

И.С. Плотников

**Классификация световых
реакций и
экспериментальное
исследование из области
фотохимического катализа**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
И11

И11 **И.С. Плотников**
Классификация световых реакций и экспериментальное исследование из области фотохимического катализа / И.С. Плотников – М.: Книга по Требованию, 2023. – 78 с.

ISBN 978-5-458-58451-7

ISBN 978-5-458-58451-7

© 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

Посвящается

Николаю Дмитриевичу

Зелинскому.

ПРЕДИСЛОВІЕ.

Окончивъ изученіе реакціи окисленія іодистаго водорода на свѣту и желая продолжать мои изслѣдованія въ области фотохимической кинетики, я долженъ былъ выбрать новую тему для изслѣдованія. И вотъ являлся вопросъ—на какой реакціи остановить свой выборъ?

Правда, количественно изслѣдованныхъ фотохимическихъ реакцій чрезвычайно мало и вообще эти реакціи такъ сложны и разнообразны, что можно быть впередъ увѣреннымъ въ томъ, что въ любой новой, еще неизслѣдованной, реакціи можно будетъ натолкнуться на что-нибудь совершенно неизвѣстное—новое, что подыметъ наше знаніе о нихъ еще на одну ступень выше.

Но такой выборъ темы наудачу—на счастье, мнѣ не представлялся особенно заманчивымъ и у меня невольно зародилась мысль подвергнуть классификаціи находящійся подъ руками опытный матеріалъ, чтобы уяснить себѣ вопросъ, въ какомъ направленіи было бы цѣлесообразнѣе направить свои изслѣдованія и тѣмъ самымъ облегчить себѣ выборъ новой темы.

Приступилъ я къ этой задачѣ слѣдующимъ образомъ: что выписывалъ всѣ характерныя свойства и особенности экспериментально изслѣдованныхъ реакцій и пытался ихъ систематизировать; но этотъ путь оказался чрезвычайно кропотливымъ и труднымъ. Не желая же совершенно оставить эту проблему, я сталъ подходить къ ея разрѣшенію другимъ путемъ и послѣ долгаго исканія и размышленія остановился на слѣдующемъ.

Изъ основу были положены два основныхъ свойства свѣтовыхъ реакцій: первое изъ нихъ есть свойство „стаціонарности“ ихъ, которое отличаетъ фотохимическія реакціи такъ рѣзко отъ обыкновенныхъ темновыхъ и которое гласитъ, что свѣтовые реакціи имѣютъ мѣсто только до тѣхъ поръ, пока поддерживается притокъ лучистой энергіи, и прекращаются съ его прекращеніемъ.

Второе есть свойство „аддитивности“ фотохимическихъ реакцій, которое гласитъ, что свѣтовые реакціи по своему внутреннему механизму существенно отличаются отъ темновыхъ и всѣ свойства фотохимическихъ сложныхъ процессовъ складываются аддитивно изъ свойствъ чисто свѣтовыхъ и темновыхъ процессовъ.

Какимъ образомъ эта классификація на основаніи двухъ этихъ принциповъ проведена, будетъ подробно описано въ введеніи къ этой книгѣ.

Классификація раздѣляется на двѣ схемы—одну для необратимыхъ и другую для обратимыхъ фотохимическихъ процессовъ. Въ схемѣ первой сразу бросается въ глаза малочисленность изслѣдованныхъ реакцій и большое число пустыхъ мѣстъ или совершенно незаполненныхъ примѣрами или съ примѣрами со знакомъ вопроса, которые указываютъ на недостаточное количественное изученіе приведенной реакціи.

Такимъ же незаполненнымъ мѣстомъ была и комбинація $A_1 C$ и съ ней связанныя варіаціи a, b, c, d, e, f (комб. $A_1 B$ и $A_2 C$).

Изучая фотохимическую литературу, мнѣ показалось, что реакція окисленія іодоформа на свѣту по ниже приведеннымъ въ главѣ I стр. 17 причинамъ должна соответствовать вышеуказанной комбинаціи и ее количественное изслѣдованіе можетъ привести къ заполненію этого пробѣла. Описаніе этого изслѣдованія надъ этой реакціей занимаетъ большую часть **этой** книги и, какъ это дальше видно будетъ, опыты не только **оправдали** вполне ожиданія въ только что указанномъ смыслѣ, **но** они дали много новаго и по отношенію къ другимъ вопросамъ.

Но меньшіе пробѣлы даетъ и схема вторая, гдѣ въ сущ-

пости только на одинъ типъ реакцій имѣется большое число примѣровъ и то далеко еще не вполне количественно изслѣдованныхъ.

Мнѣ кажется, что эти двѣ схемы могутъ быть полезны не только для всякаго спеціалиста въ этой области, облегчая ему отыскиваніе новыхъ темъ, а также и разбираться въ сложныхъ явленіяхъ, но и не спеціалисту, интересующемуся фотохиміей, которому она въ ясномъ и сжатомъ видѣ даетъ обзоръ всѣхъ характерныхъ типовъ фотохимическихъ реакцій и знакомить его съ ихъ основными свойствами и особенностями.

