

O KINETICI FOTOKEMIJSKE OKSIDACIJE BIKROMATNE ŽELATINE

Smiljko Ašperger

Velika važnost kromovih spojeva u industriji i praksi razlog je, da su kemijske reakcije ovih spojeva bile predmet mnogih istraživanja. Osim toga su te reakcije i teoretski vanredno zanimljive, jer se krom pojavljuje u svojim spojevima u nekoliko oksidativnih stupnjeva, i to bilo u obliku kationa ili aniona. Kromovi anioni pokazuju pojavu dimerizacije, pa i polimerizacije. Konačno, može krom stvarati i kompleksne spojeve. Činjenica da su neki od ovih spojeva naročito oni dvovalentnog i peterovalentnog kroma nestabilni, povećava još zamršenost kemizma reakcija kromovih spojeva. Sve su te spomenute činjenice uzrok, da kod većine reakcija kromovih spojeva poznamo samo brutoreakcije jednadžbe, a ništa nije poznato, ili je poznato vrlo malo, o obliku, redoslijedu, brzini i energetici onih pre-reakcija, kojih niz stvara kemizam i kojih zbroj daje oblik brutoreakcije.

Premda nam reakcije kromovih spojeva izgledaju na prvi pogled potpuno raznovrsne, ipak postoji stanovita povezanost među njima, naročito u koliko se radi o oksidativnim reakcijama kroma. Zbog toga se je moglo očekivati, da će i kemizam tih reakcija biti identičan ili sličan, i da će se rezultati istraživanja jedne reakcije moći u stanovitom smislu primijeniti na druge slične reakcije, a to se je pokazalo i ispravnim.

Kao nastavak na kinetička istraživanja fotooksidacije glicerina sa spojevima šesterovalentnog kroma¹⁾ ispitivana je brzina fotokemijske oksidacije bikromatne želatine u bikromatno-želatinskoj ploči, pri čemu je naročita pozornost pridana djelovanju stranih tvari na brzinu procesa. Kinetika ove reakcije nije još do danas mjerena.

Fotokemijske reakcije su općenito prikladne za ispitivanje reakcionog mehanizma, jer na njihovu brzinu možemo djelovati većim brojem vanjskih utjecaja nego kod običnih termičkih reakcija, na pr. promjenom intenziteta svjetla, dužine vala i slično. Osim toga su energetske okolnosti kod fotokemijskih procesa često mnogo preglednije. Konačno, fotoelektrični način mjerenja brzine reakcije, koji je primijenjen, vanredno je prikladna metoda dajući razmjerno brzo veliki broj eksperimentalnih podataka, što u znatnoj mjeri olakšava stvaranje zaključaka s obzirom na reakcioni mehanizam.

¹⁾ K. Weber i S. Ašperger, Nature, 157, 373 (1946); Journ. Chem. Soc. 1948, 2119.

Opis aparature i način rada

Brzina fotooksidacije različitih spojeva (akceptora kisika) sa spojevima šesterovalentnog kroma može se vrlo dobro pratiti mjerenjem apsorpcije svijetla nastalog reakcionog produkta. Kao izvor svijetla kod tih mjerenja služila je projekciona žarulja od 500 W/110 V. Stakleni toplinski filter apsorbirao je infracrvene zrake, a propušteno svijetlo, prošavši kroz kondenzorleće, osvjetljavalo je bikromatno-želatinsku ploču. Na ploču je prema tome padalo bijelo svijetlo čitavog emisionog područja projekcione žarulje, izuzevši toplinske zrake. Pod utjecajem tog svijetla žuto do narančasto obojena bikromatno-želatinska ploča postaje smeđa od nastalih kromovih spojeva nižeg oksidativnog stupnja (kromi-kromata: $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, odnosno CrO_2^2). Te novo stvorene tvari apsorbiraju sve više svijetla. Stoga kroz narančasti filter, (GG11 Schott. Gen. Jena), stavljen neposredno iza bikromatno-želatinske ploče, prodire sve slabije svijetlo do selenove fotostanice. Nastala fotostruja dovodi se zatim na zrcalni multiflex-galvanometar, kojega je osjetljivost $2,6 \cdot 10^{-9}$ ampera po crtici skale. Na linearnoj skali galvanometra moći ćemo svakog časa očitati propusnost, odnosno apsorpciju svijetla, a na logaritmičkoj skali ekstinkciju, linearnu funkciju koncentracije smeđeg reakcionog produkta, a logaritmičku funkciju apsorpcije svijetla. Kako bi intenzitet svijetla projekcione žarulje bio uvijek jednak, održavan je napon gradske mreže konstantnim na 100 V.

