

53
срн 413
1918.

976

№ 1 и 2.

Учреждение
Российской академии наук
Физический институт
им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН)
БИБЛИОТЕКА



АРХИВЪ ФИЗИЧЕСКИХЪ НАУКЪ,

ИЗДАВАЕМЫЙ
ФИЗИЧЕСКИМЪ ИНСТИТУТОМЪ
МОСКОВСКАГО НАУЧНОГО ИНСТИТУТА.

КУРАТОРИЙ:
АКАДЕМИКЪ ПРОФ. П. И. Вальденъ и АКАДЕМИКЪ ПРОФ. А. Н. Крыловъ.

ПОДЪ РЕДАКЦІЕЙ
АКАДЕМИКА ПРОФ. П. П. Лазарева.

Томъ I, вып. 1 и 2.



МОСКВА 1918.

(Печатаніе окончено 5 января 1918 г.)

I томъ Архива можно получать въ Московскомъ Научномъ Издательствѣ, Варварка, д. 26 и въ издательствѣ „Природа“, Моховая, д. 24.

АРХИВЪ ФИЗИЧЕСКИХЪ НАУКЪ

ТОМЪ I.

ARCHIVES DES SCIENCES PHYSIQUES

Tome I.

МОСКВА,

ТИПОГРАФИЯ „РУССКАЯ ПЕЧАТЯ“. БОЛЬШАЯ САДОВАЯ, 14.

1918.

О Г Л А В Л Е Н И Е.

Т о м ь I.

Выпуски первый и второй.

| | | <i>Стр.</i> |
|-------|---|-------------|
| 1) | <i>Н. Т. Федоровъ.</i> Проверка законовъ Бунзена - Роско и Тальбота при незначительной яркости свѣта | 1 |
| 2) | <i>А. Предводителевъ.</i> Показатель абсорбціи мутныхъ средъ . . | 10 |
| ✓ 3) | <i>С. И. Вавиловъ.</i> Тепловое выцвѣтаніе красокъ | 22 |
| 4) | <i>Б. С. Швецовъ.</i> О кристаллическомъ строеніи стекла . . | 39 |
| 5) | <i>Н. Фуксъ.</i> О фотографическомъ методѣ изученія движенія тѣлъ въ сопротивляющейся средѣ | 44 |
| 6) | <i>К. И. Шенферъ.</i> Вліяніе частичнаго размагничиванія на постоянство магнитовъ | 51 |
| ✓ 7) | <i>П. Лазаревъ.</i> Приложение закона Вебера-Фехнера къ фотометриі | 58 |
| ✓ 8) | <i>А. Н. Крыловъ.</i> О приближенномъ численномъ рѣшеніи обыкновенныхъ дифференціальныхъ уравненій | 68 |
| ✓ 9) | <i>П. Лазаревъ.</i> О вліяніи средствъ, расширяющихъ сосуды, на чувствительность глаза при периферическомъ зрѣніи | 121 |
| ✓ 10) | <i>П. Лазаревъ.</i> Теорія свѣтовыхъ ощущеній при кратковременныхъ освѣщеніяхъ сѣтчатки при центральномъ зрѣніи | 123 |
| ✓ 11) | <i>П. Лазаревъ.</i> Ионная теорія мышечнаго сокращенія . | 127 |
| 12) | <i>Викторъ Анри.</i> (Victor Henri) Законы возбужденія ультрафіолетовыми лучами | 135 |

(Изданы 5 января 1918 года).

ОТЪ РЕДАКЦІИ.

Однимъ изъ неблагопріятныхъ условій, мѣшающихъ широкому распространенію ученыхъ трудовъ русскихъ изслѣдователей въ культурномъ мірѣ, является то обстоятельство, что большинство изъ представителей науки въ Россіи печатало свои работы на малодоступномъ русскомъ языкѣ, оставаясь, такимъ образомъ, совершенно неизвѣстнымъ международной наукѣ. Нерѣдко случалось, что вслѣдъ за открытіями, сдѣланными въ Россіи, эти же изслѣдованія, выполненныя совершенно независимо на Западѣ, черезъ нѣсколько лѣтъ появлялись въ англійскихъ, итальянскихъ, нѣмецкихъ и французскихъ журналахъ, и русскія ученныя работы не оказывали на развитіе знанія того вліянія, которое они могли бы оказать. Побуждаемые стремленіемъ принять участіе въ международномъ творчествѣ, русскіе изслѣдователи, издавая свои труды въ Россіи, одновременно печатали ихъ въ иностранныхъ журналахъ, а нѣкоторые даже исключительно помѣщали свои работы въ заграничныхъ изданіяхъ. Благодаря этому получалось раздѣленіе всего научнаго матеріала между рядомъ европейскихъ журналовъ, издающихся часто въ разныхъ странахъ, и обзоръ всего сдѣланнаго въ Россіи представлялся чрезвычайно затруднительнымъ. Желая способствовать ознакомленію нашихъ западныхъ сосѣдей съ работой русскихъ ученыхъ въ области физическихъ наукъ, Московскій Научный Институтъ весной 1917 года рѣшилъ издавать журналъ на французскомъ языкѣ для оригинальныхъ работъ въ области физики и соприкасающихся дисциплинъ подъ заглавіемъ „Archives des Sciences Physiques“. Чтобы облегчить русскимъ авторамъ переводъ на французскій языкъ, редакция журнала пригласила переводчиковъ, которые и могутъ по соглашенію редакціи съ авторомъ переводить статьи, если онѣ написаны по-русски. Журналъ предполагается выпускать неперіодическими тетрадами, размѣромъ отъ 1 до 4 листовъ, составляющими въ годъ около 20 печатныхъ листовъ. Печатаніе отдѣльными выпусками, значительно облегчая техническую сторону изданія, позволитъ въ то же время ускорить появленіе въ свѣтъ работъ. Для болѣе широкаго ознакомленія русскихъ читателей въ январѣ 1918 г. выпускается параллельно французскому—русское изданіе тѣхъ же работъ подъ заглавіемъ „Архивъ Физическихъ Наукъ“, вып. I и II.

