способа фотографии, названного изобретателем дагерротипией [14].

Энергичные поиски в направлении повышения светочувствительности и создания сухих фотографических слоев привели к открытию сухих броможелатиновых пластинок англ. врачом Р.Л.Мэддоксом (1816- 1902), опубликовавшим в 1871 г. статью "Эксперимент с желатиновым бромидом" о применении желатина в качестве связующего для бромида серебра. 1880-е гг. стали началом периода развития современной фотографии. Этому в значительной мере способствовало получение фотоматериалов достаточно высокой чувствительности. Действительно, если при

гелиографии выдержка составляла 6 ч. дагерротипии - 30 мин. то с применением бромосеребряной желатиновой эмульсии она уменьшалась до 1/100 с. Важную роль в развитии фотографии на галогеносеребряных светочувствительных слоях сыграло открытие в 1873 г. нем. учёным Г.Фогелем (1834-98) оптической сенсибилизации, т. е. расширения спектральной области чувствительности слоев путём введения в них красителей, поглощающих свет больших длин волн, чем галогениды серебра, которые чувствительны только к голубым, синим и фиолетовым лучам (длина волны до 525 нм). Уже в 1880-х гг. большинство выпускаемых фотоматериалов были ортохроматическими, французы Ж.Клейтон и П.Атту в 1882 г. использовали эозин для получения первых изохроматических пластинок (чувствительных к длинам волн 620-650 нм). В 1906 г. были изготовлены панхроматические пластинки (до 660-730 нм). И, наконец, были получены изопанхроматические фотоматериалы, у которых светочувствительность выравнена для всех длин волн в диапазоне 400-700 нм. Спектральная сенсибилизация позволила не только исправить передачу цветов при фотографировании, но и стала шагом в развитии цветной фотографии. К концу века ломкие и тяжёлые стеклянные пластинки были заменены фотоматериалом на эластичной лёгкой и прозрачной основе, инертной к химикатам.

Изобретатель фотоплёнки американский фотолюбитель Г.В.Гудвин (1822- 1900) в 1887 г. подал заявку на изобретение "Фотографическая плёнка и процесс её производства". Введение фотоплёнки, а затем разработка Дж.Истменом (1854-1933) системы фотографии с использованием данного фотоматериала привели к фундаментальным изменениям в фотопромышленности, сделали фотографию доступной массовому потребителю как технически, так и экономически.

Основные области применения фотоматериалов [15]

В любительской и профессиональной фотографии около 90% всех снимков делается с использованием цветных фотоматериалов — негативных и обращаемых цветных фотопленок и цветных фотобумаг. Для фотопленок характерны высокая чувствительность (до 3000 ASA) и мягкая градация (g=0,5-0,7), позволяющая использовать большой интервал экспозиций.

В медицине сохраняют свое значение рентгенография и флюорография, связанные с использованием рентгеновских фотопленок. В соответствующем медицинском оборудовании рентгеновское изображение преобразуется в видимое с помощью так называемых усиливающих экранов на основе вольфрамата кальция, оксидов лантана и иттрия и других соединений, флюоресцирующих под действием рентгеновского излучения, причем степень превращения рентгеновского излучения в видимое в синей или зеленой области спектра составляет 10-20%. При проведении рентгенографических съемок пленка помещается между усиливающими экранами. Фотоматериалы используются и в таких методах медицинской диагностики, как маммография, компьютерная томография и др.

В репрографии фотоматериалы нашли широкое применение для микрофильмирования. Высокая разрешающая способность пленок для микрофильмирования, обычно составляющая от 300-400 мм⁻¹ до 600 мм⁻¹, позволяет обеспечить информационную емкость 2000-20000 знаков на один квадратный сантиметр для фотопленок и фотопластинок соответственно и существенно уменьшить объем хранимой документации. Обычно применяемое уменьшение при микрофильмировании составляет 1:24, но достигнуто и уменьшение 1:72.

Пленки для технической рентгенографии нашли широкое применение в неразрушающем контроле ответственных узлов и деталей в авиа- и судостроении, в атомном машиностроении, сварных соединений трубопроводов и т.д. Галогениды серебра чувствительны к электронному и рентгеновскому излучению, что является основой рентгеновской фотографии. Благодаря высокой энергии поглощенный квант

рентгеновского излучения способен создать до 100 атомов серебра. Так как степень поглощения g -излучения обычными фотографическими слоями мала, для технической рентгенографии применяют специальные фотоматериалы с увеличенным до 10-20 г/м² содержанием серебра в эмульсионном слое.