Brzina fotokemijske oksidacije bikromatne želatine u ploči mjerena je dakle fotoelektričnim određivanjem ekstinkcije smeđeg reakcionog produkta. Stvaranjem smeđeg reakcionog produkta poraste vrijednost ekstinkcije u spektralnom području izvan područja apsorpcije bikromata. Porast ekstinkcije predstavlja linearnu funkciju porasta koncentracije reakcionog produkta, a time i brzine reakcije. Kako se apsorpcije bikromata i kromi-kromata protežu na različita spektralna područja, bilo je moguće provoditi određivanje ekstinkcije direktno za vrijeme fotokemijske reakcije, pri čemu je svijetlo projekcione žarulje istovremeno služilo za fotoelektrično mjerenje ekstinkcije. U tu svrhu bilo je potrebno provoditi određivanje ekstinkcije uz upotrebu spomenutog narančastog filtra. Do fotostanice dolazilo je prema tome samo ono svijetlo, koje je propustio narančasti filter, a to je žuto i crveno svijetlo, dakle upravo ono, koje i bikromat propušta. Promjena intenziteta svijetla, koje do fotostanice dopire, ovisi prema tome samo o koncentraciji smeđeg

²⁾ J. M. Eder. Journ. f. prakt. Chem. 14, 294 (1879); Eder's Jahrbuch f. Photographie u. Reproduktionstechnik 1905, str. 48; Eder's ausführliches Handbuch d. Photographie 1896, Bd. IV. 3. Heft, str. 327.

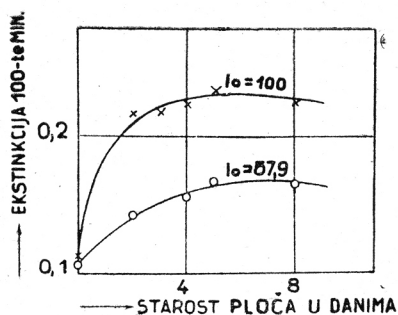
kromi-kromata, a nije pod utjecajem promjene koncentracije bikromata, iako se i njegova koncentracija tokom reakcije mijenja.

Bikromatno-želatinske ploče pripravljanje su na slijedeći način: određena količina želatine ostavila se da bubri u određenoj količini destilirane vode dva sata kod sobne temperature. Nabubrena želatina ugrijava se na 35°C u vremenu od pet minuta. Otopljenoj želatini dodana je stanovita količina kalijeva bikromata, a točno određena količina tekuće smjese nalivena je na staklene ploče, koje su zatim polako sušene.

Utjecaj starenja ploča na brzinu fotooksidacije

Bikromatno-želatinska otopina nije spram djelovanja svijetla gotovo uopće osjetljiva. Ploča postaje osjetljiva tek kada se osuši. Prisustvo vode koči brzinu reakcije u znatnoj mjeri. Može se prema tome zaključiti, da će i starost ploče morati igrati stanovitu ulogu kod brzine reakcije. S vremenom gubi naime ploča sve više vlage, dok se ne uspostavi ravnoteža između vode u ploči i vlage u uzduhu.

Niz ovih mjerenja izvršen je kod potpunog (100%-tnog) intenziteta svijetla projekcije žarulje i kod 57,9%-tnog intenziteta, koji je postignut slabljenjem osnovnog intenziteta pocrnjelim bakrenim mrežicama.



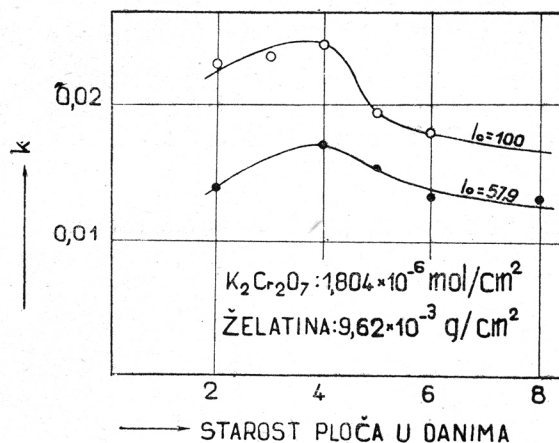
Sl. 1.

Na slici 1. prikazana je ovisnost ekstinkcije u 100-toj minuti od starosti ploče, i to kod 100%-tnog i 57,9%-tnog intenziteta svijetla.

Vidimo, da je kod svježih ploča ekstinkcija 100-te min. približno jednaka nuli. Krivulje idu preko maksimuma, koji predstavlja optimum vlage. Presušivanjem ploča brzina reakcije po-

stepeno opada. Iako dakle voda sprečava fotoproces, ipak je stanovita količina vlage za reakciju prijeko potrebna.

