

Химическое и біологическое дѣйствіе лучистой энергіи.

Проф. П. П. Лазаревъ.

Основные законы фотохиміи.

Еще въ древности были извѣстны такія вещества, которыя испытываютъ химическія превращенія подѣ влияніемъ упавшей на нихъ лучистой энергіи солнца. Пурпуръ, столь цѣнимый древними, какъ краска, былъ какъ разъ продуктомъ фотохимической реакціи. Въ теченіе среднихъ вѣковъ количество тѣлъ, реагирующихъ подѣ влияніемъ свѣта, значительно увеличилось, но только сравнительно въ очень недавнее время, именно въ концѣ семнадцатаго вѣка были сдѣланы попытки подойти къ теоретическому изученію явленій фотохиміи и къ установленію основныхъ законовъ химическаго дѣйствія свѣта.

Пионерами этого изученія были Сенебье ¹⁾ и Гротгусъ ²⁾, давшіе самыя общія представленія о тѣхъ законахъ, которые управляютъ химическими дѣйствіями свѣта.

Гротгусъ былъ первымъ, провозгласившимъ, что только поглощенные лучи могутъ дѣйствовать химически, и любопытно, что объясненіе самаго механизма фотохимическаго процесса у Гротгуса было совершенно оригинальнымъ и отличнымъ отъ господствовавшихъ тогда воззрѣній Румфорда, считавшаго, что дѣйствіе свѣта зависитъ отъ нагрѣванія поглощающаго слоя. Гротгусъ сближалъ дѣйствія свѣта съ явленіемъ электролиза и нѣкоторыя остроумныя соображенія заставляли его признать уже въ то время, что разложеніе вещества подѣ влияніемъ лучистой энергіи должно сопровождаться рядомъ сопутствующихъ явленій электрическаго характера. По отношенію къ цвѣтности луча Гротгусъ сдѣлалъ совершенно правильное заключеніе, что дѣйствовать будетъ на тѣла свѣтъ, дополнительный къ цвѣту тѣла. Количественной связи всѣмъ своимъ соображеніямъ Гротгусъ не далъ и первая попытка въ этомъ отношеніи принадлежитъ Сенебье, который при всѣхъ фізіологическихъ изслѣдованіяхъ предполагалъ, что степень разложенія вещества S всегда зависитъ отъ двухъ факторовъ: яркости свѣта J и времени его дѣйствія t слѣдующимъ образомъ:

$$S = \alpha \cdot J \cdot t \quad (I)$$

гдѣ α постоянная величина; при постоянной степени разложенія S , какъ говорятъ при постоянномъ фотохимическомъ эффектѣ, произведеніе J на t должно быть постояннымъ.

Дальнѣйшій крупный шагъ былъ сдѣланъ работами Дрепера ³⁾ и главнымъ образомъ классическими по точности и изяществу метода изслѣдованіями Бунзена и Роско ⁴⁾, которымъ удалось съ полной достовѣрностью показать, что

¹⁾ J. Senebier, Mémoires physico-chimiques sur l'influence de la lumière solaire pour modifier les êtres des trois règnes de la nature. 3 vol. 1782.—J. Senebier, Experiences sur l'action de la lumière solaire dans la végétation. Genève 1788.

²⁾ Theodor v. Grotthuss, Jahresverhand. der kurländischen Gesellschaft für Literatur und Kunst. I. Bd., p. 119—129. 1819. Перепечатано въ Ostwald's Klassiker, № 152, p. 94.

³⁾ John W. Draper, Philos. Magazin 23, p. 401. 1843.

⁴⁾ R. Bunsen und H. E. Roscoe, Pogg. Ann. 96, p. 376, 100, p. 43, 100, p. 481, 101, p. 235, 108, p. 193 и Ostwald's Klassiker №№ 34 и 38. Pogg. Ann. 117, p. 536. 1862.