Слѣдующимъ неблагопріятнымъ условіемъ, мѣшающимъ интенсивному развитію научной дѣятельности въ Россіи является бѣдность литературы по текущимъ вопросамъ физики, такъ что приступающіе къ ученой дѣятельности молодые люди лишены возможности слѣдить за успѣхами какъ русской, такъ и международной науки, не будучи въ достаточной степени подготовлены къ чтенію специальныхъ журналовъ. За послѣднее время, благодаря „Физическому обозрѣнію“, „Вопросамъ физики“ и „Новымъ идеямъ въ физикѣ“, интересующіеся могутъ до нѣкоторой степени удовлетворить своей потребности къ знанію, и, желая содѣйствовать той же задачѣ, которая была поставлена вышеуказанными изданіями, Научный Институтъ рѣшилъ выпустить въ свѣтъ съ 1918 года журналъ подъ заглавіемъ: „Успѣхи физическихъ наукъ“ на русскомъ языкѣ въ количествѣ 4 выпусковъ по 5 листовъ въ годъ и предназначенный для ознакомленія физиковъ, химиковъ, біологовъ, техниковъ и преподавателей съ современными успѣхами и задачами изслѣдованія въ физикѣ и соприкасающихся областяхъ знанія. Являясь обзорнымъ журналомъ и заключая статьи, написанныя специалистами, „Успѣхи физическихъ наукъ“, будутъ заключать, кромѣ того, рефераты журнальныхъ статей, библіографію и отдѣлъ personalia. Оба журнала будутъ выходить при участіи кураторія въ составѣ акад. проф. П. И. Вальдена и акад. проф. А. Н. Крылова, подъ редакціей акад. проф. П. П. Лазарева.

Тепловое выцветаніе красокъ.

С. И. Вавилова.

§ 1. Фотохимическіе процессы, имѣя очень часто одинаковыя исходныя и конечныя вещества, какъ и соотвѣтствующія темновыя реакціи, протекаютъ однако совершенно иначе. Температурный коэффициентъ фотохимическихъ реакцій всегда очень малъ (близокъ къ единицѣ), въ то время какъ коэффициентъ темновой реакціи колеблется между 2—3. Иногда порядокъ реакціи на свѣту отличенъ отъ порядка темновой реакціи.¹⁾ Здѣсь одинаково интересно съ одной стороны совпаденіе конечныхъ продуктовъ реакцій при столь различныхъ условіяхъ, какъ тепловое молекулярное движеніе и движеніе электроновъ молекулы въ свѣтовомъ полѣ, съ другой характерное различіе путей реакцій. Сравнительное изученіе свѣтовыхъ и темновыхъ реакцій дастъ, вѣроятно, возможность въ будущемъ получить болѣе точныя представленія о механизмѣ фотохимическихъ процессовъ, особенно при учетѣ фото-электрическихъ явленій, сопровождающихъ эти процессы.

§ 2. Выцветаніе красокъ, нанесенныхъ въ коллодійной пленкѣ на стекло, является весьма удобной реакціей для изученія основныхъ свойствъ фотохимическихъ процессовъ, какъ это показалъ П. П. Лазаревъ въ рядѣ работъ.

Фотометрической анализъ съ достаточною точностью позволяетъ установить, что 1) количество разлагающейся краски въ области полосы поглощенія пропорціонально поглощенной энергіи и не зависитъ отъ длины волны²⁾, 2) уменьшеніе свѣточувствительной компоненты протекаетъ по первому порядку, по крайней мѣрѣ при достаточно однородномъ свѣтовомъ полѣ, т.-е. при малыхъ концентраціяхъ краски и въ началѣ реакціи, 3) температурный коэффициентъ выцветанія, какъ показалъ Б. С. Швецовъ, чрезвычайно малъ (1,038 — 1,084)³⁾.

¹⁾ Ср. учебники фотохиміи И. С. Плотникова, F. Weigert, A. Bengath, S. E. Sheppard и обзоръ А. Соелн, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr., 5 p. 577 (1911).

²⁾ Для красокъ съ двумя и болѣе близко-стоящими и налагающимися полосами наблюдается отступленіе отъ этой пропорціональности, объясняющееся, повидному, разными скоростями реакціи въ различныхъ полосахъ абсорбціи.

P. Lasareff. Ann. d. Phys. [4] 24 p. 661 (1907); ib. [4] 37 p. 820 (1912); Zeitschr. f. physik. Chemie 78 p. 657 (1912); П. Лазаревъ. Выцветаніе красокъ и пигментовъ въ видимомъ спектрѣ. Москва, 1911.

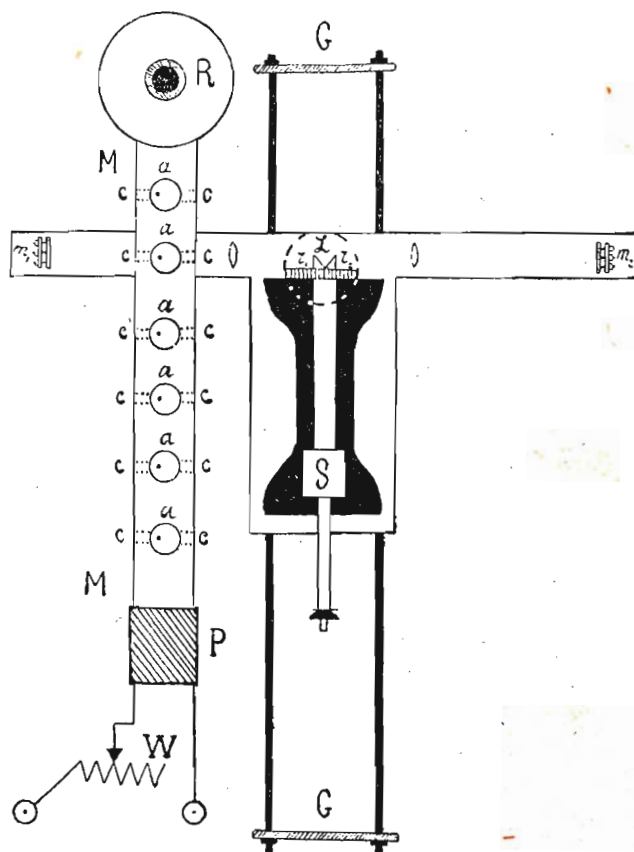
³⁾ B. Schwetzw. Zeitsch. f. wiss. Photogr. 9 p. 65—1910.

Краски, изслѣдованныя П. П. Лазаревымъ выцвѣтаютъ въ коллодійной средѣ также и въ темнотѣ, при повышеніи температуры. Настоящая работа имѣетъ цѣлью сравненіе выцвѣтанія этихъ красокъ на свѣту и въ темнотѣ.

§ 3. Краски изслѣдовались въ коллодійныхъ пленкахъ на тонкихъ діапозитивныхъ стеклахъ (9×9 ст.). Стекло обливалось растворомъ краски (коллодій + спиртовой растворъ краски) и сушилось на горизонтально установленной доскѣ. Приготовленная такимъ образомъ. пластинка рѣзалась на части ($1,5 \times 2,5$ ст.). Высыханіе пленки должно происходить въ помѣщеніи, хорошо защищенномъ отъ свѣта и воздушныхъ теченій, иначе пленка сильно выцвѣтаетъ и мутнѣетъ. Слѣды кислотъ въ эфирѣ и коллодіи совершенно обезцвѣчиваютъ краску, поэтому для приготовления растворовъ приходилось пользоваться тщательно очищенными растворителями (Kahlbaum, pro analysis).

