

**И.С. Плотников**

# **Кинетика фотохимических реакций**

**Москва  
«Книга по Требованию»**

УДК 54  
ББК 24  
И11

И11 **И.С. Плотников**  
Кинетика фотохимических реакций / И.С. Плотников – М.: Книга по Требо-  
ванию, 2023. – 97 с.

**ISBN 978-5-458-58448-7**

**ISBN 978-5-458-58448-7**

© Издание на русском языке, оформление  
«YOYO Media», 2023

© Издание на русском языке, оцифровка,  
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

[www.samizday.ru/reprint](http://www.samizday.ru/reprint)



## ОГЛАВЛЕНИЕ.

---

|                                                      | <i>Стр.</i> |
|------------------------------------------------------|-------------|
| ВВЕДЕНИЕ . . . . .                                   | 7           |
| ГЛАВА I . . . . .                                    | 9           |
| <b>Общая часть.</b>                                  |             |
| а) Реакции фотокаталитическія . . . . .              | 9           |
| б) Фотохимическій переносный катализъ . . . . .      | 11          |
| с) Ложнообратимыя фотохимическія реакціи . . . . .   | 12          |
| ГЛАВА II . . . . .                                   | 14          |
| <b>Опыты въ темнотѣ.</b>                             |             |
| а) Постановка опытовъ . . . . .                      | 14          |
| б) Предварительные опыты . . . . .                   | 16          |
| с) Вліяніе $KJ$ на скорость реакціи . . . . .        | 17          |
| д) Вліяніе $HCl$ на скорость реакціи . . . . .       | 19          |
| е) Опредѣленіе температурнаго коэффиціента . . . . . | 21          |
| ф) Катализаторы . . . . .                            | 21          |
| ГЛАВА III . . . . .                                  | 23          |
| <b>Опыты на свѣту.</b>                               |             |
| а) Постановка опытовъ . . . . .                      | 23          |
| б) Предварительные опыты . . . . .                   | 27          |
| с) Опредѣленіе абсорбирующей компоненты . . . . .    | 30          |
| д) Опредѣленіе активныхъ лучей . . . . .             | 33          |
| е) Вліяніе силы свѣта на скорость реакціи . . . . .  | 36          |
| ф) Вліяніе $KJ$ на " " . . . . .                     | 41          |
| г) Вліяніе $HCl$ на " " . . . . .                    | 43          |
| h) Опредѣленіе температурнаго коэффиціента . . . . . | 46          |
| к) Вліяніе катализаторовъ . . . . .                  | 48          |

|                                                                                          |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| ГЛАВА IV . . . . .                                                                       | Стр.<br>50 |
| <b>Къ вопросу объ измѣненіи порядка реакціи на свѣту.</b>                                |            |
| а) Опыты въ темнотѣ . . . . .                                                            | 50         |
| б) Опыты на свѣту . . . . .                                                              | 53         |
| с) Вліяніе катализатора на порядокъ реакціи и на ея температурный коэффициентъ . . . . . | 56         |
| ГЛАВА V . . . . .                                                                        | 60         |
| <b>Объ аддитивности свойствъ фотокаталитическихъ реакцій.</b>                            |            |
| а) Темновая реакція . . . . .                                                            | 61         |
| б) Свѣтовая реакція . . . . .                                                            | 62         |
| ГЛАВА VI . . . . .                                                                       | 66         |
| <b>Фотохимическій переносный катализъ.</b>                                               |            |
| а) Теоретическая часть . . . . .                                                         | 66         |
| б) Экспериментальная часть . . . . .                                                     | 68         |
| ГЛАВА VII . . . . .                                                                      | 75         |
| <b>О ложномъ фотохимическомъ равновѣсіи.</b>                                             |            |
| а) Теоретическая часть . . . . .                                                         | 75         |
| б) Описаніе аппарата . . . . .                                                           | 77         |
| с) Постановка опытовъ . . . . .                                                          | 79         |
| д) Опыты съ постоянной концентраціей кислорода . . . . .                                 | 85         |
| ГЛАВА VIII . . . . .                                                                     | 93         |
| <b>Краткій перечень главныхъ результатовъ.</b>                                           |            |

