

## O FOTOGALVANSKIM POJAVAMA KOD ORGANSKIH REDOKS-SUSTAVA. I.

### BECQUERELOV FOTOGALVANSKI VOLUMNI EFEKT U SISTEMU TIONIN-TIOZINAMIN

Egon Matijević

Ispitan je Becquerelov efekt kod redukcije tionina u prisutnosti tiozinamina. Postignute su znatne promjene redokspotencijala sistema djelovanjem svijetla. Ustanovljeni su utjecaji različitih tvari na tu pojavu, poglavito utjecaji anorganskih oksidacionih i redukcionih sredstava, a od organskih tvari ispitan je utjecaj polifenola. Nadeni su uvjeti, pod kojima se efekt može povećati, odnosno poništiti. Postavljena je teorija Becquerelovog efekta, a sam sistem je ispitan kinetički. Izvršena je klasifikacija fenomena, koji se mogu ubrojiti u Becquerelov efekt.

#### Uvod

Fotogalvanski volumni efekt zapravo je jedan od fenomena, koji se inače često jednostavno zove Becquerelovim efektom. Pod Becquerelovim efektom u širem smislu podrazumijevamo naime svaku promjenu elektromotorne sile, koja nastaje pod utjecajem svijetla u članku složenom od elektroda i elektrolitne otopine. Sam se efekt javlja onda, kad se radi s fotoaktivnim elektrodama u inaktivnim elektrolitima, ili s fotoinaktivnim elektrodama u fotoaktivnim elektrolitnim otopinama. Efekti mogu biti izazvani bilo reverzibilnim kemijskim reakcijama na elektrodi ili u elektrolitu, a mogu biti i posljedica određenih ireverzibilnih reakcija. S obzirom na raznolikost u uzrocima Becquerelova efekta postojala je u literaturi velika nedosljednost u terminologiji, kad se radilo o detaljnijem definiranju Becquerelova efekta. Bilo bi stoga korisno, kad bi se svi mogući fenomeni sistematizirali tako, da se pojave promjene potencijala elektrode, koje su izazvane svjetlom, a kojima uzrok *nije* u promjeni neke reverzibilne kemijske ravnoteže, nazovu Becquerelovim fotovolta efektom, koji prema mjestu reakcije može biti elektrodni ili volumni. Efekti nastali zbog *promjene* položaja kemijske ravnoteže (redoksravno-

teže) pod utjecajem svijetla, zvali bi se prema tome prijedlogu Becquerelovi fotogalvanski efekti. I oni mogu biti elektrodni i volumni.

Od spomenutih efekata u kemijskom će pogledu najzanimljiviji biti fotogalvanski volumni efekt, jer ga redovito izazivaju reverzibilne reakcije u fotoaktivnim redoks-sistemima, koje mogu poslužiti za studiranje različitih termodinamičkih i kinetičkih zakonitosti. Redokspotencijal (E) nekoga sistema, čiju veličinu možemo izraziti jednadžbom

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oks}]}{[\text{red}]} \quad (1)$$

predstavlja termodinamičku veličinu, jer je

$$A = E n F$$

izraz za maksimalnu radnju A, koju nam sistem može dati kod provedbe odnosno redoksreakcije; ta radnja i *afinitet* reakcije, koji je brojčano jednak maksimalnoj radnji, temeljne su veličine kemijske termodinamike. S druge strane moguće je — praateći vremenski promjene potencijala — odrediti i osnovnu kinetičku veličinu, konstantu brzine reakcije. Poznati su radovi<sup>1)</sup>, u kojima je uspjele naći *kvantitativnu vezu* između *normalnih* redokspotencijala ( $E_0$ ) nekih tvari i konstanta brzina njihovih reakcija.

Sasvim je sigurno, da će redokspotencijal reakcijskih komponenta igrati i kod fotokemijskih reakcija važnu, vjerojatno *odlučnu* ulogu. To je osobito značajno, jer neki autori zastupaju mišljenje, da je za fotokemijske reakcije presudno važna fluorescencija, t. j. činjenica, da fotoaktivnost pripada samo tvarima, koje fluoresciraju.<sup>2)</sup> Izvedeni pokusi pokazat će, da se na temelju fotoaktivnosti tionina mogu postići značajni fotogalvanski efekti, a da tionin u vodenim otopinama pri tom uopće ne fluorescira. Želimo li ispitati ulogu redokspotencijala kod fotokemijskih reakcija, korisno će nam poslužiti metoda mjerenja samih redokspotencijala nekih elektroda, u čijim se elektrodnim posudama odigravaju fotokemijske redoksreakcije. Na taj ćemo način sigurno dobiti jasnu sliku o ulozi, koja se može pripisati

<sup>1)</sup> Dimroth O., *Angew. Chem.*, **46**, 571—6 (1932); Holst G., *Z. physikal. Chem.*, **A 178**, 282—92 (1937); Breitenbach I. W. i Breitenbach H. L., *Z. physikal. Chem.*, **A 190**, 361 (1942); Weber K., *Z. physikal. Chem.*, **A 172**, 459 (1932); *Z. Elektrochem.*, **43**, 663 (1937).

<sup>2)</sup> Weiss J., *Nature*, **138**, 80—81 (1936); Hurd F. i Livingston R., *J. Physical. Chem.*, **44**, 865—73 (1940); Frank I. i Livingston R., *J. Chem. Physics*, **9**, 184—90 (1941).

redokspotencijalima kod fotokemijskih pretvorbi. Takve podesne reakcije su izbljeđivanje boja u prisutnosti reduktivnih sredstava, koja često zovemo *akceptorima* kisika.

U ovoj je radnji podvrgnut ispitivanju takav sistem, koji se sastoji od tionina u prisutnosti tiozinamina, a predstavlja *fotogalvanske članke*, koji pokazuju promjenu elektromotorne sile zbog B e c q u e r e lova volumnog efekta.<sup>3)</sup> Fotoaktivni sistemi izabrani su tako, da se uvijek zbivaju jasne, jednostavne i brze fotokemijske reakcije, što je omogućilo ispitivanje utjecaja *stranih* tvari, naročito inhibitora<sup>4)</sup>, pa oksidacionih i redukcionih sredstava i t. d. Na taj se način moglo ustanoviti, pod kakvim se uvjetima daje prvobitni B e c q u e r e lov efekt povećati, odnosno oslabiti ili posvema poništiti. Osim toga bilo je moguće ustanoviti, kakvu ulogu igra redokspotencijal kod pojave inhibicije.

## EKSPERIMENTALNI DIO

### 1. Opis aparature

Promjene redokspotencijala na platinskoj elektrodi u ispitivanim sistemima mjerene su metodom kompenzacije prema zasićenoj kalomel elektrodi<sup>5)</sup>. U tu svrhu poslužio je Pehavi C aparat tvrtke Hartmann & Braun. Otopine, kojima je mjerena promjena redokspotencijala, osvjetljavane su u planparalelnoj kiveti od optičkoğa stakla, veličine 10×10×1 cm. Kiveta se za vrijeme mjerenja nalazila u termostatu kod stalne temperature od 25°. Termostat je bio optički, t. j. s prednje i stražnje strane imao je optičko staklo. Platinska je elektroda bila direktno urojnena u otopinu, a zasićena je kalomel elektroda imala kontakt s otopinom preko štapića od porozne gline. Pt-elektroda je poslije svakog mjerenja dobro ispirana destiliranom vodom i žarena, a glineni štapići iskuhani su u destiliranoj vodi i pohranjeni u zasićenoj otopini kalijeva klorida.