Изслѣдованію были подвергнуты слѣдующія краски *Cyanin* (Grübler), *Lepidincyanin*, *Chynaldincyanin*, *Pinaverdol*, *Pyncyanol* (Meister, Lucius u. Brüning, Höchst). Всѣ названныя краски обладаютъ въ видимомъ спектрѣ значительной абсорбціей. Измѣреніе выцвѣтанія производилось спектрофотометромъ König-Martens'a, въ максимумѣ полосы поглощенія.

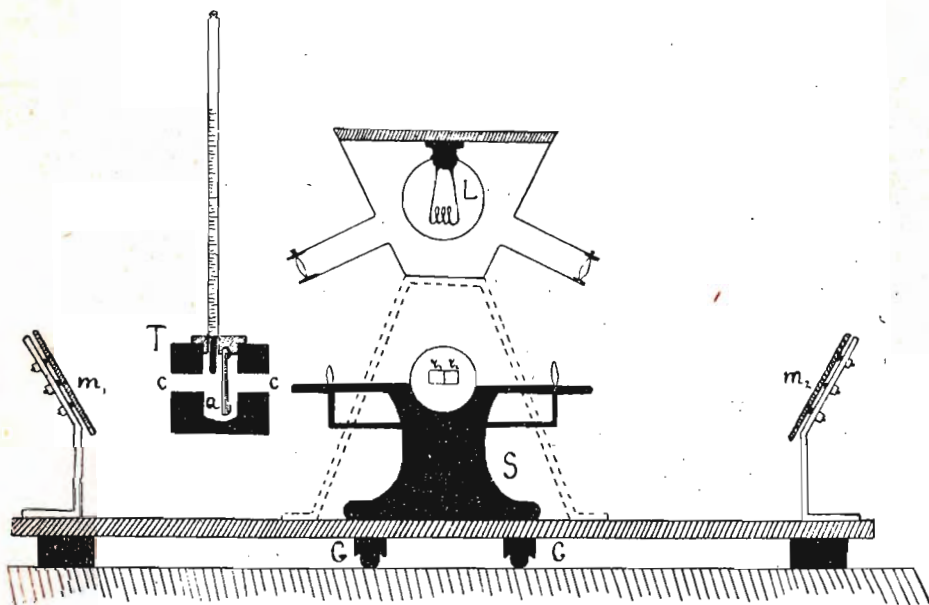
§ 4. Термостатъ, въ которомъ протекала реакція, построенъ слѣдующимъ образомъ: латунный брусъ *М М* (фиг. 1) дли-



Фиг. 1.

ною 45 ст. и съ поперечнымъ сѣченіемъ 4×4 ст. нагрѣвается на одномъ концѣ электрической печкой *P*, состоящей изъ нейзильберной проволоки (діам. 0,1 мм.), обмотанной по азбестовому картону вокругъ бруса.

Сила тока въ 0,7 амр. достаточна для поддержанія температуры бруса на небольшомъ разстоянн отъ печки до $110 - 130^{\circ}$. Другой конецъ бруса впаянъ въ латунный резервуаръ *R*, снабженный обратнымъ холодильникомъ. Въ резервуарѣ находится сѣрный эфиръ. Послѣ получасового нагрѣванія эфиръ въ резервуарѣ начинаетъ кипѣть, и такимъ образомъ конецъ бруса остается при постоянной температурѣ (35°). Температура другого конца регулируется переменнымъ сопротивленіемъ *W* и въ термостатѣ устанавливается стационарное паденіе температуры отъ одного конца къ другому въ интервалѣ $35 - 110^{\circ}$. Вдоль бруса просверлено шесть углубленій *a* (18 мм. діам.). Эти углубленія служатъ камерами, куда помещаются изслѣдуемые пленки въ латунныхъ рамкахъ, какъ видно изъ фиг. 2, представляющей схема-



Фиг. 2.

тический поперечный разрѣзъ всей установки въ области камеры *a*. Каждая камера имѣетъ 2 боковыхъ отверстія *cc* (фиг. 1, 2). Эти отверстія позволяютъ производить спектрофотометрическія измѣренія, не нарушая непрерывности процесса. Во время нагрѣванія отверстія закрываются желѣзными подвижными крышками, отодвигающимися для измѣренія. Параллельно термостату по стальнымъ рельсамъ *GG* движется доска со спектрофотометромъ *S* и освѣтителемъ $m_1 L m_2$. Источникомъ свѣта является осрамовая лампа (32 св.) *L*, свѣтъ которой двумя зеркалами m_1, m_2 и призмами r_1, r_2 отражается въ спектрофотометръ. Лампа и зеркала связаны со спектрофотометромъ и передвигаются вмѣстѣ съ нимъ вдоль термостата, вся система легко

устанавливается противъ любой камеры. Температура помещенія оставалась довольно устойчивой и переменное сопротивление позволяло поддерживать температуру въ камерахъ постоянной до 0,5—1°. Всѣ краски изслѣдовались въ интервалѣ 60°—130°, при низшихъ температурахъ выцвѣтаніе идетъ крайне медленно, при высшихъ настолько быстро, что точныя измѣренія являются невозможными.

§ 5. Измѣреніе абсолютной концентраціи краски въ единицѣ площади пленки не представлялось необходимымъ и кромѣ того связано со значительными трудностями. Въ виду этого измѣрялась только величина:

$$\frac{\Delta c}{c} \dots \dots \dots (1)$$

гдѣ c начальная концентрація и Δc —измѣненіе ея, $\frac{\Delta c}{c}$ можетъ быть опредѣлено по формулѣ:

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_0 - \lg \operatorname{tg} \alpha_t}{\lg \operatorname{tg} \alpha_0 - \lg \operatorname{tg} \alpha} \dots \dots \dots (2)$$

гдѣ α —уголъ поворота николя въ случаѣ чистой, неокрашенной коллоидной пленки, α_0 —уголъ поворота до начала выцвѣтанія и α_t —уголъ поворота николя черезъ нѣкоторое время t послѣ начала нагрѣванія¹⁾. Такъ какъ абсолютныя концентраціи краски не измѣрялись, то и константы реакціи 2-го и 3-го порядка, приводимыя ниже—относительны и отличаются отъ обычныхъ на постоянные факторы C и C^2 .

$$K'_2 = K_2 \cdot C = \frac{1}{t} \cdot \frac{\frac{\Delta c}{c}}{\left(1 - \frac{\Delta c}{c}\right)} \dots \dots \dots (3)$$

$$K'_3 = K_3 \cdot C^2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{\left(2 - \frac{\Delta c}{c}\right) \frac{\Delta c}{c}}{2 \left(1 - \frac{\Delta c}{c}\right)^2} \dots \dots \dots (4)$$

¹⁾ Ср. цитированныя выше изслѣдованія П. П. Лазарева.

