

Многу благодарю
Вашъ Милостивъ
Милостивъ
Вашъ Милостивъ и др.

Краткій очеркъ современнаго состоянія фотохиміи ¹⁾.

И. С. Плотникова.

Введеніе.

Мм. Гг. Трудная задача предстоить мнѣ сегодня въ то короткое время, которымъ я располагаю, изложить вамъ вкратцѣ самый обширный отдѣлъ физической химіи—именно фотохимию. Задача эта затрудняется еще болѣе тѣмъ, что въ нашемъ распоряженіи находится не какая-нибудь стройная теорія или хорошо обработанный опытный матеріалъ, а огромное количество всевозможныхъ опытовъ и наблюдений, разбросанныхъ въ полнѣйшемъ безпорядкѣ на протяжении множества лѣтъ. Какъ наука фотохимія еще очень молода, она находится теперь въ переходномъ состояніи—именно изъ стадіи классификаціи она переходитъ въ стадію систематическаго изслѣдованія. Интересъ къ ней въ ученомъ мірѣ растетъ съ каждымъ днемъ и всѣ болѣе и болѣе проникаются сознаніемъ, какъ необходимости ея изученія, такъ и глубины скрытыхъ въ ней проблемъ. Для болѣе удобнаго обзора всѣхъ разнохарактерныхъ и разнообразныхъ явленій, относящихся къ области фотохиміи, мы разобьемъ ее на отдѣлы болѣе однородныхъ явленій, познакомимся съ ними подробнѣе и затѣмъ постараемся резюмировать добытые нами результаты, ибо цѣль предстоящаго доклада заключается не только въ томъ, чтобы набросить ясный и простой эскизъ всего этого огромнаго фактическаго матеріала, но также и указать на тѣ обширные горизонты и перспективы, которые открываются при изученіи этой науки. И такъ приступимъ.

Фотохимию можно раздѣлить на слѣдующіе 3 большихъ, рѣзко другъ отъ друга отличающихся отдѣла: на фотохимическую статику, фотолюминисценцію и фотохимическую динамику. Къ 1-му относятся всѣ явленія, въ которыхъ свѣтъ связанъ съ химическимъ строеніемъ тѣлъ; ко 2-му, у кото-

¹⁾ Докладъ, читанный на первомъ Менделѣевскомъ съѣздѣ въ С.-Петербургѣ на соединенномъ вечернемъ засѣданіи 21-го декабря 1907 года.

рых химическія или физикохимическія измѣненія сопровождаются свѣтовымъ эффектомъ, и къ 3-му—фотохимическія реакціи (обратимыя и фотокаталитическія).

1) Фотохимическая статика.

Статика является въ данное время наилучше изслѣдованнымъ отдѣломъ фотохиміи. Произошло это потому, что она тѣсно примыкаетъ къ физикѣ и всѣ относящіяся къ статикѣ явленія—рефракція, дисперсія, вращеніе плоскости поляризаціи, спектры излученія и поглощенія были уже давно предметомъ строгаго научнаго изслѣдованія физиковъ.

Въ послѣднее время, когда начали больше вниманія удѣлять химической сторонѣ этого вопроса и была раскрыта тѣсная связь этихъ явленій съ химическимъ строеніемъ тѣлъ, этотъ отдѣлъ пріобрѣлъ другой интересъ и значеніе.

Спектрохимія.

Спектры излученія.

Изъ ежедневнаго опыта мы знаемъ, что твердыя тѣла, нагрѣтыя до высокой температуры, испускаютъ свѣтъ. Приблизительно около 400° нашъ глазъ улавливаетъ первые слабые признаки свѣта и при дальнѣйшемъ повышеніи температуры яркость свѣченія тѣла все увеличивается и можетъ дойти до ослѣпительнаго свѣта электрической дуги или солнца. Яркость свѣта для черныхъ тѣлъ измѣняется по закону Stephan'a и Boltzmann'a пропорціонально 4-й степени температуры (абсолютной).

