

Современные успѣхи и ближайшія задачи фотохиміи.

И. Лазарева.

Die modernen Fortschritte und Aufgaben der Photochemie

von P. Lasareff.

Еще сравнительно очень недавно фотохимія, вырастающая теперь въ обширную и важную область физической химіи, носила чисто служебный техническій характеръ. Общія законы, руководящія изслѣдованіемъ, почти совершенно отсутствовали; масса мелкихъ, часто противорѣчивыхъ фактовъ, загромаждала и безъ того сложную область ученія о химическихъ дѣйствіяхъ свѣта и по сравненію съ стройно развивающейся термохиміей и электрохиміей, фотохимія естественно все болѣе отступала на задній планъ и только въ теченіе послѣднихъ двухъ десятилѣтій она начинаетъ постепенно приобрѣтать подобающее ей положеніе.

Между тѣмъ помимо чисто химическаго значенія, какъ средства создавать новыя комбинаціи тѣлъ, дѣйствія свѣта представляются очень интересными и важными въ чисто научномъ отношеніи. Связь процессовъ химическаго и сопутствующаго ему фотоэлектрическаго, явленія флуоресценціи и фосфоресценціи, которыя близко родственны обычной фото-химической реакціи, — наконецъ важныя практическія приложенія въ сосѣднихъ областяхъ знанія, въ области фізіологіи (усвоеніе углерода и процессъ зрѣнія) — все это заставляетъ теперь считать фотохимію наукой ближайшаго будущаго и полагать, что число изслѣдователей, уже и теперь значительное, будетъ расти. Въ настоящемъ краткомъ очеркѣ я постараюсь дать представленіе о тѣхъ успѣхахъ, которыя сдѣлала фотохимія и о тѣхъ перспективахъ, которыя открываются передъ будущимъ изслѣдователемъ. Ученіе о химическомъ дѣйствіи свѣта можетъ быть рассматриваемо съ двухъ точекъ зрѣнія: съ чисто химической, каковая болѣе всего и культивировалась въ предыдущее время, и съ физической какъ связанное съ превращеніемъ энергіи, которая поглощается реагирующимъ веществомъ. Мы остановимся почти исключительно на этой послѣдней точкѣ зрѣнія,

которая не только открываетъ широкія перспективы для молекулярной динамики, но и даетъ наиболѣе важныя указанія въ сосѣднихъ областяхъ знанія.

Первый, кто обратилъ вниманіе на соотношенія между дѣйствіемъ свѣта и физическими свойствами вещества, былъ Гротгусъ, который провозгласилъ, что только поглощенный свѣтъ можетъ дѣйствовать химически. Любопытно далѣе, что въ противоположность Румфорду, который считалъ, что дѣйствіе свѣта зависитъ отъ нагрѣванія поглощающаго слоя, Гротгусъ сближалъ химическія дѣйствія съ электролизомъ и рядъ въ высшей степени остроумныхъ соображеній заставлялъ его уже въ то время признать возможнымъ, что разложеніе вещества подъ вліяніемъ лучистой энергіи будетъ создавать и рядъ электрическихъ явленій вторичнаго характера. Количественной формулировки закона химическаго дѣйствія свѣта Гротгусъ однако не далъ и заслуга въ этомъ отношеніи принадлежитъ Сенебье, который въ одной работѣ, появившейся въ концѣ семисотыхъ годовъ и посвященной воздѣйствію свѣта на растительные и животные организмы, указываетъ, что дѣйствіе свѣта должно быть тѣмъ болѣе, чѣмъ яркость значительнѣе, и далѣе тѣмъ больше, чѣмъ больше время инсоляціи. Свои соображенія Сенебье выражаетъ въ видѣ слѣдующей формулы. Если мы означимъ степень разложенія вещества черезъ C , то эта величина будетъ пропорціональна произведенію яркости свѣта I на время его дѣйствія t , т. е.