²⁾ Ср. K. Jellinek. Physikal. Chemie d. homogenen u. heterogenen Gasreaktionen. p. 714—715. Leipzig. 1913.

Константа 1-го порядка опредѣлялась по обычной формулѣ (Бригговъ логарифмъ)

$$K'_1 = \frac{\log \left(1 - \frac{\Delta c}{c} \right)}{t} \dots \dots \dots (5).$$

Температурные коэффициенты въ томъ случаѣ, когда удавалось опредѣлить порядокъ реакціи, находились по формулѣ:

$$\eta = \left(\frac{K_{\theta_2}}{K_{\theta_1}} \right)^{\frac{10}{\theta_2 - \theta_1}} \dots \dots \dots (6),$$

гдѣ K_{θ_1} , K_{θ_2} константы реакціи при соответствующихъ температурахъ θ_1 , θ_2 . Но формула (6) непримѣнима для красокъ, порядокъ реакціи которыхъ опредѣлить не удастся.

Въ такихъ случаяхъ температурный коэффициентъ опредѣлялся по формулѣ:

$$\eta = \left(\frac{\frac{\Delta c_2}{c_2}}{\frac{\Delta c_1}{c_1}} \right)^{\frac{10}{\theta_2 - \theta_1}} \dots \dots \dots (7),$$

гдѣ c_1 и Δc_1 относятся къ температурѣ θ_1 , а c_2 и Δc_2 къ θ_2 .

Кривыя поглощенія твердыхъ окрашенныхъ продуктовъ реакціи находились изъ измѣреній по формулѣ:

$$k = \log t g \alpha_i - \log t g \alpha \dots \dots \dots (8)$$

гдѣ k пропорціонально постоянной поглощенія, α_i — уголъ поворота николя въ случаѣ окрашенной пленки, α — уголъ поворота въ случаѣ чистой коллоидной пленки.

§ 6. Въ таблицѣ (1) приведены типичные примѣры результатовъ измѣренія теченія реакціи выцвѣтанія со временемъ t (въ часахъ) для 4 красокъ (Рупасуанол) приходится выдѣлить, такъ какъ выцвѣтаніе этой краски представляетъ нѣкоторыя особенности, о которыхъ будетъ сказано ниже). Наблюденія для каждой краски были многократно повторены, съ аналогичными результатами.

Т А Б Л И Ц А I.

Суанин.

Lepidincyanin.

$\theta = 101^\circ$

$\lambda = 600 \mu$.

$\theta = 127^\circ$

$\lambda = 600 \mu$.

| t | $\frac{\Delta c}{c}$ | K_1' | K_2' |
|------|----------------------|--------|------------|
| 0,28 | 0,132 | 0,22 | 0,55 |
| 0,61 | 0,248 | 0,20 | 0,54 |
| 0,82 | 0,315 | 0,20 | 0,56 |
| 1,13 | 0,395 | 0,19 | 0,57 |
| 1,41 | 0,440 | 0,18 | 0,55 |
| | | | Сред. 0,55 |

| t | $\frac{\Delta c}{c}$ | K_1' | K_2' |
|------|----------------------|------------|--------|
| 0,43 | 0,335 | 0,41 | 1,16 |
| 0,80 | 0,514 | 0,39 | 1,32 |
| 1,26 | 0,690 | 0,40 | 1,77 |
| 1,70 | 0,780 | 0,39 | 2,08 |
| | | Сред. 0,40 | |

Chynaldincyanin.

Pinaverdol.

$\theta = 110^\circ$

$\lambda = 565 \mu$.

$\theta = 106^\circ$

$\lambda = 565 \mu$.

| t | $\frac{\Delta c}{c}$ | K_1' | K_2' | K_3' |
|------|----------------------|--------|--------|--------|
| 0,25 | 0,071 | 0,13 | 0,31 | 0,32 |
| 0,40 | 0,097 | 0,11 | 0,27 | 0,28 |
| 0,68 | 0,130 | 0,09 | 0,22 | 0,24 |
| 1,12 | 0,162 | 0,07 | 0,17 | 0,19 |
| 1,50 | 0,198 | 0,06 | 0,16 | 0,18 |

| t | $\frac{\Delta c}{c}$ | K_1' | K_2' | K_3' |
|------|----------------------|--------|--------|--------|
| 0,28 | 0,083 | 0,14 | 0,32 | 0,34 |
| 0,52 | 0,128 | 0,11 | 0,28 | 0,30 |
| 0,95 | 0,160 | 0,08 | 0,20 | 0,22 |
| 1,22 | 0,180 | 0,07 | 0,18 | 0,20 |
| 1,75 | 0,212 | 0,06 | 0,15 | 0,17 |
| 2,32 | 0,257 | 0,05 | 0,15 | 0,17 |

Какъ видно изъ таблицы (I), темновая реакція выцвѣтанія Суанина протекаетъ по второму порядку, въ то время, какъ реакція на свѣту унимолекулярна. Lepidincyanin выцвѣтаетъ въ обоихъ случаяхъ по первому порядку. Для Chynaldincyanin'a и Pinaverdola постоянства величинъ K_1' , K_2' , K_3' не наблюдается и опредѣлить порядка реакціи не удастся, чистая реакція разложенія краски повидимому маскируется побочными процессами.

§ 7. Температурные коэффициенты теплового выцвѣтанія Суанина и Lepidincyanin'a опредѣлялись по формулѣ (6). Для двухъ остальныхъ красокъ коэффициентъ находился изъ кривыхъ уменьше-

нія концентрації со временемъ по формулѣ (7) для $t=12$ минутамъ. Полученные такимъ образомъ коэффициенты конечно только приближенные и колеблутся въ довольно широкихъ предѣлахъ въ различныхъ опытахъ. Съ другой стороны толщина коллодійной пленки въ различныхъ серияхъ опытовъ различна, влияние же коллодія на темновой процессъ выцвѣтанія весьма существенно. Въ таблицѣ (II) приведены найденные коэффициенты.

Т А Б Л И Ц А П.

Suanin.