Изслѣдованіе по окисленію іодоформа на свѣту было произведено въ лабораторіи органической химіи Московскаго Университета въ теченіе 1909—1910 года. Считаю своимъ долгомъ директору ея проф. Николаю Дмитріевичу Зелинскому высказать мою глубокую и сердечную благодарность за любезное предоставленіе въ мое распоряженіе приборовъ и матеріаловъ. А также высказываю мою сердечную признательность приватъ-доценту Антону Граціановичу Дорожевскому за предоставленіе въ мое пользованіе спектральнаго фотометра.

Москва, 1 февраля 1911 года.

ВВЕДЕНИЕ.

Классификація свѣтовыхъ реакцій.

Какъ было выше указано, классификація свѣтовыхъ реакцій построена мною на двухъ основныхъ принципахъ: на принципѣ *аддитивности* *) и принципѣ *стаціонарности*. Она раздѣляется на двѣ половины: къ одной относятся реакціи необратимыя (схема первая) и ко второй — реакціи обратимыя (схема вторая). Въ основѣ первой схемы лежитъ по преимуществу принципъ аддитивности, а въ основѣ второй — принципъ стаціонарности. Разберемъ обѣ эти схемы подробно. Въ первой схемѣ для необратимыхъ реакцій исходными пунктами взяты три простѣйшихъ типа реакцій. Къ типу А₁ принадлежитъ чистая фотокаталитическая реакція, которая протекаетъ только во время дѣйствія свѣта; съ прекращеніемъ послѣдняго прекращается и она, т.-е. въ темнотѣ ея скорость практически равна нулю. Другая модификація ея А₂ отличается только тѣмъ, что она и до освѣщенія въ темнотѣ имѣетъ опредѣленную скорость; подъ дѣйствіемъ свѣта эта скорость претерпѣваетъ измѣненіе, по прекращеніи же освѣщенія она протекаетъ опять со скоростью темновой реакціи.

Обѣ эти реакціи по принципу аддитивности другъ отъ друга независимы, и скорость реакціи на свѣту равна суммѣ скоростей темновой и чисто свѣтовой реакцій.

Далѣе слѣдуетъ типъ В. Это есть такъ называемый чистый фотохимическій катализъ, который состоитъ въ томъ, что реакція ни на свѣту, ни въ темнотѣ не происходитъ. Съ прибавленіемъ минимальныхъ количествъ опредѣленнаго вещества, реакція пріобрѣтаетъ извѣстную скорость, но только подъ дѣйствіемъ свѣта; съ прекращеніемъ послѣдняго, прекращается и реакція.

*) См. объ этомъ книгу автора: Photochemie. Verlag von W. Knapp, Halle. a S. 1910.

И, наконецъ, къ третьему основному типу С отнесено явление такъ называемаго послѣдствія, которое заключается въ томъ, что реакція ни въ темнотѣ, ни на свѣту не протекаетъ. Съ прибавленіемъ минимальныхъ количествъ извѣстныхъ веществъ, она приобретаетъ извѣстную скорость, которую сохраняетъ и по прекращеніи освѣщенія въ неизмѣненномъ видѣ. Объясняется это явление слѣдующимъ образомъ: подъ вліяніемъ свѣта прибавленные катализаторы претерпѣваютъ на свѣту такого рода измѣненія, что образуются темновые катализаторы, вызывающіе эту реакцію. И если разъ образовавшіеся катализаторы не разлагаются съ теченіемъ времени сами по себѣ, то реакція идетъ съ определенной скоростью независимо отъ того, освѣщается она даѣе или нѣтъ, т.-е. подъ вліяніемъ образовавшихся на свѣту темновыхъ катализаторовъ, образуется обыкновенная темновая реакція, со всѣми ея характерными свойствами.

Главнымъ отличительнымъ признакомъ между реакціями свѣтовыми и темновыми служить, какъ извѣстно, ихъ температурный коэффициентъ.

Всѣ только что описанные основныя типы можно иллюстрировать и на экспериментально изученныхъ примѣрахъ. Такъ, примѣромъ для типа Аі можетъ служить выцвѣтаніе красокъ подъ вліяніемъ свѣта въ тонкихъ коллодійныхъ пленкахъ. Это есть реакція окисленія, она идетъ только на свѣту. Для Аиі могутъ служить примѣромъ: распаденіе іодистаго водорода въ газообразномъ видѣ; окисленіе его въ растворахъ; такъ же реакція окисленія хинина хромовой кислотой. Эти реакціи идутъ какъ въ темнотѣ, такъ и на свѣту, но не даютъ никакихъ послѣдствій. Механизмы темновыхъ и свѣтовыхъ реакцій совершенно различны.

Примѣры для В и С приведены въ схемѣ.