Kao izvor svijetla služila je projekciona žarulja od 500 W i 110 V. Da ne dođe do promjene intenziteta svijetla, zbog

<sup>3)</sup> Sličan sistem, tj. tionin + Fe<sup>++</sup> obradio je E. Rabinowitsch (J. Chem. Physics, 8, 551—59, 560 (1940)), ali on nije mjerio kinetički i nije ispitivao utjecaj stranih tvari i inhibitora.

<sup>4)</sup> Utjecaj inhibitora na B e c q u e r e lov efekt ispitivao je do sada, čini se, jedino G. T r u e m p l e r (Z. physikal. Chem., 90, 385—457 (1915)), i to kvalitativno, na sistemu urano-uranil sulfat.

<sup>5)</sup> Rezultati u ovoj radnji preračunati su na normalnu vodikovu elektrodu kao nul točku.

promjene napetosti izvora struje, uključen je u krug struje žarulje promjenljivi otpor, pomoću kojega se održavala stalna napetost od 96 V<sup>6)</sup>. Svijetlo projekcione žarulje prolazilo je kroz okrugli otvor zaslona, na kojemu se nalazio stakleni jenski termofiltar (s jakom apsorpcijom u ultracrvenom dijelu spektra, a s gotovo potpunom propusnošću za valove s dužinom od 400—700 m $\mu$ ); zatim je — prošavši kroz kondenzor leće — padalo na kivetu, i to tako, da je oštra slika niti žarulje padala nekoliko centimetara iza kivete. Kako se vidi, pokusi su izvedeni sa spektralno nerastavljenim svijetlom (bijelim svijetlom) projekcione žarulje. U fotokemijskim radovima se često upotrebljava monokromatsko svijetlo, međutim dobivanje jakog i stalnog izvora svijetla potrebne točno određene dužine vala predstavlja u eksperimentalnom pogledu teško rješiv problem. Rad s polikromatskim svijetlom je eksperimentalno znatno jednostavniji, a ima i svoje teoretsko opravdanje.

Koncentracija boje iznosila je redovito  $1.10^{-4}$  mola/l, a koncentracija tiozinamina  $1.10^{-2}$  mola/l. Najveći dio mjerenja izveden je u struji prečišćenoga kupovnog ugljikovog dioksida. Strujom CO<sub>2</sub> ujedno je miješana otopina u kiveti.

## 2. Rezultati mjerenja

### Mjerenja bez dodataka

Mjerenja, izvedena redoks-sistemom tionina (Lauth violet), prikladna su zbog toga, što tionin u prisutnosti akceptora u svijetlu lijepo i brzo blijedi, pa je proces moguće i okom pratiti. Osim toga poznat je normalni redokspotencijal tionina, i to za široko pH područje<sup>7)</sup>. Kao akceptori kod izbljeđivanja boja najprikladniji su tiozinamin (aliltiourea) i njegovi derivati<sup>8)</sup>. Otopine tih akceptora ne apsorbiraju vidljivi dio spektra; one apsorbiraju usko područje ultravioleta, tako da akceptor ne ulazi u reakciju kao fotokemijska komponenta. Nedostatak im je taj, što ne daju strogo definirane oksidacione produkte, pa nisu poznati njihovi normalni redokspotencijali. To se pokazalo kao otegotna činjenica kod teoretske interpretacije rezultata.

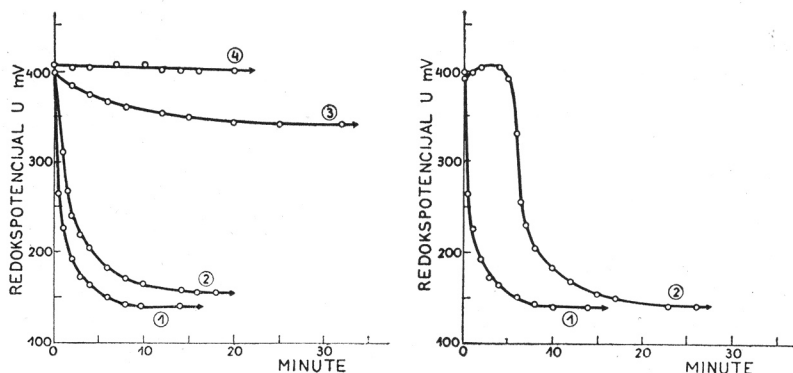
---

<sup>6)</sup> Budući da to nije bilo učinjeno odmah kod prvih mjerenja, nego tek kasnije, neki su sistemi izmjereni s jače opterećenim izvorom svijetla (zbog čega je intenzitet svijetla bio veći). Ta promjena intenziteta svijetla imala je određeni utjecaj na efekat, kako se to vidi iz slike 2 na stranici 5.

<sup>7)</sup> Michaelis L., Oxydations-Reduktionspotentiale, Berlin, 1929, str. 79.

<sup>8)</sup> Mudrovčić M., Z. wiss. Phot., 26, 171—92 (1928).

Mjerenja redokspotencijala u sistemima tionina i tiozinamina u atmosferi zraka nisu se dala dobro reproducirati zbog otopljenja kisika koji svojim oksidativnim djelovanjem mijenja potencijal platinske elektrode. Radi toga su mjerenja vršena u struji  $\text{CO}_2$ . Pri tome je valjalo uzeti u obzir promjenu aciditeta, do koje dolazi zbog djelovanja ugljikovog dioksida.



Slika 1

Utjecaj koncentracije tiozinamina na fotogalvanski efekt tionina. Krivulje 1—3; tionin  $1.10^{-4}$  mola/l; tiozinamin: 1  $1.10^{-2}$ , 2  $4.10^{-3}$ , 3  $1.10^{-4}$  mola/l. Krivulja 4: tionin  $1.10^{-3}$  mola/l, tiozinamin  $1.10^{-4}$  mola/l.

Fig. 1.

The influence of the concentration of thiosinamine on the photogalvanic effect of thionine. The curves 1—3 represent mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and: 1  $10^{-2}$ , 2  $10^{-3}$  and 3  $10^{-4}$  M/l of thiosinamine. The curve 4 represents a mixture of  $10^{-3}$  M/l thionine and  $10^{-4}$  M/l thiosinamine.

Slika 2

Utjecaj intenziteta svijetla na fotogalvanski efekt tionina. 1 tionin  $1.10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1.10^{-2}$  mola/l kod opterećenja žarulje sa 110 V; 2 isto kod opterećenja žarulje s 95 V.

Fig. 2.

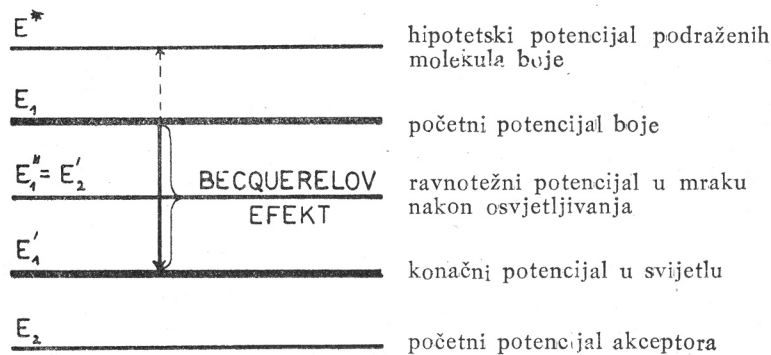
The influence of the intensity of light on the photogalvanic effect of thionine. Curve 1 shows the mixture of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l thiosinamine exposed to the light of an electric bulb at 110 volts. 2 The same electric bulb at 95 volts.