Analogno se i konstanta brzine monomolekularne reakcije mijenja preko maksimuma, kako to pokazuje sl. 2.



Sl. 2.

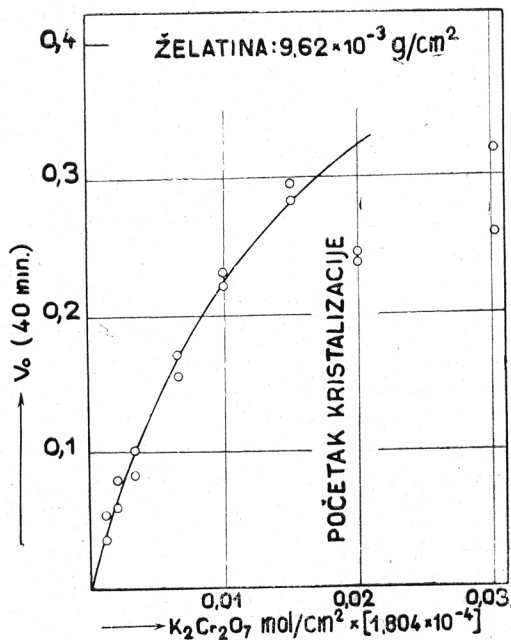
Tabela 1

$K_2Cr_2O_7: 1,804 \cdot 10^{-6} \text{ mola/cm}^2$ $\text{Želatina: } 9,62 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$ $t = \text{reakc. vrijeme u min., } E = \text{ekstinkcija}$ $k = \text{konstanta brzine monomolekularne reakcije}$ $\text{Starost ploča: 8 dana}$		
t	E	k
4	0,012	0,0146
9	0,024	0,0135
15	0,038	0,0133
22	0,050	0,0123
30	0,068	0,0131
38	0,083	0,0133
44	0,090	0,0128
54	0,103	0,0126
60	0,115	0,0137
67	0,123	0,0132
80	0,132	0,0125
98	1,150	0,0129
105	0,158	0,0134
117	0,166	0,0135
140	0,184	$k_{\text{sred.}} = 0,0132$
147	0,186	
165	0,195	
180	0,200	

Fotooksidacija bikromatne želatine pokazuje naime pseudomonomolekularan karakter, kako je to pokazano u tabeli 1. na jednom mjerenju, sprovedenom kod 57,9% intenziteta svijetla.

Utjecaj koncentracije bikromata na brzinu fotooksidacije

Koncentracija kalijeva bikromata varirana je u širokom intervalu od najmanjih pa do najvećih mogućih koncentracija. Veće koncentracije bikromata od $4,330 \cdot 10^{-6}$ mola/cm² nije imalo smisla uzimati, jer je bikromat tada iskristalizirao u većim količinama u samoj ploči. Sl. 3. pokazuje ovisnost početnih brzina (v_0 40. min.) od koncentracije bikromata. Vidimo, da povećanjem

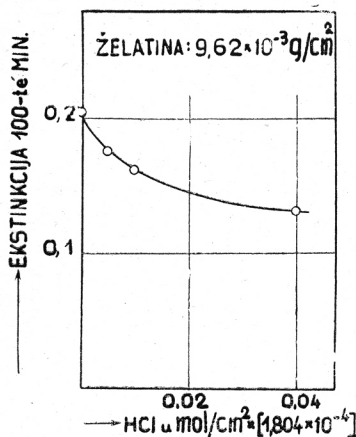


Sl. 3.

koncentracije bikromata raste početna brzina u početku gotovo linearno. Kod koncentracije $K_2Cr_2O_7$ od $1,804 \cdot 10^{-4} \cdot 0,02$ mola/cm² počinje kristalizacija bikromata u ploči tokom sušenja. Pravičan tok krivulje je prekinut, a vrijednost početne brzine reakcije opada. Kristalizacijom smanjuje se naime koncentracija kalijeva bikromata u ploči (kristalizacija iz presičenih otopina), a i podjela bikromata u ploči nije više jednakomjerna, tako da je pravičan tok krivulje prekinut.

Utjecaj kiseline i lužine na brzinu fotooksidacije

Koncentracija kiseline varirana je do $7,216 \cdot 10^{-6}$ mola HCl/cm². Kod još većih koncentracija kiseline ploča se navora i pretrpi promjene koloidno-kemijske prirode. Rezultate mjerenja prikazuje sl. 4.



Sl. 4.