Lepidincyanin.

| $\vartheta_1 - \vartheta_2$ | η | $\vartheta_1 - \vartheta_2$ | η |
|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|
| 94—111 | 2,9 | 79—94 | 3,0 |
| 92—111 | 3,2 | 78—92 | 3,2 |
| 92—110 | 3,4 | 78—92 | 3,8 |
| 93—110 | 3,0 | 78—92 | 3,8 |
| 93—110 | 3,5 | 79—93 | 3,3 |
| 92—108 | 3,0 | 79—94 | 2,9 |
| 94—112 | 3,0 | 76—80 | 3,6 |
| 90—108 | 3,1 | Средн. 3,4 | |
| 89—107 | 3,2 | | |
| 92—108 | 3,1 | | |
| Средн. 3,2 | | | |

| $\vartheta_1 - \vartheta_2$ | η |
|-----------------------------|--------|
| 94—113 | 3,0 |
| 94—113 | 2,9 |
| 93—110 | 3,0 |
| 93—110 | 3,0 |
| 89—106 | 2,8 |
| 85—102 | 3,1 |
| Средн. 3,0 | |

Chynaldincyanin.

Pinaverdol.

| $\vartheta_1 - \vartheta_2$ | η |
|-----------------------------|--------|
| 97—116 | 2,7 |
| 97—116 | 3,4 |
| 97—116 | 3,3 |
| 89—106 | 3,2 |
| 86—102 | 3,9 |
| Средн. 3,3 | |

| $\vartheta_1 - \vartheta_2$ | η |
|-----------------------------|--------|
| 85—100 | 3,8 |
| 94—111 | 2,7 |
| 79—94 | 3,2 |
| 94—111 | 2,5 |
| Средн. 3,0 | |

Сопоставляя коэффициенты темновой реакции съ температурными коэффициентами свѣтовой реакции, опредѣленными Б. С. Швецовымъ ¹⁾ въ таблицѣ (III), мы видимъ принципиальную разницу въ характерѣ реакции на свѣту и въ темнотѣ.

Т А Б Л И Ц А III.

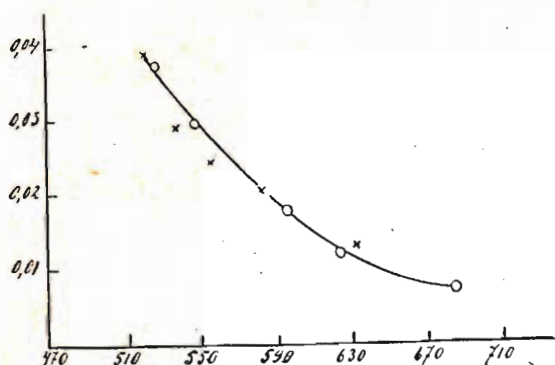
| | Темп. коэффициентъ свѣтовой реакции. | Темп. коэффициентъ темновой реакции. |
|---------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| Cyanin | 1,036 | 3,3 |
| Pinaverdol | 1,069 | 3,3 |
| Lepidincyanin | 1,039 | 3,0 |

§ 8. Во время выцвѣтанія всѣхъ названныхъ красокъ выдѣляются, какъ на свѣту, такъ и въ темнотѣ бурые продукты съ незначительной абсорбціей, которые очень мало вліяютъ на точность спектрофотометрическаго измѣренія выцвѣтанія.

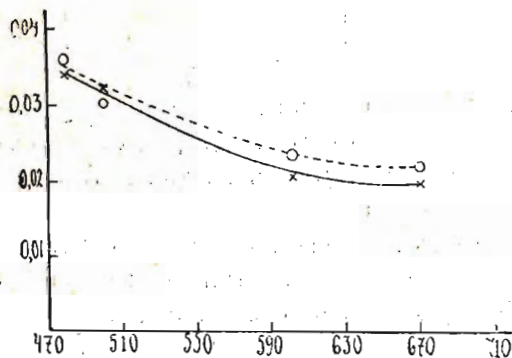
Для рѣшенія вопроса, совпадаютъ ли конечныя стадіи свѣтовой и темновой реакции, являлось желательнымъ фотометрически сравнить эти продукты въ томъ и другомъ случаѣ. Къ сожалѣнію, коллодій съ своей стороны разлагается при повышеніи температуры и длительномъ нагрѣваніи и даетъ окрашенные бурые продукты, которые не позволяютъ точно опредѣлить кривую поглощенія продуктовъ темнового выцвѣтанія краски. Не исключена возможность также реакции между образующимися продуктами краски и коллодіемъ и другихъ побочныхъ процессовъ. Чѣмъ выше температура и чѣмъ длительнѣе нагрѣваніе, тѣмъ замѣтнѣе эти маскирующія вліянія. Въ случаѣ свѣтовой реакции измѣреніе поглощенія продуктовъ реакции очень просто. Для получения возможно болѣе сравнимыхъ результатовъ было поступлено такимъ образомъ: вмѣстѣ съ окрашенной пленкой нагрѣвалась пленка чистаго коллодія той же толщины и полученная кривая абсорбціи продуктовъ относилась къ поглощенію продуктовъ нагрѣтаго чистаго коллодія. Полученныя кривыя для Суанін'а и

¹⁾ Температурный коэффициентъ выцвѣтанія Lepidincyanin'a въ работѣ Б. С. Швецова не приведенъ и опредѣленъ нами такимъ образомъ: въ 5 камерахъ термостата помѣщались 5 окрашенныхъ пленокъ одинаковой концентраціи, крышки отодвигались и каждая пленка освѣщалась въ продолженіе 15 минутъ лампой Нернста, передвигавшейся параллельно термостату въ разстояніи 30 ст.

Сhуnaldincуanin'a даютъ вполне удовлетворительное совпаденіе, два примѣра приведены въ таблицѣ (IV) и графически изображены



Фиг. 3.



Фиг. 4.

на фиг. (3) (Cуanin) и (4) (Chinaldincуanin); кружки обозначают поглощеніе продуктовъ свѣтовой реакціи, кресты — темновой реакціи. Однако при высокихъ температурахъ и продолжительномъ нагрѣваніи кривыя расходятся, и чѣмъ выше температура, тѣмъ расхожденіе больше.

Для Lepidincуanin'a и Pinaverdol'я кривыя поглощенія продуктовъ не даютъ такого удовлетворительнаго совпаденія, но и въ этомъ случаѣ чѣмъ ниже температура, тѣмъ совпаденіе больше и обратно. Два примѣра приведены въ таблицѣ (IV) и изображены графически на фиг. (5) и (6).

Т А Б Л И Ц А IV.