Slika 1 pokazuje promjene redokspotencijala sistema tionin-tiozinamin u struji  $\text{CO}_2$  uz različite koncentracione odnose temeljnih komponenta. Iz slike se razabire, da do znatnih promjena redokspotencijala dolazi tek u kombinacijama, koje sadrže akceptor u suvišku, tako da je efekat najizrazitiji onda, kad je koncentracija akceptora sto puta veća od koncentracije boje. Stoga će u buduću u svim ispitivanjima služiti kao temeljno mjerenje

krivulja 1, gdje je koncentracija boje  $1.10^{-4}$  mola/l, a koncentracija akceptora  $1.10^{-2}$  mola/l. Slika 2 prikazuje tu temeljnu krivulju, izmjerenu uz veći i manji intenzitet svjetla (vidi napomenu 5, na stranici 3). U nastavku prikaza bit će za uspoređivanje uzeta bilo jedna bilo druga krivulja, već prema tome, da li su sistemi mjereni kod jačeg ili slabijeg intenziteta svjetla.

Osvjetljivanjem se dakle postizavaju znatne razlike redokspotencijala, a smjer promjene teče prema negativnijim redokspotencijalima. Kod toga boja izbledi, reducira se, a ekvivalentna se količina akceptora oksidira. Po prestanku djelovanja svjetla redokspotencijal poprima ponovno sve pozitivnije vrijednosti. Početni potencijal Pt-elektrode u mraku određen je sigurno redoks-sustavom tionin / leukotionin, kako to proizlazi iz same visine redokspotencijala, iz smjera promjene u svjetlu, koncentracionih odnosa oksidiranog oblika fotoaktivne komponente i akceptora, pa iz reverzibilnosti obaju sistema. Isto je tako nesumnjivo, da oba redoks-sistema u početku reakcije ne mogu biti u ravnoteži, pa prema tome potencijal elektrode određuje samo jedan od njih. Na visinu samoga redokspotencijala u svjetlu znatno utječe i promjena aciditeta otopine zbog djelovanja  $CO_2$ .

Smjer promjene potencijala prema negativnoj strani također je jasan, jer se tokom reakcije tionin pretvara u leukotionin, pa se prema Nernstovoj jednadžbi redokspotencijal mora negativirati. Ravnoteže nema niti na kraju reakcije u svjetlu, jer se redokspotencijal u mraku nakon osvjetljivanja uvijek mijenja, postaje pozitivniji. Shematski prikaz nastajanje Becquerelovog efekta bio bi na temelju toga ovaj:



U vezi s gornjim razmatranjima mogu se iz redoks-potencijala izračunati koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava, i to iz jednadžbi:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oks}]}{[\text{red}]} \quad (1)$$

i

$$[\text{oks}] + [\text{red}] = c \quad (2)$$

gdje je E izmjereni redokspotencijal prema vodikovoj normalnoj elektrodi,  $E_0$  normalni redokspotencijal, i gdje R, T, n i F imaju uobičajena značenja; [oks] i [red] su koncentracije oksidiranog i reduciranog oblika redoks-sustava a c je odvađnuta koncentracija boje. Uvrstimo li vrijednosti za poznate veličine, poprimaju jednadžbe (1) i (2) za temeljni sistem ove oblike:

$$E = 0.200 + 0,0298 \log \frac{[\text{oks}]}{[\text{red}]}$$

i

$$[\text{oks}] + [\text{red}] = 1.10^{-4}$$

Izračunate brojčane vrijednosti sadrži tablica I. Iz podataka se vidi, da je na kraju reakcije u svijetlu praktički sva boja prešla u leukoboju.

Tablica I

Tionin ( $1.10^{-4}$ mola/l) + tiozinamin ( $1.10^{-2}$ mola/l)			
t u min	E u voltima	[oks] u mol/l	[red] u mol/l
0	0,398	$1,00 \cdot 10^{-4}$	—
1	0,228	$8,97 \cdot 10^{-5}$	$1,03 \cdot 10^{-5}$
2	0,193	$3,67 \cdot 10^{-5}$	$6,33 \cdot 10^{-5}$
3	0,173	$1,10 \cdot 10^{-5}$	$8,90 \cdot 10^{-5}$
4	0,163	$5,42 \cdot 10^{-6}$	$9,46 \cdot 10^{-5}$
6	0,149	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$9,81 \cdot 10^{-5}$
8	0,142	$1,12 \cdot 10^{-6}$	$9,88 \cdot 10^{-5}$
12	0,137	$7,64 \cdot 10^{-7}$	$9,92 \cdot 10^{-5}$

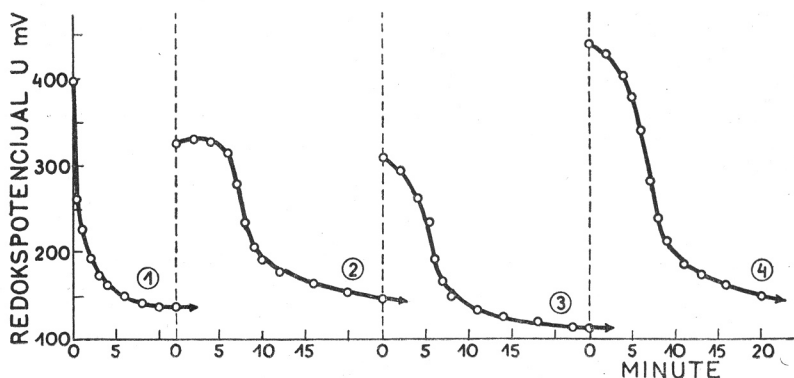
S obzirom na kinetiku ispitivanog sistema možemo izvesti odgovarajuću kinetičku jednadžbu primjenom Nernstove jednadžbe za redokspotencijale i odgovarajućih izraza za brzinu fotokemijskih reakcija. Nađeno je, da u stanovitm fazama stvaranja Becquerelova efekta (poglavito kada se sistem približuje ravnoteži u svijetlu) vrijedi jednadžba:

$$k = \frac{1}{t} \ln \left[ e^{-\frac{nF}{RT} (E - E_0)} + 1 \right] \quad (3)$$

u kojoj je  $k$  konstanta brzine reakcije,  $t$  vrijeme, a ostala slova imaju već spomenuta značenja. Do ovog izraza dolazimo primjenom kinetičke jednadžbe, koja vrijedi onda, kad je apsorpcija fotoaktivnog sistema malena. Formalno je ta jednadžba identična s kinetičkom jednadžbom za reakcije prvog stupnja. Interpretacija ove jednadžbe i odnosni podatci o pokusima bit će objavljeni na drugom mjestu.

#### Mjerenja u prisutnosti različitih dodataka

Radi ispitivanja utjecaja stranih tvari dodavani su temeljnim sistemima soli s različnim anionima i kationima, a od organskih tvari uglavnom polifenoli. Da se ustanovi djelovanje aniona, redovito su upotrebljene kalijeve soli. Kalij se kao kation pokazao indiferentnim, pa se sve nastale promjene mogu pripisati djelovanju aniona. S istoga su razloga kod ispitivanja utjecaja kationa dodavani kloridi ili sulfati.