## В В Е Д Е Н И Е.

---

Исторія возникновенія этой работы слѣдующая: Luther и я, желая подыскать какую-нибудь реакцію, удобную для изученія ложныхъ фотохимическихъ равновѣсій, остановились на реакціи окисленія фосфористой кислоты кислородомъ въ присутствіи  $HJ$ , какъ катализатора. Механизмъ промежуточной реакціи  $H_3PO_3 + J$  былъ уже извѣстенъ изъ данныхъ Federlin'a; оставалось только изслѣдовать свѣтовую реакцію  $HJ + O$ . Первые же опыты показали мнѣ, что эта фотокаталитическая реакція имѣетъ много преимуществъ въ смыслѣ удобствъ изслѣдованія и потому я рѣшилъ ее подвергнуть отдѣльно отъ первоначальной темы систематическому и послѣдовательному изученію, выработавъ предварительно методику и экспериментальную технику. Чѣмъ больше я эту реакцію изучалъ, тѣмъ она становилась все интереснѣй, выступали все новые вопросы, требовавшіе своего разрѣшенія и которые я шагъ за шагомъ старался разслѣдовать. Результаты этого самостоятельнаго изслѣдованія помѣщены въ главахъ I, II, III, IV и V. Параллельно съ моими изслѣдованіями я съ Luther'омъ изучалъ переносный свѣтовой катализъ и ложнообратимыя реакціи. Такъ какъ оба эти вопроса тѣсно связаны съ основной моей работой (ибо они суть только особыя видоизмѣненія фотокаталитическихъ реакцій), то я и ихъ также помѣстилъ сюда (главы VI и VII). Начата эта работа въ 1906 г. въ физико-химическомъ институтѣ Лейпцигскаго университета, а закончена въ 1908 г. въ химической лабораторіи Московскаго университета.

Пользуюсь случаемъ высказать мою сердечную и глубокую благодарность моему бывшему учителю и наставнику проф. W. Ostwald'у,

и профѣ Luther'у и Bodenstein'у за ихъ внимательное отношеніе къ моимъ работамъ и за тѣ многочисленные полезные совѣты, которыми я пользовался во все время моего 7-лѣтняго пребыванія въ Лейпцигѣ, а также и глубокоуважаемому Николаю Димитріевичу Зелинскому за его любезное гостепріимство, благодаря которому я имѣю возможность продолжать мои фотохимическія изслѣдованія и въ Москвѣ.



## ГЛАВА I.

### Общая часть.

#### а) Реакции фотокаталитическія.

Всѣ фотохимическія реакціи можно разбить на два большихъ отдѣла, на реакціи обратимыя и на реакціи фотокаталитическія. Къ первому роду относятся всѣ тѣ реакціи, въ которыхъ свѣтъ, или передвигая уже существующее темновое равновѣсіе, или устанавливая новое, производитъ работу и даетъ намъ возможность накоплять свѣтовую энергію. При прекращеніи дѣйствія свѣта въ такихъ дѣйствительно обратимыхъ реакціяхъ все должно возвратиться точно въ свое первоначальное состояніе. Ко второму роду относятся реакціи необратимыя, т.-е. такія, въ которыхъ свѣтъ не производитъ работы, а только ускоряетъ процессъ, идущій въ одномъ направленіи, т.-е. какъ бы дѣйствуетъ каталитически. Но этотъ катализъ существеннымъ образомъ отличается отъ обыкновеннаго катализа въ темновыхъ реакціяхъ, ибо по закону Grotthus-Draper'a фотохимически могутъ дѣйствовать только лучи поглощаемые, а отсюда слѣдуетъ, что на ускореніе свѣтовыхъ реакцій постоянно тратится энергія и при томъ невосвратно. Последнее обстоятельство заставляетъ уже напередъ ожидать отъ свѣтовыхъ реакцій свойствъ, отличныхъ отъ намъ извѣстныхъ темновыхъ, что и подтверждается всѣми до сихъ поръ извѣстными опытными данными. Реакцій фотокаталитическихъ извѣстно безчисленное множество; чтобы убѣдиться въ этомъ достаточно просмотрѣть *Handbuch der Photochemie* Eder'a, но хорошо изученныхъ и въ особенности систематически и послѣдовательно почти что совер-

шенно нѣтъ. Это объясняется многими причинами; во-первыхъ, эта область еще совершенно незнакома и потому отсутствуютъ вполне ясно и опредѣленно поставленныя задачи и цѣли изслѣдованія, во-вторыхъ совершенно не выработана ни методика, ни экспериментальная техника, а самая главная причина лежитъ въ томъ, что на фотохимию обращали до сихъ поръ еще очень мало вниманія и интересъ къ ней только въ самое послѣднее время начинаетъ подниматься. Приступая три года тому назадъ къ изученію фотохиміи, я поставилъ себѣ цѣлью какую-нибудь реакцію изслѣдовать систематически и послѣдовательно и выработать, насколько это будетъ возможно, и технику опытовъ.