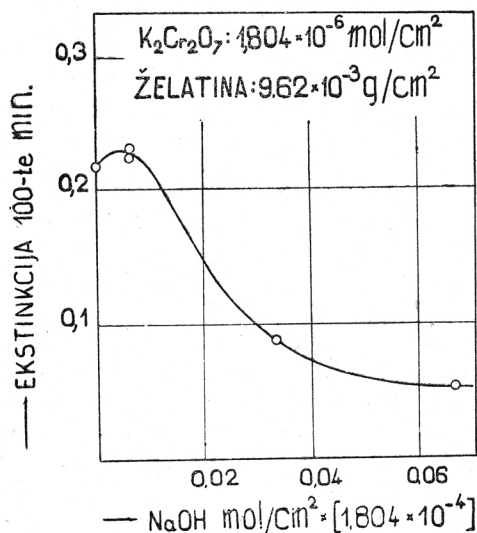
Povećanje koncentracije NaOH uzrokuje najprije mali porast brzine reakcije, a daljnje povećanje iznad koncentracije od $12,015 \cdot 10^{-7}$ mola NaOH/cm², opet naglo smanjuje brzinu reakcije. Sl. 5. pokazuje tok krivulje, koja ide preko maksimuma.

Budući da dodatak kiseline kao i dodatak lužine djeluju negativno na brzinu reakcije, jasno je, da mora postojati optimum p_H , s obzirom na brzinu fotooksidacije. Kako se vidi iz eksperimenata, taj optimum postizemo malim dodatkom lužine.

Dalje se je pokazalo, da najveću brzinu fotooksidacije u ploči postizemo onda, kada p_H bikromatno-želatinske otopine, iz koje se priređuje ploča, odgovara izoelektričnoj točki. Prema literaturi³⁾ imade želatina izoelektričnu točku kod $p_H = 4,7$. Našoj bikromatno-želatinskoj otopini određen je p_H i iznosio je 3,1. Razmjerno malenom p_H uzrok je kisela reakcija bikromata. Zatim je određen p_H bikromatno-želatinske otopine uz onaj dodatak lužine ($12,015 \cdot 10^{-7}$ mola NaOH/cm²) kod kojeg je postignut maksimum brzine u ploči. Dobivena vrijednost

³⁾ R. Höber, Physikalische Chemie der Zelle u. der Gewebe, Leipzig 1926, str. 206.

za p_H iznosila je 4,3, a ta vrijednost je blizu p_H -broju bikromatno-želatinske otopine u izoelektričnoj točki (4,7). Uzmemo li u obzir, da je želatina vrlo slabo definiran sistem, a njene osobine su u uskoj vezi s njenom provenijencijom, to spomenuti p_H u izoelektričnoj točki ne smijemo odviše striktno shvatiti.

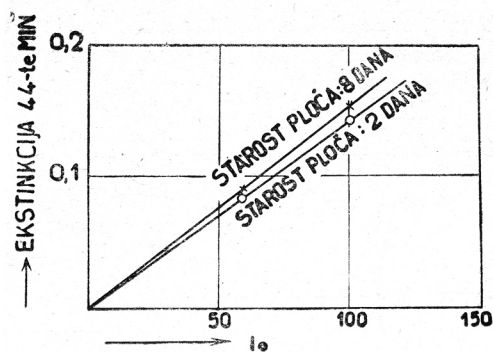


Sl. 5.

Budući da kiselina vrlo jako peptizira želatinu, razumljivo je, da će se brzina reakcije morati u kiseloj otopini smanjiti. Isto tako peptizira želatinu i lužina, a kočenje brzine reakcije uslijedi osim toga još i djelovanjem OH⁻, jer se stvaraju neutralni kromati, koji su jedva fotoaktivni, tako da je negativno djelovanje lužine na brzinu reakcije izrazitije od djelovanja kiseline.

Utjecaj intenziteta svijetla

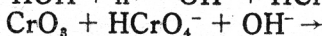
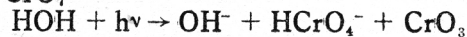
Osim sa 100%-tnim intenzitetom svijetla načinjen je niz mjerenja i kod oslabljenog 57,9%-tnog intenziteta svijetla ($I_0=57,9$). Mjerenja su izvršena sa pločama različite starosti od 2 do 8 dana, a intenzitet svijetla oslabljen je pocrnjelim bakrenim mrežicama. Izmjerene ekstinkcije proporcionalne su intenzitetu svijetla, kako se to vidi na sl. 6., na dva slučaja kod ploča starih 2 i 8 dana.



Sl. 6.