Slika 3

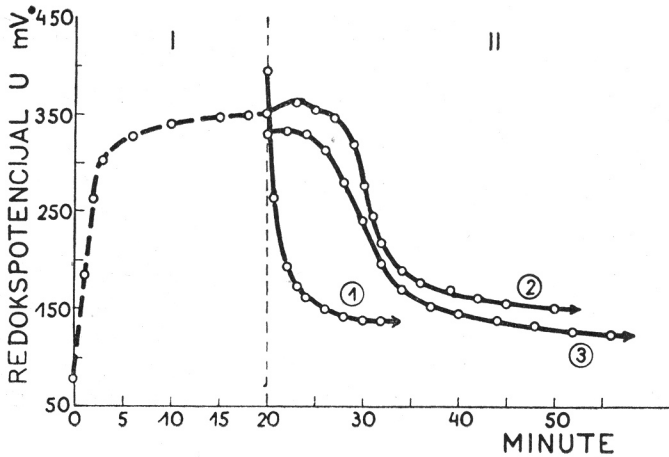
Utjecaj  $K_2HPO_4$  i  $KH_2PO_4$  na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1 \cdot 10^{-3}$ , 3  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l  $K_2HPO_4$ ; 4  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l  $KH_2PO_4$ .

Fig. 3.

The influence of  $K_2HPO_4$  on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine with  $10^{-2}$  m/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of  $10^{-3}$  M/l  $K_2HPO_4$ , 3 of  $10^{-2}$  M/l  $K_2HPO_4$  4 of  $10^{-2}$  M/l  $KH_2PO_4$ .

Promatramo li čisto teoretski i generalno mogućnosti, koje postoje u pogledu djelovanja stranih dodataka na Becquerelov fotogalvanski volumni efekt, možemo ustanoviti, da takva djelovanja mogu načelno teći u dva smjera. S jedne strane može dodatak djelovati tako, da se osvjettljivanjem uspostavi neka druga ravnoteža, različita od ravnoteže, koja nastaje, kad





Slika 4

Utjecaj  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1 \cdot 10^{-3}$ , 3  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . I: sistem 2 u mraku u struji  $\text{CO}_2$ , II: u svijetlu u struji  $\text{CO}_2$ .

Fig. 4.

The influence of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of  $10^{-3}$  M/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 3 of  $10^{-2}$  M/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . The system I was studied in the dark, the systems II in the light, and all in a current of  $\text{CO}_2$ .

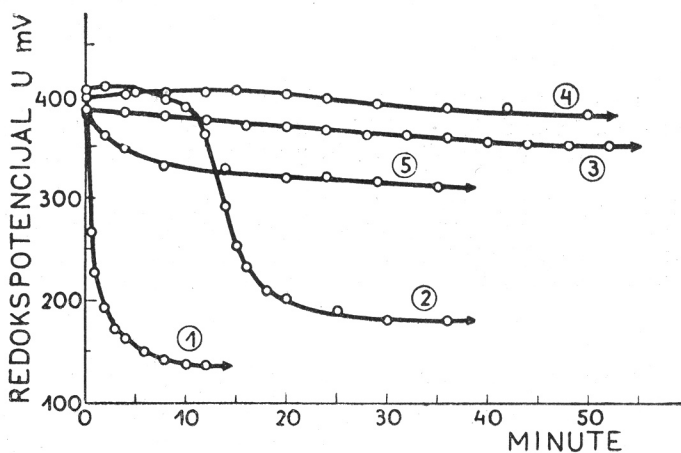
se ne dodavaju te tvari; takovo djelovanje mijenjat će dakle *termodinamičke veličine* i izazvat će promjenu početnih, odnosno konačnih redokspotencijala, pa će se promijeniti i ukupna razlika redokspotencijala elektrode. Već prema naravi djelovanja može se ukupna razlika redokspotencijala, t. j. *Becquerelov efekt*, povećati ili smanjiti. S druge strane mogu tvari djelovati i na brzinu fotokemijske reakcije, dakle na *kinetičku veličinu*, povećavajući ili smanjujući tu brzinu. U tom slučaju možemo govoriti o katalitičkom djelovanju: o pozitivnoj, odnosno negativnoj katalizi. Spomenuti termodinamički i kinetički utjecaji često su međusobno povezani u tom smislu, što će neka strana tvar djelovati i u jednom i u drugom smjeru.

Eksperimentalni su podaci pokazali, da one anorganske tvari, koje ne djeluju ni izrazito oksidativno a niti reduktivno, ili koje ne mijenjaju znatno pH otopine, ne utječu naročito ni na *Becquerelov efekt*. Takove tvari eventualno usporavaju nešto početnu brzinu reakcije, a djeluju neznatno na visinu početnog, odnosno konačnog redoks-potencijala. Ovako se pona-

šaju na pr. KCl, KBr, KCNS, KCNO, K-oksalat, ZnSO<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, LaCl<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, MnSO<sub>4</sub>, NiSO<sub>4</sub> i dr.

Soli koje hidroliziraju, na pr. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, utječu znatno na B e c q u e r e l o v efekt jer mijenjaju pH otopine. Pri tome soli, koje snizuju pH, čine redoks-potencijal pozitivnim i obrnuto: ako elektrolitna otopina zbog hidrolize neke soli postane lužnata, redokspotencijal postaje negativniji (slike 3 i 4). Taj utjecaj povećanja pH bio bi međutim znatno izrazitiji, da CO<sub>2</sub> djelomično ne neutralizira otopinu. To se vidi osobito na primjeru s Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (slika 4), gdje je prikazana i promjena redokspotencijala u mraku kao posljedica djelovanja CO<sub>2</sub>.

Od anorganskih sredstava, koja djeluju reduktivno, izrazito se *inhibitorski* ponaša jod-jon (na sl. 5 ucrtane su samo neke kri-



Slika 5

Utjecaj J<sup>-</sup> na fotogalvanski efekt. Tionin 1.10<sup>-4</sup> mola/l + tiozinamin 1.10<sup>-2</sup> mola/l. 1 bez dodataka, 2 1.10<sup>-4</sup>, 3 5.10<sup>-4</sup>, 4 1.10<sup>-3</sup>, 5 1.10<sup>-2</sup> mola/l KJ.

Fig. 5.

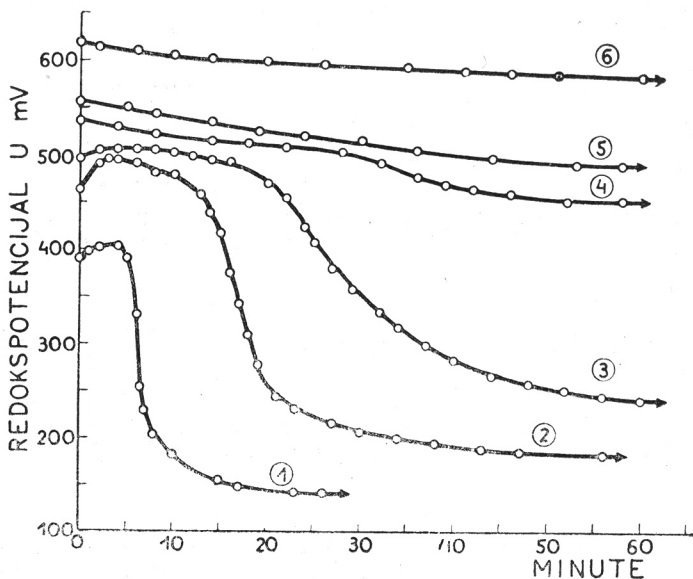
The influence of I<sup>-</sup> on the photogalvanic effect. Mixtures of 10<sup>-4</sup> M/l thionine and 10<sup>-2</sup> M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of 10<sup>-4</sup> M/l KI, 3 of 5×10<sup>-3</sup> M/l KI, 4 of 10<sup>-3</sup> M/l KI, 5 of 10<sup>-2</sup> M/l KI.