фотохимическій эффектъ дѣйствительно всегда пропорціоналенъ произведенію энергіи луча J на время его дѣйствія t . Законъ (I) обычно принято поэтому связывать съ именами Бунзена и Роско. Мы позволимъ его назвать закономъ Сенебье-Бунзена-Роско. Развивая далѣе идеи Гротгуса о поглощеніи лучей, Бунзенъ и Роско дали точное доказательство того факта, что такъ называемые химическіе лучи не являются чѣмъ-то особымъ въ спектрѣ лучистой энергіи, а что всѣ лучи могутъ дѣйствовать химически, будучи поглощены тѣломъ. Далѣе ими было показано, что химически дѣйствующие лучи, какъ и всѣ вообще лучи, могутъ обнаруживать явленія отраженія, преломленія и т. д., которыя свойственны лучамъ видимаго свѣта. Наконецъ, Бунзенъ и Роско попытались установить связь между длиной волны луча и его способностью дѣйствовать химически, но эта сторона фотохиміи, благодаря сложности условій въ ихъ опытахъ, не была ими разрѣшена, и изученіе качественной стороны явленія принадлежитъ Жамену ¹⁾, Эдмонду Беккерелю ²⁾ и Тимирязеву ³⁾, которыми была доказана необходимость поглощенія свѣта для реакціи (Жамень, Беккерель), и увеличеніе эффекта съ энергіей лучей (Тимирязевъ). Резюмируя ихъ изслѣдованія, Ломмель ⁴⁾ слѣдующимъ образомъ характеризуетъ качественную сторону основныхъ законовъ фотохиміи: «Прежде всего ясно»,—пишетъ онъ,—«что только поглощенный лучъ можетъ дѣйствовать химически. Наиболѣе дѣятельные лучи мы должны искать среди тѣхъ, которые легче всего и полнѣе всего поглощаются. Но дѣло касается не только величины поглощенія луча, если судить объ его способности производить извѣстный эффектъ, но и величины живой силы, т. е. механической интенсивности», или, какъ бы сказали теперь, его энергіи.

Дальнѣйшая работа фотохимиковъ дала рядъ доказательствъ этимъ положеніямъ, и послѣ почти 25-лѣтней работы надъ фотохимическимъ процессомъ въ растеніи Тимирязевъ ⁵⁾ въ 1903 году еще разъ выставляетъ слѣдующія 3 положенія, аналогичныя закону Ломмеля, какъ основные законы фотохиміи.

1) Всѣ свѣтовые волны независимо отъ ихъ длины могутъ дѣйствовать химически.

2) Дѣйствуютъ тѣ свѣтовые волны, которыя поглощаются измѣняющимися тѣлами.

3) Химическое дѣйствіе свѣтовыхъ волнъ зависитъ отъ ихъ энергіи.

Въ этихъ трехъ законахъ качественная сторона нашла себѣ полное выраженіе, но никакихъ количественныхъ заключеній изъ нихъ сдѣлать нельзя; нельзя, напримѣръ, сказать, будетъ ли эффектъ при одинаковомъ количествѣ поглощенной энергіи въ красной и синей части спектра тождественнымъ или нѣтъ, есть ли предѣлъ для химическаго дѣйствія лучей и чѣмъ онъ объясняется. Всѣ эти вопросы были подняты впервые Нернстомъ ⁶⁾, который и далъ въ видѣ предположенія въ самомъ общемъ видѣ уравненіе фотохимической реакціи, представляющее собою обобщеніе уравненія Вантъ Гоффа для реакцій, текущихъ въ темнотѣ. При этомъ Нернстъ допускалъ, что при произвольной фотохимической реакціи механизмъ ея совершенно одинаковъ съ механизмомъ реакцій, текущихъ въ темнотѣ и что, слѣдовательно, въ превращеніи на свѣту, ведущемъ къ обра-

¹⁾ J. Jamin, Cours de physique. Optique.

²⁾ Edmond Becquerel, La lumière, ses causes et ses effets. Paris T. II, p. 227. 1868.

³⁾ K. Timiriaseff, Botanische Zeitung. 27, p. 170. 1868.

⁴⁾ E. Lommel, Pogg. Ann. 143, p. 579—581. 1871. — E. Lommel, Pogg. Ann. 145, p. 442. 1872.

⁵⁾ К. Тимирязевъ, Труды отдѣленія физич. наукъ О. Л. Е. А. и Э. Т. 5. вып. 2, стр. 1. 1903.

⁶⁾ См. W. Nernst, Theoretische Chemie, глава о Photochemie.

зованію новыхъ тѣлъ, можетъ участвовать совершенно произвольное количество молекулъ ¹⁾). Установленіе опредѣленной количественной зависимости, выраженной уравненіемъ Нернста, сразу поставило изслѣдованія основного закона фотохиміи на прочную почву и въ связи съ этимъ былъ предпринятъ рядъ въ высшей степени важныхъ въ теоретическомъ отношеніи изысканій, показавшихъ предѣлы приложимости закона.