Всевозможными комбинаціями этихъ трехъ простыхъ случаевъ вполнѣ исчерпываются не только всѣ до сихъ поръ изслѣдованныя реакціи, но открывается цѣлый рядъ очень интересныхъ новыхъ случаевъ для изслѣдованія. Эта схема не только облегчаетъ отыскиваніе новыхъ случаевъ или описаніе уже найденныхъ, но указываетъ также въ главныхъ чер-

тахъ и на методъ изслѣдованія. Дать подробный разборъ всевозможныхъ комбинацій и ихъ варіацій здѣсь не имѣетъ большого интереса, эта таблица такъ проста сама по себѣ и методъ составленія комбинацій такъ ясенъ, что каждый можетъ въ ней легко оріентироваться и самъ составить болѣе сложныя комбинаціи и варіаціи; для поясненія вышесказаннаго достаточно привести нѣсколько примѣровъ.

Такъ, на примѣръ, комбинація Аі С даетъ случай, въ которомъ фотокаталитическая реакція связана съ послѣдѣйствиемъ такимъ образомъ, что подъ вліяніемъ свѣта протекаетъ чисто свѣтовая реакція, продукты же измѣненія или разложенія являются темновыми катализаторами для этой же реакціи и даютъ на этомъ основаніи новую темновую реакцію послѣдѣйствія. Примѣромъ этого рода реакцій можетъ служить окисленіе іодоформа на свѣту, описанное подробно въ этой книгѣ. Характерной особенностью этого случая будетъ то, что по прекращеніи освѣщенія реакція продолжаетъ идти, но съ другой скоростью, чѣмъ на свѣту, и механизмъ этой реакціи совершенно отличенъ отъ свѣтовой.

Комбинація Ап С даетъ болѣе сложный случай того же рода реакцій, именно, къ нимъ присоединяется еще темновая реакція, и образующійся темновой катализаторъ можетъ дать начало новой реакціи послѣдѣйствія или же измѣнить скорость уже существующей темновой или будутъ имѣть мѣсто оба эти явленія. Примѣромъ этого рода реакцій можетъ служить реакція фотобромированія ароматическихъ соединений. Механизмъ всѣхъ трехъ реакцій будетъ различный. Возможно, что и послѣдѣйствіе тоже окажется свѣтовой реакціей по отношенію къ другимъ свѣтовымъ волнамъ. Къ сожалѣнію, этотъ случай еще недостаточно полно изслѣдованъ съ этой точки зрѣнія.

Комбинація Аі В вмѣщаетъ въ себя тѣ случаи, въ которыхъ чисто свѣтовая реакція связана съ фотохимическимъ катализомъ. Здѣсь возможны слѣдующія варіаціи: или фотохимическій катализаторъ прибавленъ къ чисто свѣтовой реакціи и измѣняетъ ея скорость; или во время реакціи образуется фотохимическій катализаторъ и мы имѣемъ дѣло съ фотохимическимъ „аутокатализомъ“; или же подъ вліяніемъ

свѣта уничтожается негативный катализаторъ и съ теченіемъ времени происходитъ на этомъ основаніи увеличеніе скорости ея—получается такъ называемая фотохимическая индукція, „или же уничтожается позитивный катализаторъ“ и мы имѣемъ явленіе „замедляющаго“ дѣйствія свѣта.

Примѣровъ на эти случаи пока привести нельзя.

Аналогичныя модификаціи мы будемъ имѣть и въ комбинаціи Ап В (I, II, III); здѣсь дѣло усложняется только еще тѣмъ, что мы имѣемъ темновую реакцію и поэтому варіацій, какъ это видно изъ схемы, будетъ гораздо больше; на нѣкоторыя изъ этихъ возможныхъ варіацій имѣются уже примѣры (см. схему). Еще болѣе сложные варіаціи получаются при комбинаціи В Аі С Ап (а, b, с, d, e, f g); въ данномъ случаѣ прибавляется еще и реакція послѣдствія. Комбинація В, С (I, II, III) не требуетъ особой разборки, ибо ея положеніе въ схемѣ достаточно ясно опредѣляетъ ея особенности.

Комбинація АВС охватываетъ все эти случаи вмѣстѣ. Наконецъ, самымъ сложнымъ явленіемъ въ области необратимыхъ реакцій будетъ совершенно особый классъ такъ называемыхъ ложныхъ обратимыхъ фотохимическихъ реакцій. Это суть процессы, въ которыхъ фотокаталитическая реакція связана такимъ образомъ съ другой темновой или тоже фотокаталитической, что при послѣдовательномъ освѣщеніи и затемненіи по отношенію одной какой-либо компоненты наблюдаются явленія, въ высшей степени сходныя съ явленіями фотохимическаго равновѣсія. До сихъ поръ имѣется только одинъ изслѣдованный и притомъ самый простой случай явленій подобнаго рода, именно, надъ комбинаціей фотокаталитической реакціи окисленія іодистаго водорода на свѣту и темновой—поглощенія образующагося іода фосфористой кислотой. Такъ какъ эти явленія чрезвычайно распространены въ природѣ и имѣютъ большое значеніе, то является болѣе цѣлесообразнымъ ихъ выдѣлить въ особый новый типъ D. Какъ частный случай, мы будемъ имѣть явленіе переноснаго свѣтового катализа.

Комбинація ABCD является, такимъ образомъ, самой сложной комбинаціей со всевозможными варіаціями, охватываю-