vulje). Tablica II prikazuje ukupne promjene redokspotencijala temeljnoga sistema u ovisnosti o dodanoj koncentraciji KJ. Jod-jon djeluje pretežno u kinetičkom smislu, jer smanjuje brzinu izbljeđivanja, a time i onu brzinu, kojom se mijenja redokspotencijal. Istodobno se stabilizira boja, pa se stabilizira i redokspotencijal. Iz tablice se vidi, da ukupna promjena redokspotencijala nakon neke koncentracije KJ počinje rasti, što se dade tumačiti B r ö n s t e d o v i m elektrolitnim efektom. Djelo-

vanje jod-jona u skladu je s efektima, što ih taj jon izaziva i kod nekih drugih kemijskih i fotokemijskih reakcija.

Tablica II

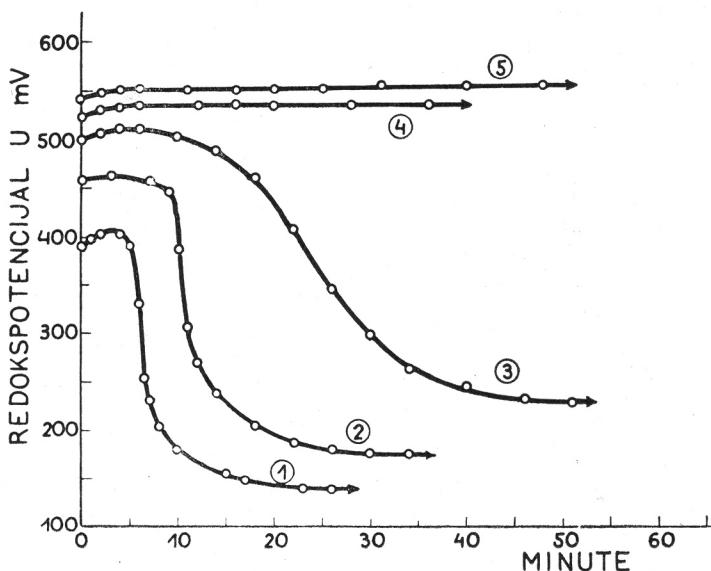
Tionin ( $1 \cdot 10^{-4}$ mola/l) + tiozinamin ( $1 \cdot 10^{-2}$ mola/l)	
[KJ] u mol/l	$\Delta E$ u mV
$1 \cdot 10^{-4}$	221
$5 \cdot 10^{-4}$	30
$1 \cdot 10^{-3}$	15
$2,5 \cdot 10^{-3}$	25
$5 \cdot 10^{-3}$	41
$7,5 \cdot 10^{-3}$	52
$1 \cdot 10^{-2}$	69



Slika 6  
Utjecaj  $\text{Cu}^{++}$  na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1 \cdot 10^{-4}$ , 3  $2 \cdot 10^{-4}$ , 4  $5 \cdot 10^{-4}$ , 5  $1 \cdot 10^{-3}$ , 6  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l  $\text{CuSO}_4$ .

Fig. 6.  
The influence of  $\text{Cu}^{++}$  on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l of thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of  $10^{-4}$  M/l  $\text{CuSO}_4$ , 3 of  $2 \cdot 10^{-4}$  M/l  $\text{CuSO}_4$ , 4 of  $5 \cdot 10^{-4}$  M/l  $\text{CuSO}_4$ , 5 of  $10^{-3}$  M/l  $\text{CuSO}_4$ , 6 of  $10^{-2}$  M/l  $\text{CuSO}_4$ .

Oksidativne tvari kao  $K_2CrO_4$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$  i  $Ce^{++++}$  izazivaju uglavnom dvojak efekt (vidi slike 6, 7, 8 i 9). Kod njih imamo termodinamičko, a istodobno i izrazito kinetičko djelovanje. Termodinamičko djelovanje sastoji se u tome, što početni redokspotencijal, postaje pozitivniji zbog čega se kod određene koncentracije oksidativnog sredstva postizava B e c-



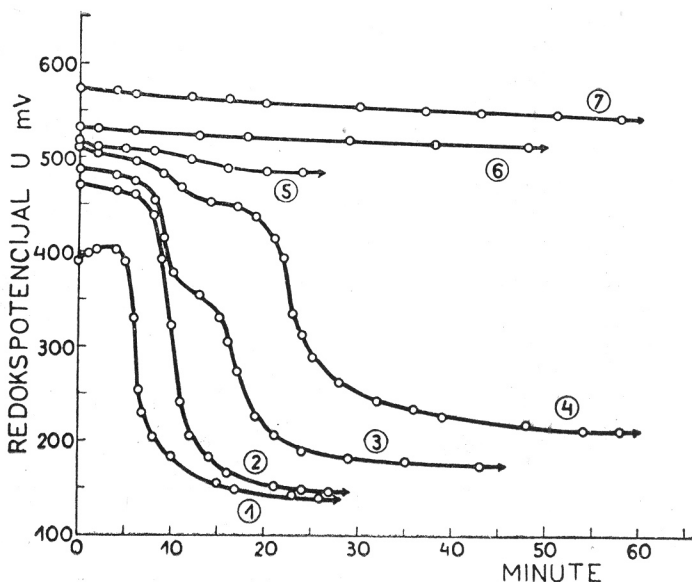
Slika 7

Utjecaj  $Fe^{+++}$  na fotogalvanski efekt. Tionin  $1.10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1.10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1.10^{-4}$ , 3  $1.10^{-3}$ , 4  $5.10^{-3}$ , 5  $1.10^{-2}$  mola/l  $FeCl_3$ .

Fig. 7.

The influence of  $Fe^{+++}$  on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of  $10^{-4}$  M/l  $FeCl_3$ , 3 of  $10^{-3}$  M/l  $FeCl_3$ , 4 of  $5 \times 10^{-3}$  M/l  $FeCl_3$ , 5 of  $10^{-2}$  M/l  $FeCl_3$ .

querelev efekt veći, nego u odsutnosti dodatka; drugim riječima, dodatak djeluje u fotogalvanskom pogledu povoljno, što kod eventualnog praktičnog iskorišćivanja tih pojava može biti važno. Kinetičko djelovanje tih dodataka možemo sebi u teoretskom pogledu predstaviti tako, da oksidacijsko sredstvo djeluje za vrijeme fotoreakcije oksidativno na leukoboju, pri čemu se boja djelomično obnavlja, sve dok oksidaciono sredstvo nije potrošeno, t. j. reducirano. Ova je pretpostavka svakako vjerojatna, jer je poznato na pr., da se  $FeCl_3$  praktički upotrebljava kod



Slika 8

Utjecaj  $Ce^{++++}$  na fotogalvanski efekt. Tionin  $1.10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1.10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1.10^{-4}$ , 3  $5.10^{-4}$ , 4  $1.10^{-3}$ , 5  $2.10^{-3}$ , 6  $5.10^{-3}$ , 7  $1.10^{-2}$  mola/l  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ .

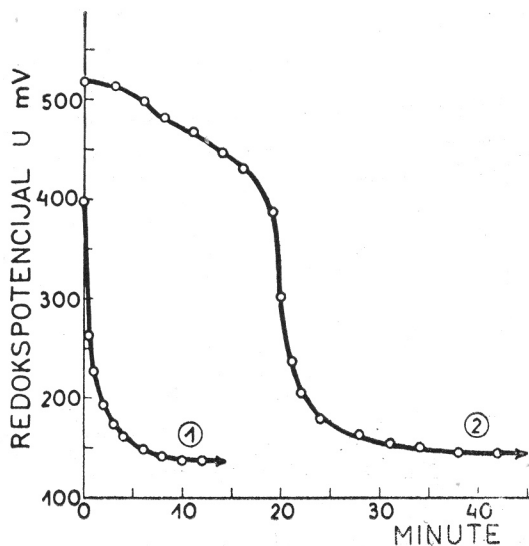
Fig. 8

The influence of  $Ce^{++++}$  on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of  $10^{-4}$  M/l  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ , 3 of  $5 \times 10^{-4}$  M/l  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ , 4 of  $10^{-3}$  M/l  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ , 5 of  $2 \times 10^{-3}$  M/l  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ , 6 of  $5 \times 10^{-3}$  M/l  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ , 7 of  $10^{-2}$  M/l  $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$ .

proizvodnje metilenskoga modrila za oksidaciju leukoboje, nastale tokom industrijskoga postupka. Termodinamičko djelovanje oksidacionih sredstava sastoji se u tome, što ona oksidiraju i posljednje ostatke leukoboje, koji se nalaze i u najčistijim otopinama boje, te na taj način čine početni redokspotencijal pozitivnijim. U tom smislu djeluje osim spomenutih oksidansa, još i  $ClO_3^-$  i  $BrO_3^-$ , no kod njih izostaje kinetičko djelovanje, jer oni ne mogu dovoljno brzo oksidirati leukoboju.

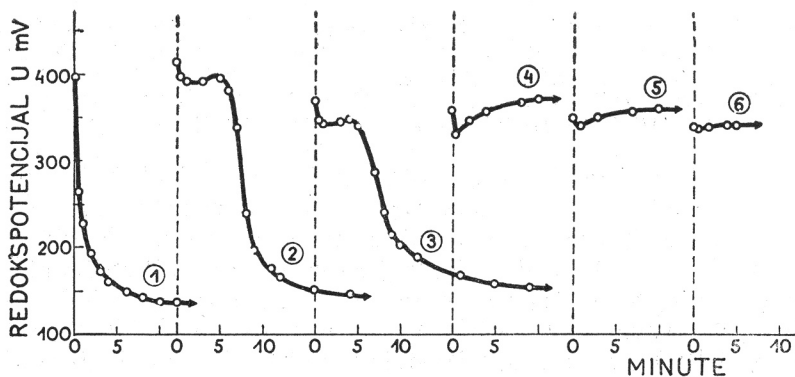
Prema tome oksidativna sredstva u visokim koncentracijama stabiliziraju sisteme, a u niskim koncentracijama povećavaju *B e c q u e r e l o v* efekt. S kalijevim kromatom i bikromatom nije uspelo postići potpunu stabilizaciju, jer veće koncentracije tih soli — koje bi zazvale stabilizaciju — isoljuju boju.

Izrazito su inhibitorski na fotogalvanski efekt djelovali organski polifenoli (slike 10, 11 i 12). Njihovo se djelovanje sa-



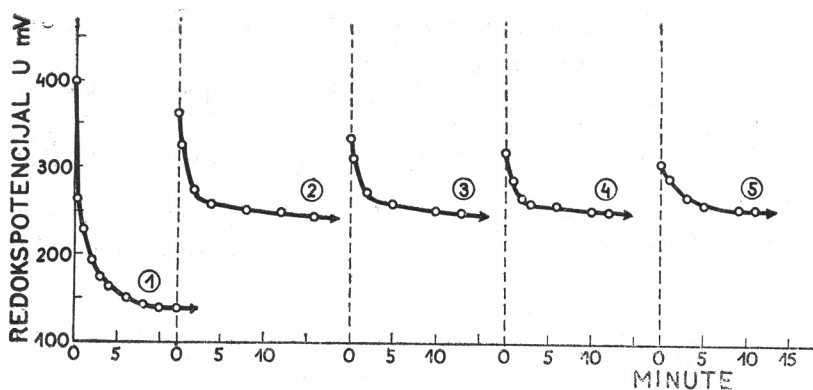
Slika 9  
Utjecaj  $\text{CrO}_4^{2-}$  na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

Fig. 9.  
The influence of  $\text{CrO}_4^{2-}$  on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $1 \cdot 10^{-2}$  M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of  $10^{-4}$  M/l  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .



Slika 10  
Utjecaj hidrokinona na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1 \cdot 10^{-5}$ , 3  $1 \cdot 10^{-4}$ , 4  $1 \cdot 10^{-3}$ , 5  $1 \cdot 10^{-2}$ , 6  $5 \cdot 10^{-2}$  mola/l hidrokinona.

Fig. 10.  
The influence of hydroquinone on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of  $10^{-5}$  M/l hydroquinone, 3 of  $10^{-4}$  M/l hydroquinone, 4 of  $10^{-3}$  M/l hydroquinone, 5 of  $10^{-2}$  M/l hydroquinone, 6 of  $5 \cdot 10^{-2}$  M/l hydroquinone.

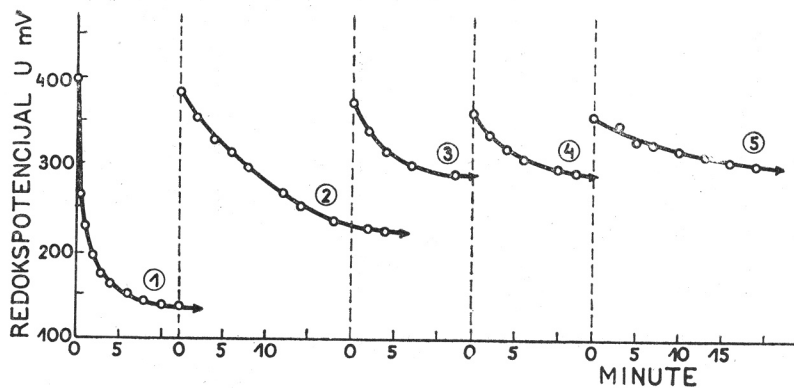


Slika 11

Utjecaj pirokatehola na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1 \cdot 10^{-3}$ , 3  $1 \cdot 10^{-2}$ , 4  $5 \cdot 10^{-2}$ , 5  $1 \cdot 10^{-1}$  mola/l pirokatehola.

Fig. 11.

The influence of pyrocatechole on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l thiosinamine. 1 without addition 2 with the addition of  $10^{-3}$  M/l pyrocatechol, 3 of  $10^{-2}$  M/l pyrocatechol, 4 of  $5 \times 10^{-2}$  pyrocatechol, 5 of  $10^{-1}$  M/l pyrocatechol.