Аэрофотосъемка с самолетов, вертолетов и из космоса во все возрастающем масштабе применяется для исследования земных ресурсов, картографии, контроля окружающей среды и в военных целях. Ассортимент аэрофотоматериалов включает десятки типов черно-белых, цветных негативных, обращаемых и спектрозональных пленок с широким диапазоном чувствительности и разрешающей способности.

Фотографические методы с использованием галогенидосеребряных светочувствительных материалов используются и в научных исследованиях, в частности в астрономии, ядерной физике, биологии и т.д.

Библиография к лекции 14

- 1. . Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
- 2. . Популярная библиотека химических элементов 3-е изд., Кн.1 $\,$ М.: "Наука", 1983. 575 с. , с.401
- 3. . Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. М.: Мир, 1993. 256 с.
- 4. . Антипов Е.В., Путилин С.Н. Новое поколение оксидных сверхпроводников В: Современное естествознание: Энциклопедия: В 10 т. М.: Издат. дом МАГИСТР-ПРЕСС, 2000. Т.:. Общая химия 320 с
- 5. . Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов. Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. 2-е изд. М.: Высш. шк., 2000. 560 с., с.288, 295
- 6. . Интернет PharmaMed Naturals 2001: http://www.pharmamed.ru/pharma.phtml?q=32&nc=13&gc=145
- 7. . Интернет PharmaMed Naturals 2001: http://www.pharmamed.ru/tralala.phtml?q=32&nc=13&gc=142
- 8. . Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1977. 608 с.
- 9. . Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. Л.: Химия, 1977. 608 с.
- 10. . Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для химико-технол. вузов. 2-е изд., М.: Высш. школа, 1988. 640 с., глава 2, стр. 484
- 11. Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия. Элементов. Кн. 2, М.: Химия, 2001., стр. 697
- 12. . Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов. Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. 2-е изд. М.: Высш. шк., 2000. 560 с., с.196
- 13. . Финансовый отдел ТФПК Опубликовано : 03-11-2001 Интернет: http://www.offer.com.ua/finance/aview.phtml?a_id=620
- 14. . Зарождение фотографии. Основные материалы и процессы. Интернет: http://www.photographic.ru/doc/history/1_zarogd/index.shtml
- 15. . Интернет: http://phys.kemsu.ru/PhysDep/work%20program/predmet/My%20Webs/ private/osnov obl.htm

¹. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

². Популярная библиотека химических элементов 3-е изд., Кн.1 – М.: "Наука", 1983. – 575 с., с.401

³. Эмсли Дж. Элементы: Пер. с англ. – М.: Мир, 1993. – 256 с.

⁴. Антипов Е.В., Путилин С.Н. Новое поколение оксидных сверхпроводников В: Современное естествознание: Энциклопедия: В 10 т. – М.: Издат. дом МАГИСТР-ПРЕСС, 2000. – Т.:. – Общая химия. – 320 с.

 $^{^{5}}$. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов. Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. - 2-е изд. - М.: Высш. шк., 2000. - 560 с., c.288, 295

⁶. Интернет PharmaMed Naturals 2001: http://www.pharmamed.ru/pharma.phtml?q=32&nc=13&gc=145

^{7.} Интернет PharmaMed Naturals 2001: http://www.pharmamed.ru/tralala.phtml?q=32&nc=13&gc=142

⁸. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.

13. Финансовый отдел ТФПК Опубликовано: 03-11-2001 Интернет:

http://www.offer.com.ua/finance/aview.phtml?a_id=620

http://www.photographic.ru/doc/history/1_zarogd/index.shtml

 $^{^{9}}$. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. 7-е изд. т.3. Неорганические и элементоорганические соединения. – Л.: Химия, 1977. – 608 с.

 $^{^{10}}$. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для химико-технол. вузов. -2-е изд., - М.: Высш. школа, 1988. – 640 с., глава 2, стр. 484

¹¹ Третьяков Ю.Д. и др. Неорганическая химия. Химия. Элементов. Кн. 2, М.: Химия, 2001., стр. 697 ¹². Общая химия. Биофизическая химия.Химия биогенных элементов: Учеб. для вузов. Ю.А.Ершов, В.А.Попков, А.С.Берлянд и др. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 2000. – 560 с., с.196

^{14.} Зарождение фотографии. Основные материалы и процессы. Интернет:

^{15.} Интернет: http://phys.kemsu.ru/PhysDep/work%20program/predmet/My%20Webs/_private/osnov_obl.htm