1. Cуanin. (Фиг. 3.)

| Продукты свѣтовой реакціи (кружки) | | | | | Продукты темновой реакціи (103°) (кресты) | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ | 530 | 550 | 597 | 625 | 686 | λ | 514 | 539 | 557 | 584 | 634 |
| k | 0,037 | 0,030 | 0,017 | 0,011 | 0,006 | k | 0,038 | 0,029 | 0,024 | 0,020 | 0,012 |

2. Chynaldincуanin. (Фиг. 4.)

| Продукты свѣтовой реакціи (кружки) | | | | Продукты темновой реакціи (125°) (кресты) | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|--|---|-------|-------|-------|-------|
| λ | 479 | 500 | 601 | 670 | λ | 479 | 500 | 601 | 670 |
| k | 0,036 | 0,030 | 0,023 | 0,021 | k | 0,034 | 0,032 | 0,020 | 0,019 |

3. Lepidincyanin. (Фиг. 5.)

| Продукты световой реакции (кружки) | | | | | | | Продукты темновой реакции (125°) (треугольники) | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|-------|-------|-------|-------|------|-------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| λ | 482 | 515 | 542 | 580 | 620 | 670 | k | 0,023 | 0,017 | 0,013 | 0,012 | 0,06 | 0,005 | λ | 510 | 550 | 576 | 593 | 617 | 650 | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Продукты темновой реакции (160°)

| (кресты) | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ | 500 | 518 | 545 | 594 | 627 |
| k | 0,080 | 0,061 | 0,043 | 0,027 | 0,018 |

4. Pinaverdol. (Фиг. 6.)

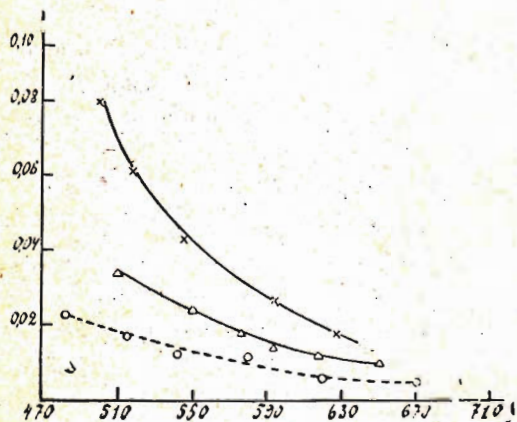
| Продукты световой реакции (кружки) | | | | | | | |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ | 500 | 525 | 552 | 570 | 593 | 618 | 653 |
| k | 0,031 | 0,027 | 0,016 | 0,012 | 0,010 | 0,009 | 0,006 |

Продукты темновой реакции (125°)

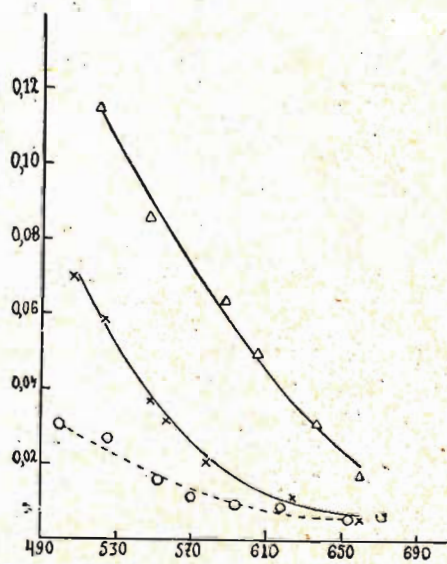
| (кресты) | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| λ | 507 | 524 | 548 | 564 | 578 | 624 | 660 |
| k | 0,070 | 0,059 | 0,035 | 0,032 | 0,021 | 0,013 | 0,06 |

Продукты темновой реакции (160°)

| (треугольники) | | | | | | |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ | 520 | 547 | 588 | 605 | 637 | 660 |
| k | 0,115 | 0,086 | 0,064 | 0,050 | 0,032 | 0,018 |



Фиг. 5.



Фиг. 6.

Во всякомъ случаѣ приведенные результаты позволяютъ заключить, что конечные продукты свѣтовой и темновой реакціи одинаковы; наблюдающіяся расхожденія объясняются разложениемъ коллодія и другими побочными процессами, развивающимися при повышеніи температуры.

§ 9. П. П. Лазаревъ показалъ, что между скоростью выцвѣтанія красокъ на свѣту и концентраціей окружающаго кислорода существуетъ линейная зависимость ¹⁾ и въ отсутствіи кислорода реакція протѣкаетъ съ измѣримой скоростью. Опыты качественного характера съ вліяніемъ кислорода на тепловое выцвѣтаніе были поставлены такъ: окрашенные пленки помѣщались въ стеклянныя запаянныя трубки, наполнявшіяся воздухомъ, углекислотой, или откаченныя маслянымъ насосомъ Гэде. Эти трубки погружались на 1 часъ въ кипящую воду, и затѣмъ пленки фотометрировались.

Въ таблицѣ 5 приведены результаты нѣкоторыхъ такихъ опытовъ.

Т А Б Л И Ц А V.

| | | Воздухъ. | Углекислота. | Вакуумъ. |
|-----------------|--|----------|--------------|----------|
| Cyanin | $\left. \begin{array}{l} \Delta c \\ c \end{array} \right\}$ | 0,174 | 0,128 | — |
| Lepidincyanin | | 0,242 | 0,178 | 0,150 |
| Chynaldincyanin | | 0,270 | 0,240 | — |
| Pinaverdol | | 0,098 | — | 0,059 |

Таблица (5) ясно показываетъ, что скорость реакціи теплового выцвѣтанія падаетъ съ уменьшениемъ концентрации окружающаго кислорода, и, слѣдовательно, и въ этомъ отношеніи темновой процессъ совпадаетъ со свѣтовымъ.

§ 10. Опыты съ запаянными трубками показали между прочимъ, что реакція сопровождается выдѣленіемъ газообразныхъ продуктовъ, присутствіе которыхъ можно обнаружить по ихъ характерному запаху. Для опредѣленія вліянія этихъ газообразныхъ продуктовъ на скорость реакціи былъ произведенъ рядъ слѣдующихъ опы-

¹⁾ П. Лазаревъ. Выцвѣтаніе красокъ и пигментовъ въ видимомъ спектрѣ. Москва, стр. 64, 1911.