Slika 12

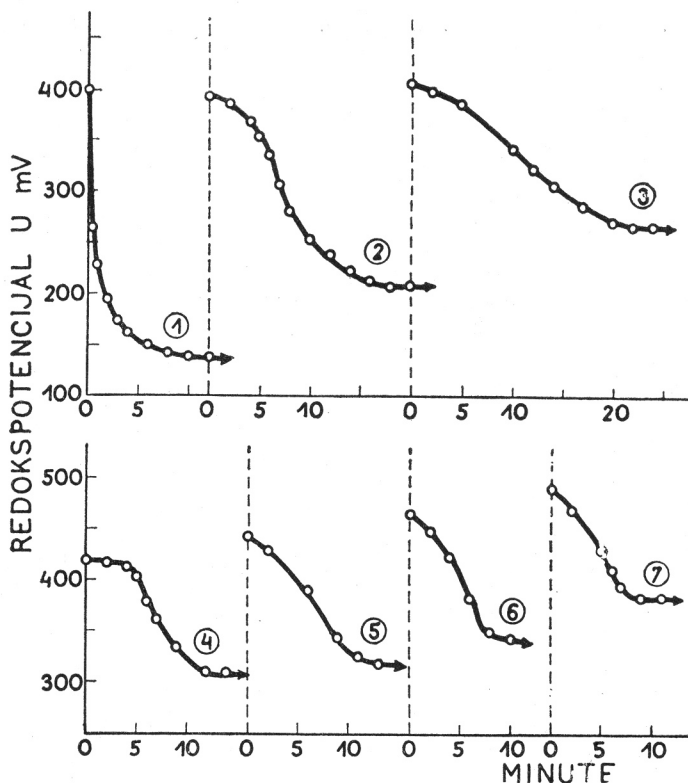
Utjecaj rezorcinola na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2  $1 \cdot 10^{-3}$ , 3  $1 \cdot 10^{-2}$ , 4  $5 \cdot 10^{-2}$ , 5  $1 \cdot 10^{-1}$  mola/l rezorcinola.

Fig. 12.

The influence of resorcinol on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of  $10^{-3}$  M/l resorcinol, 3 of  $10^{-2}$  M/l resorcinol, 4 of  $5 \times 10^{-2}$  M/l resorcinol, 5 of  $10^{-1}$  M/l resorcinol.

stoji u stabiliziranju boje, kod čega se s porastom koncentracije inhibitora redokspotencijal sve više stabilizira, pa se B e c q u e r e l o v efekt znatno smanjuje. Do stabilizacije dolazi tako, da djelovanjem inhibitora početni potencijal elektrode postaje negativnijim, a konačni potencijal pozitivnijim. Povrh toga smanjuje se brzina, kojom se postizava konačni redokspotencijal.

Kao kvantitativno mjerilo za djelovanje inhibitora može poslužiti *polovična koncentracija inhibitora i inhibitorska konstanta*.



Slika 13

Utjecaj octene kiseline na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-2}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2 0,01, 3 0,1, 4 1,0, 5 2,0, 6 5,0, 7 10,0 mola/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Fig. 13.

The influence of acetic acid on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-2}$  M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of 0,01 M/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 3 of 0,1 M/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 4 of 1,0 M/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 5 of 2,0 M/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 6 of 5,0 M/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 7 of 10,0 M/l  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .



Polovična koncentracija inhibitora je ona koncentracija, kod koje je efekt, djelovanjem inhibitora, sveden na polovicu. Inhibitorsku konstantu računamo iz Baur-Ouelletteove jednadžbe

$$v = v_0 \frac{1}{1 + \beta [D]} \quad (4)$$

gdje su  $v_0$  i  $v$  brzine reakcije u odsutnosti, odnosno u prisutnosti inhibitora koncentracije  $[D]$ , i gdje je  $\beta$  konstanta, karakteristična za djelovanje inhibitora.

Polovična koncentracija daje komparativne vrijednosti. Kod inhibicije fotogalvanskih pojava ona se podudara u redu veličine s vrijednostima, dobivenim kod ispitivanja inhibicije izbljeivanja boja.

Jednadžba (4) dala se eksperimentalno donekle potvrditi samo na nekim slučajevima, budući da u ispitivanim sistemima pojavu inhibicije prate i neki sporedni procesi, kao što su elektrolitni efekt, promjena početnoga redokspotencijala i dr.

Kod inhibicije sa pirogalolom bolje je na pr. odgovarala jednadžba

$$v = v_0 \frac{1}{1 + \beta \sqrt{[D]}} \quad (5)$$

koja se inače češće upotrebljava kod anorganskih inhibitora. Rezultati su dani u tablici III.

Tablica III

Tionin ( $1 \cdot 10^{-4}$ mola/l) + tiozinamin ( $1 \cdot 10^{-2}$ mola/l)		
Koncentracija pirogalola	$\Delta E$ u mV iz mjerenja	$\Delta E$ u mV* računom iz $\beta_{sr}$ .
$1 \cdot 10^{-5}$ mola/l	199	216
$1 \cdot 10^{-4}$	158	157
$1 \cdot 10^{-3}$	76	84
$1 \cdot 10^{-2}$	39	34
$1 \cdot 10^{-1}$	22	12

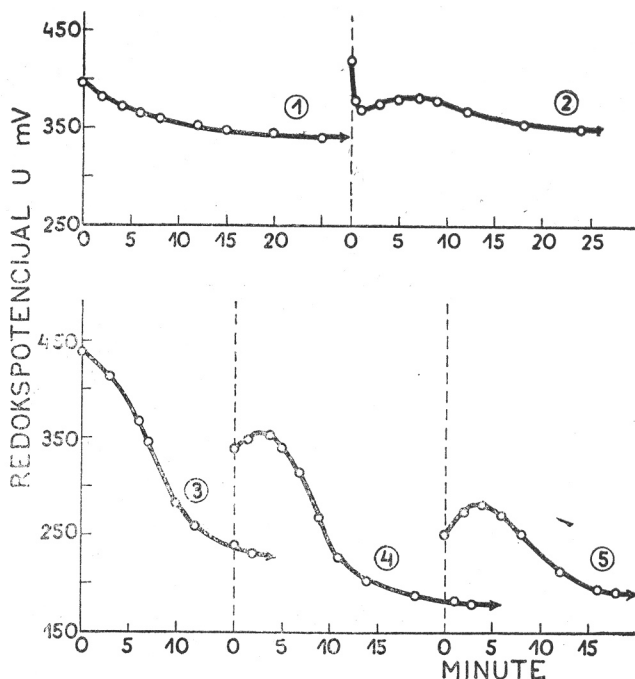
Utjecaj pH, a istodobno i promjena dielektrične konstante medija, naročito lijepo dolazi do izražaja u mjerenjima, vrše-

\* Kao mjerilo za inhibitorsko djelovanje uzeta je u ovom slučaju ukupna razlika redokspotencijala  $\Delta E$ ; inhibitorska konstanta  $\beta$  računata je iz jednadžbe (5).  $\beta_{sr}$  ima vrijednost 66,4.

nim uz dodatak octene kiseline (slika 13). Povećanjem koncentracije octene kiseline u otopini postaje početni i konačni redokspotencijal pozitivnijim, ali se istodobno smanjuje ukupni efekt.