$$\text{т. е. } J = m (T_1^4 - T_0^4),$$

гдѣ m означаетъ универсальную константу, T_1 абсол. темп. излучающаго источника, T_0 абсол. темп. погл. источника. Спектръ накаливаемыхъ твердыхъ или жидкихъ тѣлъ сплошной. Для каждой температуры существуетъ свое распредѣленіе яркости по длинѣ волны и это распредѣленіе мѣняется съ температурой. Кривая яркости имѣетъ максимумъ, и Wien нашелъ, что длина волны наивысшей яркости мѣняется обратно пропорціонально абсол. температурѣ источника, т. е. $\lambda \cdot T = \text{const.}$, а соотвѣтствующая этой длинѣ волны яркость прямо пропорціональна пятой степени абсол. темп., т. е. $J_{\lambda} = \text{const. } T^5$. Для распредѣленія яркости по длинѣ волны Planck далъ слѣдующую формулу:

$$J_{\lambda} = \frac{a \lambda^{-5}}{e^{\frac{b}{\lambda T}} - 1}$$

J —яркость свѣта для длины волны λ ; a , b ,—двѣ константы, e —основаніе натуральныхъ логар. Эта формула хорошо оправдывается на опытѣ. Зная всѣ вышеприведенные законы температурнаго излученія, мы можемъ какъ по яркости, такъ и по распредѣленію ея судить о температурѣ источника. Въ то время какъ накаливаемые жидкія и твердыя тѣла испускаютъ спектръ сплошной, не дающій намъ ничего характернаго по отношенію хи-

мической природы ихъ, раскаленные пары и газы испускаютъ спектры прерывные, которые бываютъ двухъ родовъ—линейные и полосатые; внѣшній видъ и строеніе этихъ спектровъ опредѣляется химической природой тѣлъ ихъ испускающихъ. Видъ спектровъ зависитъ отъ температуры, давленія и многихъ другихъ условій опыта. При увеличеніи давленія линіи и полосы расширяются и при очень сильныхъ давленіяхъ спектръ превращается въ сплошной. Смотря по способу полученія спектра (вольтовой дугой, сильной электрической искрой или пламенемъ) могутъ получаться два совершенно различныхъ спектра для одного и того же элемента. Но въ общемъ видъ спектровъ довольно постояненъ и можетъ служить хорошей характеристикой элементовъ и соединений. На основаніи многихъ опытныхъ данныхъ можно съ большою вѣроятностью утверждать, что спектры пламени и вольтовой дуги суть результатъ температурнаго излученія, а не другой какой-нибудь люминисценціи и къ нимъ примѣнимы всѣ вышеприведенные законы Stephan'a, Boltzmann'a, Wien'a и Planck'a. Они подчиняются также и закону Kirchhoff'a, который гласитъ, что тѣло испускаетъ тѣ лучи, которые оно поглощаетъ и что отношеніе способности излученія E къ способности поглощенія A для данной температуры есть величина постоянная, для всѣхъ тѣлъ одинаковая, и это отношеніе равно e —способности излученія абсолютно чернаго тѣла для той же температуры, т. е.

$$\frac{E}{A} = \frac{E_1}{A_1} = \frac{E_2}{A_2} = \frac{e}{1} = e.$$

Этимъ закономъ объясняется явленіе фраунгоферовыхъ линій и обратимость спектровъ. Какъ было уже выше сказано, видъ прерывныхъ спектровъ тѣсно связанъ съ химической природой тѣлъ и потому они имѣютъ большое значеніе для фотохиміи. Разсмотримъ сначала линейные спектры. По своему внѣшнему виду эти спектры представляютъ изъ себя цѣлый рядъ свѣтлыхъ узкихъ полосъ, различныхъ цвѣтовъ и яркости, и расположенныхъ безъ всякаго видимаго порядка. Число этихъ линій колеблется сильно отъ элемента къ элементу и можетъ доходить до 5000 (желѣзо). Не смотря на кажущуюся хаотичность въ ихъ расположеніи, въ послѣднее время удалось напасть на закономерность ихъ построенія. Первый шагъ въ этомъ направленіи былъ сдѣланъ Balmer'омъ, наибольшая же заслуга въ изысканіи закономерностей въ построеніи спектровъ, безъ сомнѣнія, принадлежитъ Kayser'у и Runge. Эти ученые нашли, что каждый спектръ можно разбить на цѣлый рядъ серій изъ линій, причемъ каждую серію можно построить по слѣдующей формулѣ:

$$n = \frac{1}{\lambda} = A - Bm^{-2} - Cm^{-4},$$

т. е. подставляя на мѣсто m рядъ чиселъ 2, 3, 4..., мы получимъ для каждой линіи ея число колебаній n (λ —длина волны), A , B , C суть константы, характерныя для каждой серіи. Эта формула приложима для большинства до сихъ поръ изслѣдованныхъ спектровъ элементовъ. Только въ рѣдкихъ случаяхъ она оказывается непримѣнимой и замѣняется формулой Rydberg'a:

$$n = \frac{1}{\lambda} = A - Bm^{-2} - Cm^{-3}.$$