O reakcionom mehanizmu

Pokazano je⁴⁾, da se kod fotooksidacije glicerina s kalijevim bikromatom primarni fotokemijski akt sastoji u skoku elektrona unutar hidratiziranog bikromatnog jona, u kojem se tako poremeti elektronska ravnoteža, pri čemu se oslobodi CrO_3 , koji vrši oksidaciju. Očekujući slični reakcioni mehanizam i onda, ako se umjesto glicerina upotrebi kao akceptor kisika želatina, razrađen je analožno reakcioni mehanizam i kod fotooksidacije bikromatne želatine, koji bi se principijelno odvijao u slijedeća tri reakciona stupnja:



U ovom nizu prareakcija CrO_3 predstavlja nestabilni reakcioni međuprodukt. Reakcija (1) odgovara elementarnom aktu apsorpcije svjetla, te se i u odsutnosti drugih reakcionih komponenata (glicerina, želatine i t. d.) odvija u otopinama bikromata djelovanjem svjetlosne energije. Po reakcionoj shemi (1) veže se energija svjetla na kemijski način (endoenergetska kemijska reakcija), dok se reakcijom (2) ta vezana energija predaje toplinskom rezervoaru sustava (egzotermna reakcija). Na taj način se energija svjetla pretvara tokom apsorpcije (u odsutnosti drugih reakcionih komponenata) u toplinu. Reakcija (3) je termička prareakcija, koja se nadovezuje na primarni fotokemijski akt, te se istovremeno zbiva s reakcijom (2).

⁴⁾ K. Weber i S. Ašperger, loc. cit.

Spomenutom reakcionom mehanizmu odgovara kinetička jednadžba (4), izvedna na temelju konstantnosti koncentracije reakcionog međuprodukta

$$+ \frac{d[\text{CrO}_2]}{dt} = \frac{k_1 I_0 [\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} \text{--} \text{HOH}] [\text{želatina}]}{k_2 [\text{HCrO}_4^-] [\text{OH}^-] + [\text{želatina}]} \quad (4)$$

a za slučaj stalne koncentracije želatine dobivamo jednadžbu

$$+ \frac{d[\text{CrO}_2]}{dt} = \frac{k' [\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} \text{--} \text{HOH}]}{k'' [\text{HCrO}_4^-] [\text{OH}^-] + 1} \quad (5)$$

Može se pokazati, da pojedini članovi kinetičke jednadžbe odgovaraju eksperimentalnim podacima. Jednadžba (4) zahtijeva linearnu ovisnost brzine reakcije od intenziteta svijetla I_0 , što je i eksperimentalno dokazano (vidi sl. 6.). Također je i eksperimentalno utvrđen porast brzine reakcije povećanjem koncentracije bikromatnog jona $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}]$, kao i linearna ovisnost brzine reakcije od koncentracija $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, koje su manje od $2 \cdot 10^{-6}$ mola/cm² (vidi sl. 3.), kada kinetička jednadžba (5) poprima oblik

$$+ \frac{d[\text{CrO}_2]}{dt} \cong k' [\text{Cr}_2\text{O}_7^{--} \text{--} \text{HOH}]. \quad (6)$$

Nadalje, ustanovljena činjenica, da postoji optimum vlažnosti obzirom na brzinu reakcije, (vidi sl. 2.) govori za postojanje hidratiziranih bikromatnih jona, unutar kojih dolazi do skoka elektrona uz oslobađanje OH^- .

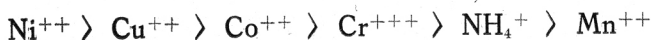
Konačno nam jednadžba (4) još kaže, da joni OH^- i HCrO_4^- smetaju i sprečavaju reakciono zbivanje. I to je eksperimentalno potvrđeno, jer je ustanovljeno, da dodatak NaOH (vidi sl. 5.) u znatnoj mjeri smanjuje brzinu reakcije, a s druge strane, neutralni kromati, koji hidrolizom svakako daju i jone HCrO_4^- , jer dva da su fotoaktivni.

Kod uloge hidroksilnog i hidrokromatnog jona mogu biti međutim od odlučnijeg utjecaja još i drugi faktori, tako energetski razlozi kod fotokemijskog elementarnog akta, odnosno djelovanje kromatnog jona kao unutarnjeg filtra. U tom pogledu jednadžba (4) ne daje potpunu sliku reakcionog zbivanja.

No i ako se sve ovo uzme u obzir, ipak se može ustanoviti, da spomenuta jednadžba (4) i reakcioni mehanizam, na kojem se ona temelji, na čelno odgovaraju kinetici fotokemijske oksidacije bikromatne želatine.