По указаннымъ выше причинамъ я взялъ для этой цѣли реакцію окисленія *HJ* кислородомъ. Эта реакція имѣетъ за собой уже большую исторію <sup>1)</sup>. Loew первый наблюдалъ выдѣленіе іода на свѣту въ 1869 г.; Battandier, Downes и Blunt указали на то, что это выдѣленіе іода происходитъ только въ присутствіи кислорода; Leeds и Hemptinne изучали подробно дѣйствіе различныхъ лучей (при помощи цвѣтныхъ стеколъ) вліяніе концентрацій и т. д.; Hartley, Pinnow, Straub, Gomberg изучали вліяніе различныхъ примѣсей. Каждый изъ вышеупомянутыхъ изслѣдователей считалъ непремѣннымъ своимъ долгомъ подчеркнуть особенно то обстоятельство, что безъ кислорода эта реакція не идетъ; но несмотря на это никто изъ нихъ не постарался работать съ опредѣленными концентраціями его; также никто изъ нихъ не изслѣдовалъ эту реакцію въ темнотѣ и на постоянство температуры и концентраціи кислорода не обращалось никакого вниманія; такъ что всѣ результаты, добытые этими изслѣдователями имѣютъ цѣну, не болѣе какъ грубыхъ ориентировочныхъ опытовъ качественного характера и въ сущности, я приступалъ къ изслѣдованію совершенно новой неизвѣстной мнѣ реакціи.

---

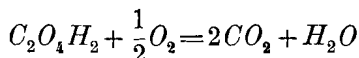
1) Loew, Fortschritte der Phys. 1869, 413.—Battandier, Zeitschr. f. anal. Chem. 1877, 14; Downes und Blunt, Chem. Centralbl. 1880, 6.—Leeds, Jahresb. d. Chem. 1879, 182; 1880, 195, 235; Phot. News 228; Phil. Mag. (5) 10, 89 (1880); Chem. News 42, 147, 280; Beib. Ann. Phys. 1880, 730; Pharm. Trans. (3) 9, 1017.—A. de Hemptinne, Zeit. f. Ph. Ch. 26, 728 (1898).—Hartley, Proc. Chem. Soc. 1892, 188. Pinnow, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2528 (1901); Journ. f. prakt. Chem. 63, 239, 1901.—Straub, Arch. f. exp. path. Pharm. 1904, 873.—Gomberg, Ber. d. d. ch. Ges. 35, 133 (1902).

б) Фотохимическій переносный катализъ.

Возьмемъ какую-нибудь чрезвычайно медленно протекающую реакцію, напр., реакцію  $\frac{1}{2}O_2 + H_3PO_3$ , которая, практически можно сказать, имѣть скорость равную нулю, и притомъ совершенно не свѣточувствительна. Подбавимъ къ ней катализатора, который бы разбивалъ её на двѣ промежуточные реакціи и при томъ такъ, чтобы одна изъ нихъ была сильно свѣточувствительная фотокаталитическая реакція, а другая чисто темновая, но съ довольно большою скоростью.

Такимъ катализаторомъ для этой реакціи можетъ служить  $HJ$ , ибо реакція  $\frac{1}{2}O + HJ = J + \frac{1}{2}H_2O$  есть реакція фотокаталитическая, реакція  $J + \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{2}H_3PO_3 = \frac{1}{2}H_3PO_4 + HJ$  есть реакція чисто темновая. Такъ что прибавленіемъ къ реакціи  $\frac{1}{2}O_2 + H_3PO_3$  іодистаго водорода, мы только ускоряемъ окисленіе фосфористой кислоты и это ускореніе зависитъ отъ силы свѣта, ускоряющаго реакцію окисленія  $HJ$ ; такъ что въ данномъ случаѣ  $HJ$  играетъ роль переноснаго фотохимическаго катализатора. Кинетика обѣихъ промежуточныхъ реакцій извѣстна и потому можно было вывести теоретически ходъ этой комбинированной реакціи и провѣрить его на опытѣ. Какъ теорія, такъ и экспериментальная провѣрка ея описаны въ главѣ VI.

Область переноснаго катализа чрезвычайно обширна и можно было подыскать сколько угодно примѣровъ. Здѣсь я приведу только нѣсколько наиболѣе извѣстныхъ реакцій; напр., сюда относится цѣлый классъ органическихъ реакцій въ присутствіи іода, хлора, брома, и свѣта; или, напр., реакція окисленія



которая какъ въ темнотѣ, такъ и на свѣту протекаетъ чрезвычайно медленно; въ присутствіи же желѣза и при освѣщеніи очень быстро.