Прежде всего было обнаружено Боденштейномъ, что основное положеніе Нернста объ одинаковости механизма процесса у свѣтовыхъ реакцій и реакцій, текущихъ въ темнотѣ, не можетъ считаться доказаннымъ. Работы Боденштейна показали напримѣръ, что въ распаденіи іодистаго водорода на свѣту участвуетъ одна молекула—реакція, какъ говорятъ, мономолекулярная, между тѣмъ какъ въ темнотѣ та же реакція при нагрѣваніи требуетъ участія двухъ молекулъ того же газа. Далѣе были указаны любопытные примѣры Тианомъ, наконецъ въ самое послѣднее время (1913 г.) Вавиловымъ, были обнаружены случаи, гдѣ всѣ стадіи превращенія вещества на свѣту и въ темнотѣ совершаются различно, между тѣмъ какъ, по всѣмъ вѣроятіямъ, окончательные продукты реакціи одни и тѣ же. Далѣе чрезвычайно замѣчательнымъ оказался фактъ, что вообще всѣ фотохимическія реакціи требуютъ для своего превращенія одной молекулы свѣточувствительнаго вещества. Критическій разборъ всѣхъ извѣстныхъ случаевъ фотохимическихъ реакцій, сдѣланный Лютеромъ и Гольдбергомъ ²⁾, ясно показалъ, что при достаточномъ разведеніи вещества количество вступающихъ на свѣту въ реакцію молекулъ всегда равняется единицѣ. Если наблюдались случаи отступленія отъ этого правила, то они зависѣли всѣ, какъ это было строго доказано, только отъ вторичныхъ, не учитывавшихся процессовъ. Такимъ образомъ механизмъ всякаго фотохимическаго превращенія таковъ, что въ немъ принимаетъ непосредственное участіе всегда одна молекула реагирующаго свѣточувствительнаго тѣла ³⁾.

Наконецъ къ особенностямъ фотохимическихъ реакцій относятся и ихъ температурные коэффиціенты. Какъ извѣстно, быстрота реакціи съ повышеніемъ температуры увеличивается, относительное увеличеніе скорости реакціи при повышеніи температуры на 10° называютъ температурнымъ коэффиціентомъ реакціи. Этотъ коэффиціентъ у обычныхъ химическихъ реакцій, текущихъ въ темнотѣ, около 2—3, между тѣмъ какъ фотохимическіе процессы имѣютъ коэффиціентъ около 1,2 или даже 1,1, какъ это обнаружилъ Швецовъ. Такъ какъ при очень высокихъ температурахъ коэффиціентъ дѣлается малымъ, то фотохимическія реакціи напоминаютъ собою тѣ реакціи, которыя текутъ при этихъ условіяхъ.

Къ важнымъ работамъ, поясняющимъ механизмъ фотохимическаго превращенія, относятся капитальныя изслѣдованія Лютера и Вейгерта надъ переходомъ на свѣту раствора антрацена въ діантраценъ ⁴⁾. Ихъ изслѣдованія показали, что

¹⁾ Математически положеніе Нернста выражается такъ: если назвать скорость реакціи (т. е. приростъ за единицу времени образующагося при реакціи вещества), черезъ v , черезъ C_1 , C_2 и $C_3...$ концентрации тѣлъ, входящихъ въ реакцію, то при чистой фотохимической реакціи, не сопровождающейся вторичными процессами, уравненіе реакціи напишется такъ:

$$v = kJ C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots \quad (II),$$

гдѣ k постоянная поглощенія вещества, J яркость свѣта, а n_1 , $n_2...$ числа молекулъ, участвующихъ въ реакціи.

²⁾ R. Luther u. E. Goldberg, Zeitschr. für physik. Chemie 56, p. 43. 1906.

³⁾ Математически это можно выразить, полагая въ уравненіи (II) $n_1 = 1$ и тогда имѣемъ

$$v = kJ C_1 C_2^{n_2} \dots \quad (III)$$

здѣсь C_1 свѣточувствительная компонента реакціи.

⁴⁾ R. Luther u. Fr. Weigert, Berl. Ber., p. 828. 1904. Zeitschr. für physik. Chemie 53, p. 385. 1905. 5, p. 384. 1905.