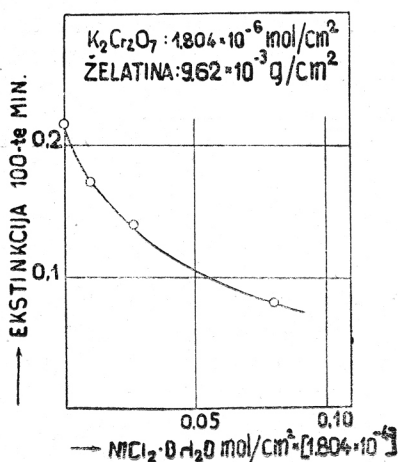
Djelovanje stranih tvari

Ispitano je kvantitativno djelovanje mnogih kationa na brzinu reakcije i ustanovljen je slijedeći redoslijed djelovanja:



Kationi ostalih elemenata (Na^+ , K^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Cd^{++} , Ru^{+++}) zaostaju u svome djelovanju za spomenutim kationima.

Općenito je utvrđeno, da je redoslijed djelovanja kationa analogan onom kod gašenja fluorescencije, a to je još jedan dokaz, da postoji uska veza između kočenja fotokemijskih reakcija i gašenja fluorescencije, koji govori za zajednički mehanizam djelovanja negativnog katalizatora.



Djelovnije Ni^{++} (sl. 7.) vjerno je dano inhibitorском једnadžbom по E. Baur-u i C. Ouellet-u⁵⁾ $\frac{v}{v_0} = \frac{1}{1 + \beta[D]}$, gdje v_0 i v znače brzine reakcija, kada je koncentracija inhibitora 0, odnosno D, a β je konstanta karakteristična za reakciju i za inhibitor. Namjesto v_0 uvrštena je ekstinkcija 100-te minute, dobivena za slučaj, da je koncentracija inhibitora jednaka nuli, a iznosi 0,215. v su ekstinkcije 100-te minute, koje odgovaraju

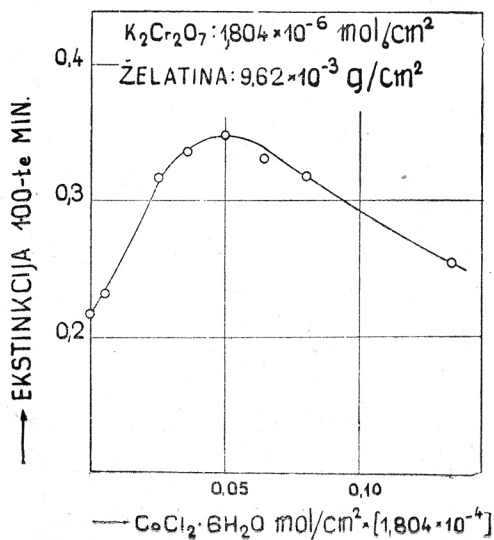
⁵⁾ E. Baur, Helv. chim. Acta, 1, 186 (1918); Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., 34, 595 (1928); Helv. chim. Acta, 12, 793 (1929); Z. physikal. Chem., 16, 936 (1931). C. Ouellet, Helv. chim. Acta, 14, 936 (1931).

različitim koncentracijama niklovog klorida, a očitane su sa sl. 7. Konstantnost inhibitorske konstante β vidi se iz tabele 2.

T a b e l a 2

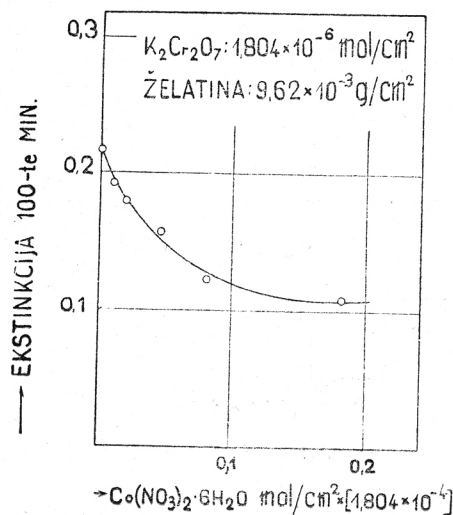
D = $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u mol/cm^2	β
$1,804 \cdot 10^{-6}$	$1,33 \cdot 10^5$
$3,640 \cdot 10^{-6}$	$1,16 \cdot 10^5$
$5,410 \cdot 10^{-6}$	$1,13 \cdot 10^5$
$9,020 \cdot 10^{-6}$ polovična koncentracija	$1,11 \cdot 10^5$
$1,443 \cdot 10^{-6}$	$1,18 \cdot 10^5$

Analogno se i djelovanje bakrenog sulfata može prikazati inhibitorskom jednadžbom. Vrijednost inhibitorske konstante je u ovom slučaju $0,95 \cdot 10^5$.