Это происходитъ потому, что окисленіе  $Fe(C_2O_4)$  посредствомъ кислорода въ соль окиси протекаетъ довольно быстро, также и

раскисление  $Fe_2(C_2O_4)_3$  подъ вліяніемъ свѣта. Въ этомъ случаѣ  $Fe$  играетъ такую же роль, какъ  $HJ$  въ реакціи окисленія фосфористой кислоты, т.-е. переноснаго фотохимическаго катализатора.

### с) Ложнообратимыя фотохимическія реакціи.

Измѣнимъ вышеприведенный опытъ окисленія фосфористой кислоты слѣдующимъ образомъ: возьмемъ  $HJ$  и  $H_3PO_3$  въ большомъ избыткѣ въ сравненіи съ кислородомъ, концентрацію котораго будемъ держать постоянною. Тогда получится слѣдующее: подъ дѣйствіемъ свѣта образованіе іода при окисленіи  $HJ$  будетъ происходить линейно, т.-е. прямо пропорціонально времени; въ то же время будетъ происходить поглощеніе іода со скоростью пропорціональной концентрации фосфористой кислоты; наступитъ моментъ, когда скорости обѣихъ реакцій сдѣлаются равными и тогда концентрація іода не будетъ мѣняться и мы получимъ какъ бы нѣкоторое стаціонарное равновѣсіе; стаціонарное потому, что оно можетъ существовать только пока дѣйствуетъ свѣтъ. Это равновѣсіе есть нѣкоторая, намъ неизвѣстная, функція силы свѣта, температуры, концентрации, катализаторовъ. При прекращеніи освѣщенія растворъ опять обезцвѣчивается и при новомъ освѣщеніи устанавливается опять то же равновѣсіе, т.-е. мы какъ бы имѣемъ всѣ признаки стаціонарныхъ обратимыхъ равновѣсій <sup>1)</sup>. Но это сходство чисто внѣшнее, ибо при обратимыхъ равновѣсіяхъ сколько бы разъ мы не освѣщали и не затемняли, система всегда возвращается точно въ свое первоначальное состояніе и посредствомъ ихъ мы можемъ накапливать свѣтовую энергію.

Въ нашемъ же случаѣ свѣтъ никакой работы не производитъ, такъ-какъ основная реакція окисленія фосфористой кислоты въ фосфорную идетъ все время въ одномъ направленіи, и свѣтъ ускоряетъ только эту реакцію такъ же, какъ и въ предыдущемъ случаѣ переноснаго катализа. Разница только та, что при данной постановкѣ опыта это окисленіе идетъ равномерно, благодаря тому, что концентрація кислорода держится постоянной. При переменномъ освѣщеніи и затемненіи вся система не возвращается точно въ свое первоначальное состояніе, а все время измѣняется непрерывно въ одномъ направленіи и накапливать свѣтовой энергіи мы въ данномъ случаѣ не мо-

<sup>1)</sup> Luther u. Weigert. Zeit.f Phys Chem 51. 297; 53, 385 (1905).

жемъ. Такъ какъ разница между концентраціями  $HJ$  и  $H_3PO_3$  по отношенію къ  $O_2$  большая, то измѣненіе концентраціи равновѣсія при переменномъ освѣщеніи и затемненіи будетъ такъ ничтожно мала, что будетъ для насъ казаться постоянной. Благодаря этому можно много подобныхъ ложнообратимыхъ реакцій принять за дѣйствительно обратимыя, что и было сдѣлано многими изслѣдователями. Такъ Liesegang <sup>1)</sup> приводитъ цѣлый рядъ примѣровъ равновѣсій, которыя онъ считаетъ за дѣйствительныя и которыя при ближайшемъ ихъ изученіи оказались связанными съ какимъ-нибудь необратимымъ процессомъ, т.-е. ложнообратимыми; напр., желѣзный проявитель  $Fe(C_2O_4)_2$  при стояніи въ темнотѣ превращается изъ краснаго въ грязно-зеленый (вслѣдствіе окисленія въ соль окиси подѣ дѣйствіемъ кислорода воздуха); на свѣту же эта грязно-зеленая жидкость превращается опять въ красную (вслѣдствіе раскисленія подѣ влияніемъ свѣта). Въ данномъ случаѣ основной реакціей будетъ необратимая реакція окисленія  $C_2O_4H_2 + \frac{1}{2} O_2$ .