товъ. 4 окрашенныя пленки одинаковой концентраціи помѣщались въ стеклянную трубку, при чемъ пленка № 1 была съ открытой поверхностью, пленка № 2 закрывалась чистымъ стекломъ и по краямъ заклеивалась бумагой, пленка № 3 закрывалась чистой коллодіной пленкой и, наконецъ, пленка № 4 закрывалась другой, также окрашенной пленкой. Трубка съ пластинками запаивалась и нагрѣвалась въ продолженіе 1 часа въ кипящей водѣ. Результаты этихъ опытовъ позволяютъ сдѣлать слѣдующія заключенія: 1) если газообразные продукты вообще ускоряютъ реакцію, то въ закрытыхъ пленкахъ №№ 2, 3, 4 выцвѣтаніе должно быть замѣтнѣе, такъ какъ концентрація продуктовъ, диффузія которыхъ въ окружающее пространство уменьшается, будетъ больше, 2) если ускореніе обязано не кислороду, окклюдированному въ стеклѣ или коллодіи, то въ пленкѣ № 4 выцвѣтаніе должно быть максимальнымъ, такъ какъ продукты выдѣляются не только изслѣдуемой пленкой, но и другой, закрывающей ее, 3) если образованіе газообразныхъ продуктовъ обязано не разложенію коллодія, а разложенію краски, или взаимодействию краски и коллодія, то выцвѣтаніе пленки № 4 должно быть значительнѣе выцвѣтанія пленки № 3. Результаты опытовъ, приведенные въ таблицѣ VI вполнѣ опредѣленно рѣшаютъ эти вопросы.

Т А Б Л И Ц А VI.

| | $\frac{\Delta c}{c}$ | | | |
|-----------------|----------------------|-------|-------|-------|
| | № 1. | № 2. | № 3. | № 4. |
| Cyanin | 0,375 | 0,631 | 0,650 | 0,780 |
| Lepidincyanin | 0,242 | 0,313 | 0,425 | 0,580 |
| Chynaldincyanin | 0,342 | 0,385 | 0,438 | 0,475 |
| Pinaverdol | 0,152 | 0,181 | 0,166 | 0,188 |

Реакція темного выцвѣтанія красокъ въ коллодіной пленкѣ сопровождается выдѣленіемъ газообразныхъ продуктовъ, значительно ускоряющихъ скорость процесса, въ томъ случаѣ, когда диффузія этихъ продуктовъ въ окружающее пространство затруднена.

При выцвѣтаніи красокъ на свѣту выдѣленія подобныхъ продуктовъ не наблюдалось, и мы имѣемъ дѣло, очевидно, опять съ побочными процессами, развивающимися въ окрашенной коллодіной пленкѣ при значительномъ повышеніи температуры независимо отъ теплового разложенія краски.

§ 11. Кромѣ четырехъ названныхъ выше красокъ изслѣдовалось тепловое выцвѣтаніе Pincyanol'я. Эта синія краска, очень нестойкая и легко разлагающаяся, какъ на свѣту, такъ и въ темнотѣ имѣетъ въ видимомъ спектрѣ 2 максимума поглощенія (около 630 м. μ . и 590 м. μ). Какъ показалъ П. П. Лазаревъ ¹⁾, скорость разложенія Pincyanol'я въ области абсорбціи непропорціональна поглощенной энергіи, и мы имѣемъ отклоненіе отъ закона Вант'Гоффа. П. П. Лазаревъ указываетъ на возможность объясненія этого отклоненія различными скоростями реакціи въ сосѣднихъ, налагающихся полосахъ абсорбціи.

Наблюденія показали, что и въ темномъ выцвѣтаніи Pincyanol'я существуютъ нѣкоторыя аномаліи въ сравненіи съ другими изслѣдованными красками. Прежде всего, какъ и въ случаѣ Chupaldincyanin'a и Pinaverdol'я, порядка реакціи установить не удается (измѣренія производились въ области 614 м. μ). Типичный призмѣрь теченія реакціи со временемъ представленъ въ таблицѣ (VII).

Т А Б Л И Ц А VII.

Pincyanol.

| t | $\frac{\Delta c}{c}$ | K_1' | K_2' | K_3' | $\theta = 100^\circ$ |
|------|----------------------|--------|--------|--------|----------------------|
| 0,30 | 0,121 | 0,19 | 0,46 | 0,49 | |
| 0,50 | 0,149 | 0,14 | 0,34 | 0,38 | |
| 0,83 | 0,180 | 0,10 | 0,26 | 0,29 | |
| 1,10 | 0,220 | 0,09 | 0,25 | 0,28 | |

Температурный коэффициентъ, найденный по формулѣ (7) и приведенный въ таблицѣ VIII, очень малъ сравнительно съ соответствующими коэффициентами другихъ изслѣдованныхъ красокъ ²⁾.

¹⁾ П. Лазаревъ. Выцвѣтаніе красокъ и пигментовъ въ видимомъ спектрѣ Москва, стр. 62, 1911.

²⁾ Температурный коэффициентъ свѣтового выцвѣтанія Pincyanol'я по даннымъ Б. С. Швецова равенъ 1,038.

Т А Б Л И Ц А VIII.

| $\theta_1 - \theta_2$ | η |
|-----------------------|--------|
| 95 — 113 | 2,5 |
| 82 — 95 | 2,7 |
| 94 — 113 | 2,0 |
| 96 — 114 | 2,3 |
| 82 — 96 | 2,5 |
| 93 — 108 | 2,1 |
| 79 — 93 | 2,3 |
| 85 — 100 | 2,2 |
| Средн. 2,2 | |

Но наиболее интересная особенность выцветания Pinacyanol'я — появление ясно выраженных промежуточных продуктов реакции. Довольно быстро выцветая, Pinacyanol дает сначала продукты интенсивного розового цвета с максимумом поглощения около 515 мμ. Но эти цветные продукты в свою очередь разлагаются, и окончательные продукты обладают очень незначительной абсорбцией, типа всех остальных красок. На фиг. 7 (соотв. таблица IX) кривая 1 представляет поглощение продуктов Pinacyanol'я после суточного нагревания при 126°. Кривая 2 дает абсорбцию конечных продуктов реакции после 2-х суток нагревания при 160°.

Т А Б Л И Ц А IX.

Pinacyanol. (Фиг. 7.)

1. Абсорбция продуктов после 1 сут. нагревания при 126°. (Кривая 1.)

λ 480 501 508 523 565 650

k 0,398 0,521 0,530 0,447 0,139 0,024

2. Абсорбция продуктов после 2 сут. нагревания при 160°. (Кривая 2.)

λ 480 501 508 565 650

k 0,070 0,055 0,052 0,015 0,003

3. Абсорбция продуктов световой реакции в промеж. стад. (Кривая 3.)