$$C = \alpha I \cdot t,$$

гдѣ α постоянная. Законъ этотъ не былъ экспериментально провѣренъ Сенебье, и всѣ послѣдующіе изслѣдователи весьма мало считались съ глубокими и важными его работами и только Бунзенъ и Роско, предпринявшіе рядъ систематическихъ работъ надъ дѣйствіями свѣта, снова поставили вопросъ о связи между энергіей I , временемъ воздѣйствія t и фото-химическимъ эффектомъ. Какъ показали классическія изслѣдованія названныхъ ученыхъ, основной законъ фотохиміи совпадалъ съ тѣмъ, что было безъ экспериментальныхъ доказательствъ допущено Сенебье. Одновременно съ этимъ Бунзенъ и Роско пытались установить и роль лучей различной длины волны, но реакціи, изученныя ими (главнымъ образомъ реакція соединенія H и Cl), была весьма мало для этого пригодна, и только К. Тимирязеву удалось въ этомъ отношеніи найти первыя качественныя закономерности. Свои многолѣтнія работы надъ фотохимическимъ разложеніемъ CO_2 въ растеніяхъ К. Тимирязевъ резюмируетъ въ видѣ слѣдующихъ трехъ законовъ:

1) Всѣ свѣтовые волны, независимо отъ ихъ длины, могутъ оказывать химическое дѣйствіе. Это заключеніе Тимирязевъ выводитъ

изъ опытовъ съ фотографированіемъ инфракрасныхъ лучей Абнея; въ настоящее время оно можетъ быть распространено какъ на область инфракраснаго, такъ и на ультрафіолетовый спектръ.

II) Дѣйствуютъ тѣ свѣтовые волны, которыя поглощаются измѣняющимися тѣлами. Этотъ законъ былъ провозглашенъ, какъ мы видѣли выше впервые Гротгусомъ, и Тимирязевъ распространяетъ его не только на случай первичной фотохимической реакціи, но и на случай сенсibiliзаціи.

III) Химическое дѣйствіе волнъ зависитъ отъ ихъ энергіи. Этотъ законъ Тимирязевъ выводитъ изъ своихъ изслѣдованій съ хлорофиломъ, причемъ въ виду сложности процесса формулировка закона не могла быть дана въ количественной формѣ.

Первыя попытки подойти къ законамъ фотохиміи съ количественной стороны, съ точки зрѣнія химической динамики, принадлежатъ Нернсту, который допускаетъ, что свѣтъ, падая на тѣла и, поглощаясь ими благодаря явленіямъ резонанса въ системѣ электроновъ, приводитъ вещество въ состояніе, при которомъ оно дѣлается способнымъ соединяться съ другими тѣлами. Далѣе, обобщая уравненіе химической динамики Вантъ-Гоффа на случай явленій фотохимическихъ, Нернстъ выводитъ основное уравненіе химической кинетики для реакцій на свѣту, причемъ связываетъ между собою скорость превращенія вещества, силу воздѣйствующаго свѣта и концентраціи тѣхъ веществъ, которыя входятъ въ реакцію. Основнымъ предположеніемъ Нернста при выводѣ этого закона было допущеніе, что реакція, текущая въ темнотѣ, и реакція свѣтовая по своему механизму являются тождественными, и это обстоятельство позволило ему перенести выводы Вантъ-Гоффа въ область фотохиміи. Но какъ разъ Боденштейнъ въ 1897 году первый показалъ, что такого тождества нѣтъ и рядъ послѣдующихъ работъ подтвердили его заключенія. Бросалось въ глаза уже съ перваго раза, что въ то время какъ въ темновыхъ реакціяхъ количество молекулъ, вступающихъ въ реакцію, можетъ быть совершенно произвольно, въ реакціяхъ на свѣту *всегда*, только одна молекула активнаго тѣла принимаетъ участіе въ реакціи. Эта особенность была обнаружена главнымъ образомъ изслѣдованіями Лютера и Гольдберга, и рядъ кажущихся отступленій отъ этого правила, какъ показали Лютеръ и Гольдбергъ, объясняются вторичными процессами.

Дальнѣйшій крупный шагъ впередъ изученіе фото-химическихъ законовъ сдѣлало въ замѣчательныхъ работахъ Лютера и Вейгерта надъ обратимымъ превращеніемъ антрацена въ діантраценъ. Здѣсь впервые, опираясь на мысль, высказанную Вантъ-Гоффомъ, Лютеръ и Вейгертъ показали, что реакція идетъ почти пропорціонально поглощенной энергіи и слѣдовательно она сложно зависитъ отъ концен-