Аналогичный фактъ мы имѣемъ въ окрашиваніи роданистаго аммонія на свѣту въ красный цвѣтъ, который въ темнотѣ опять пропадаетъ. Оказывается, что появленіе окраски зависитъ отъ присутствія въ растворѣ  $Fe$ , которое играетъ здѣсь ту же роль, что  $HJ$  въ нашей реакціи, а основная реакція будетъ окисленіе роданида въ канаринъ и это есть реакція необратимая.

Къ этому же классу явленій, на основаніи вышесказаннаго, слѣдуетъ отнести и явленія фототропіи, открытое Markwald-омъ <sup>2)</sup> у Chinchinolinhydrochlorid'a и  $\beta$ -Tetrachlor- $\alpha$ -Ketonaphtalin'a, Biltz-омъ <sup>3)</sup> у альдегидъ фенил-гидразоновъ, — бензал-дегид-фенил-гидразона и озаоновъ бензильнаго ряда и Stobbe <sup>4)</sup> у фульгидовъ и которыя Stobbe также ошибочно считаетъ за обратимыя равновѣсія.

Давно уже всѣхъ занимаетъ вопросъ, какіе процессы происходятъ въ сѣтчатой оболочкѣ нашего глаза. Что это суть фотохимическіе процессы, то это несомнѣнно, но какіе? Слѣдуетъ ли ихъ отнести къ фотохимическимъ обратимымъ реакціямъ, или къ ложнообратимымъ или же это суть просто фотокаталитическія реакціи

<sup>1)</sup> Liesegang. Arch. f. wiss. Phot. 1, 111 (1900).

<sup>2)</sup> Markwald. Zeit. f. Phys. Chem. Bd. 30. 140 (1899).

<sup>3)</sup> Biltz. Zeit. f. Phys. Chem. Bd. 30. 527. (1899).

<sup>4)</sup> H. Stobbe. L. A. Bd. 359. 1. (1908).

скомбинированный каким-либо образом такъ съ другими необратимыми процессами, что производитъ впечатлѣніе обратимости. Съ одной стороны Garten <sup>1)</sup> нашель, что глазной красный пурпуръ у лягушки при освѣщеніи превращается въ желтый, въ темнотѣ же образуется опять красный пурпуръ; и при частомъ повтореніи попеременнаго освѣщенія и затемненія интенсивность регенирующагося красного пурпура все слабѣетъ, т.-е. выходитъ, какъ-будто мы здѣсь имѣемъ съ однимъ изъ характерныхъ признаковъ ложнообратимыхъ реакцій. Съ другой стороны Trendelenburg <sup>2)</sup> доказываетъ, что никакого желтаго пурпура нѣтъ здѣсь, а что это есть или ослабленный красный, или основной цвѣтъ субстанціи и что никакой регенераціи не происходитъ, а просто имѣется замѣна выпцвѣтшаго красного пурпура новымъ, т.-е. мы какъ бы имѣемъ равномерный токъ красного пурпура, который въ какомъ-нибудь мѣстѣ освѣщается и обезцвѣчивается (т. к. скорость обезцвѣчивания больше скорости передвиженія) при затемненіи на это мѣсто поступаетъ новое количество вещества. Работа Trendelenburg'a заслуживаетъ большого довѣрія, чѣмъ работа Garten'a, но окончательное разрѣшеніе этого труднаго и сложнаго вопроса представимъ будущему. Вообще реакціи фотокаталитическія и ложнообратимыя суть наиболѣе распространенная форма фотохимическихъ измѣненій. Можетъ быть къ этому же классу явленій относятся и фосфоресценція. Но вполне опредѣленно утверждать этого за неимѣніемъ положительныхъ фактовъ не представляется возможнымъ.

## ГЛАВА II.

### Опыты въ темнотѣ.

#### а) Постановка опытовъ.

Аппаратъ, въ которомъ протекала темновая реакція, состоялъ изъ (рис. 1) 30-сантиметроваго стекляннаго цилиндра А (діам. 6 сант.), къ нижнему концу котораго была припаяна изогнутая трубка С съ притертымъ штепселемъ; прикрывался цилиндръ А притертой стеклянной пробкой. Снаружи онъ былъ покрытъ чернымъ лакомъ и

<sup>1)</sup> Garten. Graefes Arch. f. Opht. 59. 112. (1906).

<sup>2)</sup> Trendelenburg. Zeit. f. Physiol. u. Psych. d. Sin. 37. 1. (1904).