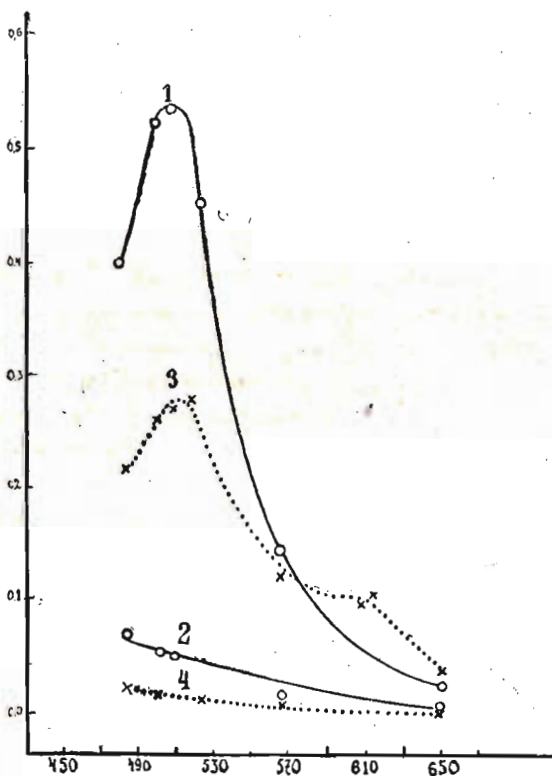
λ 481 501 508 520 565 608 615 650

k 0,219 0,257 0,262 0,275 0,121 0,095 0,101 0,033

4. Абсорбція конечныхъ продуктовъ свѣтовой реакціи. (Кривая 4.)

| | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| λ | 481 | 502 | 523 | 565 | 648 |
| k | 0,022 | 0,019 | 0,016 | 0,010 | 0,002 |

Реакція на свѣту протекаетъ совершенно аналогично. Мы имѣемъ тѣ же промежуточные продукты съ максимумомъ около 515 μ . Эти продукты на свѣту очень быстро разлагаются, и мы получаемъ почти безцвѣтную пленку. На томъ же рис. 7 (и въ таблицѣ IX) изображены



Фиг. 7.

кривыя поглощенія промежуточныхъ продуктовъ свѣтовой реакціи (2) [при чемъ максимумъ у 620 μ . соответствуетъ еще неразложившемуся *Pinasuapol'*ю] и конечныхъ продуктовъ (4). Мы видимъ, что реакція выцвѣтанія *Pinasuapol'*я протекаетъ совершенно аналогично на свѣту и въ темнотѣ въ промежуточной и окончательной стадіи. Съ другой стороны, ясно, что появленіе промежуточныхъ продуктовъ, съ абсорбціей, сравнимой съ абсорбціей самой краски, нѣсколько объясняетъ наблюдавшіяся аномаліи какъ на свѣту, такъ и въ темнотѣ. Наблюдаемый фотометрически эффектъ выцвѣтанія будетъ всегда меньше дѣйствительнаго, такъ какъ съ поглощеніемъ чистой краски суммируется поглощеніе промежуточныхъ продуктовъ, и мы имѣемъ систематически увеличивающуюся ошибку. Фотометрический анализъ въ этомъ случаѣ не даетъ возможности опредѣлить точно измѣненіе концентрации краски.

Какъ и для другихъ красокъ, скорость выцвѣтанія *Pinasuapol'*я возрастаетъ съ увеличеніемъ концентрации окружающаго кислорода, и темновая реакція сопровождается выдѣленіемъ газообразныхъ продуктовъ, значительно ускоряющихъ выцвѣтаніе.

Результаты двухъ опытовъ, аналогичныхъ съ описанными въ § 10, приведены въ таблицѣ X.

Т А Б Л И Ц А X.

Pinacyanol.

| | № 1. | № 2. | № 3. | № 4. |
|------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\frac{\Delta c}{c}$ { | 0,282 | 0,333 | 0,345 | 0,390 |
| | 0,520 | 0,540 | 0,550 | 0,680 |

§ 12. Чтобы исключить влияние коллодия и продуктовъ его разложения на тепловое выцвѣтаніе красокъ, вначалѣ предполагалось работать съ чистыми красками, нанесенными на стекло. Но оказалось, что въ температурномъ интервалѣ 60°—120° чистыя краски почти не выцвѣтаютъ. Напримѣръ, для *Cyanin*'а послѣ 10 часовъ нагрѣванія при 110° наблюдалось только едва замѣтное уменьшеніе поглощенія. Отсюда ясно значеніе влияния коллодійной среды на выцвѣтаніе красокъ. При температурахъ выше 110° краски начинаютъ возгоняться. Съ другой стороны осажденіе равномернаго слоя краски на стекло связано съ большими трудностями, и рѣдко удается приготовить двѣ пластинки одинаковой концентраціи. Наконецъ, отражательная способность приготовленныхъ, слоевъ значительно мѣняется уже послѣ короткаго нагрѣванія. Въ виду этого отъ опытовъ съ чистыми красками пришлось отказаться.

Результаты настоящей работы можно формулировать такъ:

1. Въ термостатѣ, позволявшемъ одновременно работать при разныхъ температурахъ, изучался общій кинетическій характеръ темного выцвѣтанія красокъ, нанесенныхъ въ коллодійной пленкѣ на стекло. Найдено, что *Cyanin* выцвѣтаетъ по второму порядку, *Lerindin-cyanin* по первому; для другихъ красокъ порядокъ реакціи не могъ быть опредѣленъ.

2. Температурные коэффициенты темного выцвѣтанія красокъ равны въ среднемъ 3.

3. Твердые окрашенные продукты реакціи на свѣту и въ темнотѣ оптически почти совпадаютъ. Наблюдающіяся расхожденія можно объяснить разложениемъ коллодия и другими побочными процессами.

4. Кислородъ дѣйствуетъ ускоряюще на темную реакцію.

5. Темновая реакція сопровождается выдѣленіемъ газообразныхъ продуктовъ, значительно ускоряющихъ выцвѣтаніе.

6. Разложеніе *Pinacyanol*'я на свѣту и въ темнотѣ сопровождается выдѣленіемъ промежуточныхъ твердыхъ окрашенныхъ продуктовъ съ

максимумом поглощенія около 615 мм., въ свою очередь выпѣтающихъ. Появленіемъ этихъ промежуточныхъ продуктовъ можно объяснить нѣкоторыя аномаліи, наблюдающіяся при темновомъ и свѣтовомъ выпѣтаніи *Pinasuapol'*я.

Настоящая работа произведена въ Лебедевской лабораторіи по предложенію и подъ руководствомъ проф. Н. П. Лазарева.

Считаю своимъ долгомъ и здѣсь выразить искреннюю благодарность глубокоуважаемому П. П. Лазареву за постоянную помощь въ работѣ.

Приношу благодарность также Институту Сольве, Леденцовскому Обществу и городскому университету имени Шаняв въ Москвѣ а также жертвователямъ, давшимъ проф. П. П. Лазареву, средства на веденіе работъ въ лабораторіи.

Москва. Лебедевская лабораторія.