Od kobaltovih soli ispitano je djelovanje kobaltovog klorida $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kobaltovog nitrata $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i kobaltovog acetata $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Sl. 8. i 9. prikazuju rezultate mjerenja s dodatkom kobaltovog klorida i nitrata. Djelovanje kobaltovog acetata posve je analogno djelovanju kobaltovog ni-

trata. Dok kobaltov acetat i nitrat smanjuju u znatnoj mjeri brzinu procesa, kobaltov klorid, kada je u koncentraciji od približno 10^{-5} mola/cm², povećava brzinu za oko 120%. Otopine svih triju soli su crvenkaste boje. No dok su ploče, pripravljene sa kobaltovim nitratom i acetatom crvenkaste, ploča, pripravljena uz dodatak kobaltovog klorida, zelene je boje. Ploča pozeleni tek kad se osuši, a dok je svježe nalivena, u boji se ne razlikuje od ploča priređenih s dodatkom drugih kobaltovih soli.



Da se ispita ta pojava, priređena je bikromatno-želatinska ploča bez dodatka kobaltovog klorida, koja je žute boje. Zatim je priređena kobaltno-želatinska ploča (bez bikromata). Dok je ploča bila vlažna, bila je crvenkasta od otopine kobaltovog klorida, no osušena, intenzivno je poplavila.

Stavimo li žutu i plavu ploču zajedno, jednu na drugu, dobijemo onu istu zelenu boju, koju ima osušena bikromatno-želatinska ploča uz prethodni dodatak kobaltovog klorida.

I spektroskopska analiza je pokazala, da su vrpce apsorpcije zelene ploče i žuto-plave kombinacije posve identične, kako se to vidi iz tabele 3.

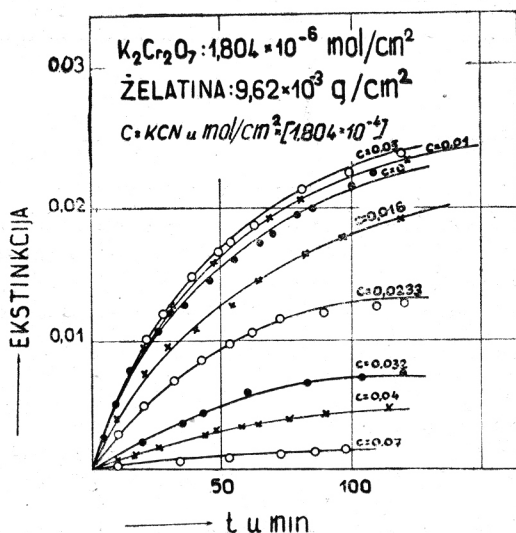
Vidimo, da u slučajevima (2) i (4) imademo doista ista apsorpciona područja. Može se prema tome zaključiti, da bikromat i kobaltov klorid nisu međusobno reagirali, nego da se radi o fizikalnoj smjesi jedne i druge komponente u želatini, tako da rezultira zelena boja.

Tabela 3

Želatina: $9,62 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^2$

Br.	Sastav ploče	Apsorpciono područje
(1)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 8,407 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$	Apsorbira u crvenom do 600 mμ a ostali dio spektra propušta.
(2)	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 8,407 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 1,804 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$	Apsorbira u crvenom do 600 mμ a u modrom do 460 mμ; 460 do 600 mμ propušta.
(3)	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 : 1,804 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$	Apsorbira u modrom do 460 mμ, a ostali dio spektra propušta.
(4)	Kombinacija od (1) i (3)	Apsorbira u crvenom do 600 mμ a u modrom do 460 mμ; 460 do 600 mμ propušta.

Prema Basset-u i Croucher-u⁴⁾ može pod stanovitim uslovima kobaltov klorid 6-hidrat prijeći u nedisociirani kom-

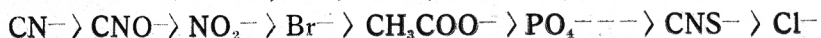


pleks $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, koji je modre boje. Vrlo je vjerojatno, da se upravo taj spoj stvori u osušenoj ploči, a pozitivno katalitičko djelovanje specifično je za taj nedisociirani kompleks. Sam ko-

⁴⁾ Abegg's Handbuch d. anorg. Chemie, Kobalt, Leipzig 1934, str. 236.

baltov kation djeluje naprotiv negativno katalitički, kako nam to pokazuju mjerenja sa kobaltovim acetatom i nitratom.