#### Mjerenja sistema tionin-glicerol

Zbog naročitih utjecaja glicerola posebno su izvedena mjerenja redokspotencijala u otopinama tionina, kojima je dodavan glicerol. H ü b l<sup>9)</sup>, zatim B e n n e t t<sup>10)</sup> ustanovili su već, da otopine boja, koje blijede pod utjecajem svijetla, blijede još znatno brže, ako dodajemo glicerola. Isto je tako već ispitivan i utjecaj



Slika 14

Utjecaj glicerola na fotogalvanski efekt. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l + tiozinamin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l. 1 bez dodataka, 2 20%, 3 40%, 4 60%, 5 80% (vol.) glicerola.

Fig. 14.

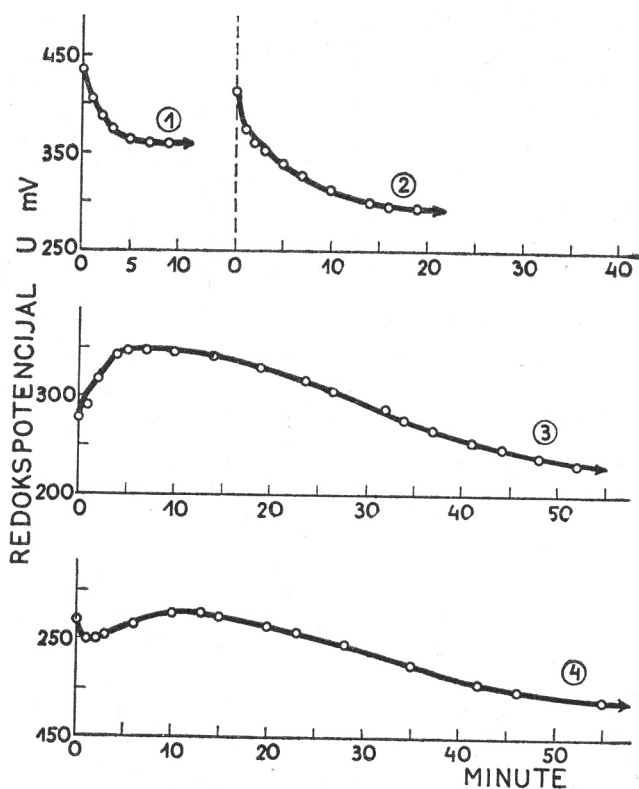
The influence of glycerol on the photogalvanic effect. Mixtures of  $10^{-4}$  M/l thionine and  $10^{-4}$  M/l thiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of 20 vol. % glycerol, 3 of 40 vol. % glycerol, 4 of 60 vol. % glycerol, 5 of 80 vol. % glycerol.

<sup>9)</sup> H ü b l, Wiener Mitteilungen, Juni 1909.

<sup>10)</sup> Bennett C. W., J. Physical. Chem., 16, 614—15 (1912).

glicerola na B e c q u e r e l o v efekt<sup>11)</sup> u različitim fotogalvanskim člancima. Ustanovljeno je, da dodatak glicerola čini redokspotencijal negativnijim.

Kod djelovanja glicerola radi se o trostrukom efektu. Budući da je glicerol reduktivno sredstvo, djeluje u prvom redu kao akceptor. S druge strane on znatno mijenja viskozitet otopine, pa su efekti najizrazitiji kod srednjih koncentracija glicerola. Konačno glicerol mijenja topivost boje, što također djeluje na



Slika 15

Utjecaj koncentracije glicerola na fotogalvanski efekt tionina. Tionin  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l; glicerol: 1 20%, 2 40%, 3 60%, 4 80% (vol.) glicerola.

Fig. 15.

The influence of glycerol on the photogalvanic effect of thionine. Concentration of glycerol: 1 20 vol. %, 2 40 vol. %, 3 60 vol. %, 4 80 vol. %.

<sup>11)</sup> Grumbach A., Compt. rend., 184, 1169—71 (1927); Stora C., Compt. rend., 202, 48—50 (1936); Disertacija, Paris 1937; J. Chim. phys., 34, 536 (1937).

Becquerelov efekt. Glicerol naravno utječe i na vodljivost elektrolitne otopine. Prema tome će kod malih koncentracija prevladavati akceptorsko djelovanje glicerola, a kod velikih koncentracija drugi utjecaji.

Dodamo li glicerol smjesi tionina i tiozinamina, u uobičajenom koncentracionom odnosu tih komponenata, djeluje on tako senzibilizirajući, da se redokspotencijal znatno mijenja već i u mraku. Zato su za mjerenja sistema tionin-tiozinamin-glicerol u svijetlu uzete koncentracije tiozinamina od  $1 \cdot 10^{-4}$  mola/l, koje nisu bile dovoljne za potpuno izbljeđivanje boje, a ni za postizavanje znatnijeg efekta. Dodavanjem glicerola dobivaju se međutim izraziti fotogalvanski efekti (slika 14).

Da glicerol sam djeluje kao akceptor, pokazuje slika 15, iz koje se vidi, da se znatne promjene redokspotencijala mogu postići i dodavanjem glicerola tioninu bez prisutnosti tiozinamina. Najizrazitiji efekti postignuti su kod 60% glicerola, i to i u sistemima s tiozinaminom i u čistim sistemima glicerol-boja, što se podudara s naprijed spomenutim djelovanjem glicerola.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
ZAGREB

Primljeno 15. srpnja 1949.

#### ABSTRACT

##### Photogalvanic Phenomena in Organic Redox Systems. I, Becquerel's Photogalvanic Volume Effect in the System Thionine- Thiosinamine

by  
Egon Matijević

Becquerel's photogalvanic volume effect shown in the bleaching of thionine has been investigated. It has been established that light considerably changes the redox potential in solutions of thionine in all cases when an acceptor for the oxygen (e. g. thiosinamine) has been added. The effect has been determined by means of a platinum electrode placed in the solution to be investigated and using the method of compensation against a saturated calomel electrode. For the electric measurements a Pehavi C apparatus manufactured by Hartmann & Braun has been used. The solutions in which the changes in the redox-potential have been determined were exposed in square vessels made from optical glass to the spectrally mixed light of an incandescent bulb. The temperature was kept at  $25^{\circ}$  and the solution stirred by a current of  $\text{CO}_2$ . Fig. 1 shows the changes in the redox potential in the system thionine-thiosinamine in a current of  $\text{CO}_2$  at various concentrations of the basic components. In cases where the acceptor is in great excess, the effect is quite considerable. The influence of various additions on the system showing the greatest change in the redox potential (containing  $10^{-4}$  N thionine and  $10^{-2}$  N thiosinamine) has been specially investigated. It has been shown that substances which change the pH in the solution (see Fig. 3 and 4), or have a pronounced

oxidative or reductive action, influence Bequerel's effect particularly. The addition of oxidizing substances *e. g.*  $K_2CrO_7$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Fe^{+++}$ ,  $Ce^{++++}$  (see Figs. 6—9) increases the effect, as those substances both thermodynamically and kinetically favour the basic photochemical reaction. On the other hand a pronounced inhibitory action has been established, if iodine ions or some organic substances (mainly polyphenols) have been added. Fig. 5 and Figs. 10—12 show a considerable weakening and even a complete prevention of the action in cases where such substances have been added to the reactants. In such instances an average redox potential is established. The addition of glycerol increases the activity of the acceptor and causes a considerable change in the redox potential already in small concentrations of the acceptor (Fig. 14) and even where the acceptor is entirely absent (Fig. 15). The effect depends very much on the concentration of glycerol and is greatest when the concentration of glycerol amounts to 60%.

THE UNIVERSITY  
ZAGREB, CROATIA

[Received, July 15, 1949]