Sumarni redoslijed djelovanja aniona je slijedeći:



Činjenica, da Br^- i CNS^- djeluju jače od Cl^- , predstavlja anomaliju s obzirom na funkcionalnu vezu, koja postoji između redoks-potencijala i inhibitoriskog djelovanja s jedne strane, i hidratacije jona halogena i inhibitoriskog djelovanja s druge strane.

Cijanid i cijanat u koncentracijama od $9,02 \cdot 10^{-6}$ mola/cm² reakciju praktički potpuno zaustavljaju. Djelovanje cijanida prikazano je na sl. 10., a odvija se preko maksimuma, koji se nalazi kod $0,005 \cdot 1,804 \cdot 10^{-4}$ mola KCN/cm².

Vrlo jako negativno katalitički djeluju i nitriti. Acetati djeluju nešto slabije. Polovične koncentracije odgovarajućih soli prikazane su u tabeli 4., a pokazuju, da su cijanid i cijanat uopće najjači inhibitori za fotooksidaciju bikromatne želatine.

Tabela 5

Strana tvar	Polovična konc. u mol/cm ² pov. ploče
KCN	$4,65 \cdot 10^{-6}$
KCNO	$5,05 \cdot 10^{-6}$
NaNO ₂	$8,66 \cdot 10^{-6}$
Co(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	$1,80 \cdot 10^{-5}$

Ispitan je i veliki broj poznatih organskih inhibitora, kao i niz redoks-boja, no svi ti organski spojevi znatno zaostaju u inhibitorskom djelovanju za anorganskim.

Praktično značenje ovih ispitivanja može doći do izražaja u reprodukcionalnoj tehnici, naročito u vezi s pozitivnom i negativnom katalizom.

ZAVOD ZA KEMIJU
FARMACEUTSKI FAKULTET
ZAGREB

Primljeno 29. rujna 1948.

ABSTRACT

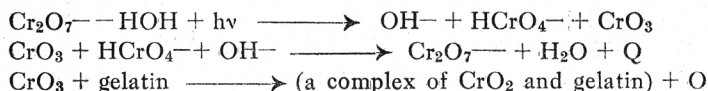
Kinetics of the photochemical oxidation of bichromate gelatin

by

Smiljko Ašperger

The velocity of the photochemical oxidation of the dried bichromate gelatin on plates has been examined by determining photoelectrically the extinction of the brown products of reaction (chromi-chromate $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ and CrO_2 resp.).

Continuing previous researches on the photooxidation of glycerol with potassium bichromate, a reaction mechanism for the oxidation of bichromate gelatin has been worked out as follows:



This reaction mechanism corresponds in principle with the kinetics of the photochemical oxidation of bichromate gelatin.

The highest velocity of the photooxidations has been attained when the pH of the solution, used for the preparation of the plate, corresponded to the isoelectrical point of the gelatin. There exists an optimum in the water content of the plate with regard to the velocity of reaction, connected with the existence of hydrated bichromate ions. Under the influence of light there is a shift of an electron inside those hydrated ions, as shown in the reaction mechanism.

The action of many cations which tend to diminish the velocity of the reaction has been investigated, and the degree of interference established as follows:



The ions Na^+ , K^+ , Sr^{++} , Mg^{++} , Cd^{++} , Ru^{+++} lag considerably in their action behind those mentioned first.

The sequence of the degree of interference is analogous to the one observed in case of the extinction of fluorescence, which furnishes another proof that there is a close connection between the inhibition of photochemical reactions and the extinction of fluorescence, showing thus that both phenomena have the character of a negative catalyst.

Addition of cobalt chloride in an optimal concentration increases the velocity of reaction for 120 p. c. By spectral analysis of the plates it has been established, that the catalytic action is not due to the ions of the solution, as both Co^{++} and Cl^- are catalytically negative, but to the blue complex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, which has been formed in the plate during the process of drying.

For the anions the following sequence of the degree of interference has been established:



The cyanides and cyanates in concentrations of about 10^{-5} M/ccm of the surface of the plate, stop the reaction almost completely. The sequence of the action of the anions $\text{Br}^- > \text{CNS}^- > \text{Cl}^-$ is somewhat anomalous, considering the existing relationship between the redox-potentials and the inhibitory action on the one side, and the hydration of the ions and the inhibitory action on the other side.

A number of known organic inhibitors has been examined as well as a series of redox colours, but all of them show a much weaker inhibitory action as compared with the inorganic ones.

CHEMICAL INSTITUTE
FACULTY OF PHARMACY
ZAGREB (CROATIA)

[Received, September 29, 1943]