

O FOTOGALVANSKIM POJAVAMA KOD ORGANSKIH REDOKS-SUSTAVA. II.

BECQUERELOV FOTOGALVANSKI VOLUMNI EFEKT U SISTEMU TIONIN-DIETILTIOZINAMIN

Egon Matijević

Ispitan je Becquerelov fotogalvanski volumni efekt na tioninu u prisutnosti dietiltiozinamina, a posebna je pažnja posvećena djelovanju inhibitora. Na temelju eksperimentalnog materijala data je teorija inhibitorškoga djelovanja, odnosno utvrđena je veza, koja postoji između redokspotencijala i pojave inhibicije.

Uvod

U prethodnoj radnji¹⁾ bilo je ustanovljeno, da su sistemi tionin-akceptor osobito podesni za istraživanje Becquerelovog efekta. Izrazito se veliki efekti dobivaju, ako se kao akceptor upotrebi dietiltiozinamin (diethylthiourea). Stoga je važno ispitati ponašanje toga sistema kod dodavanja stranih tvari, a osobito ispitati utjecaj inhibitora. To je potrebno i zato, da se potvrde ustanovljeni rezultati i da se ispita utjecaj promjene akceptora. Redoks-sistem tionin-dietiltiozinamin znatno je osjetljiviji na sve promjene od sistema tionin-tiozinamin, pa će on biti i bolji indikator različitih utjecaja. Eksperimentalna metoda ne razlikuje se bitno od metode opisane u I. saopćenju. Jedino su, zbog slabe topivosti dietiltiozinamina u vodi, svi sistemi sadržavali 10% etanola, što je utjecalo na visinu početnoga redokspotencijala, a i na sam efekt. Alkohol mijenja dielektričnu konstantu elektrolitne otopine, a djeluje i depolimerizirajući na boju (za koju možemo pretpostaviti, da u čistim vodenim otopinama stvara određene polimerizate molekula). Sve se to odražava u fotogalvanskim pojavama toga sistema. U kojoj mjeri djeluje alkohol, vidi se iz mjerenja redokspotencijala čiste otopine boje (koncentracija $1 \cdot 10^{-4}$ mola/l) u mraku u struji CO_2 . Redokspotencijal elektrode, izmjeren bez etanola, iznosio je 608 mV s obzirom na normalnu vodikovu elektrodu²⁾, a uz 10% etanola 550 mV. Nasuprot tome CO_2 čini potencijal pozitivnijim, jer redokspotencijal otopine tionina bez struje CO_2 iznosi 523 mV, a sa 10% etanola 468 mV. Kod ovoga je sistema trebalo osobito paziti, da se elektroda dobro očisti nakon svakog mjerenja, jer su i najmanje promjene na elektrodi znatno utjecale na efekt. Pri tome treba naglasiti, da veličina same elektrode nema ve-

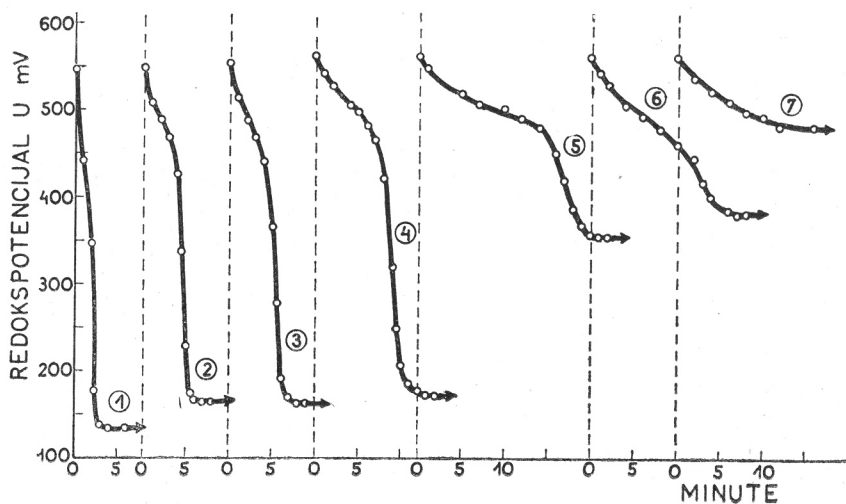
¹⁾ Arhiv kem., 21, 1 (1949).

²⁾ Svi ostali podaci odnose se također na istu nultu točku.

likoga utjecaja. Mjerenja tankom platinskom žicom umjesto Pt-pločicom veličine 5×1 cm dala su rezultate, koji su se u ukupnoj promjeni redokspotencijala razlikovali kod temeljnih sistema za manje od 7%.

EKSPERIMENTALNI DIO

Slika 1 prikazuje čiste sisteme tionina u prisutnosti dietiltiozinamina u različitim koncentracijama. Ukupna razlika redokspotencijala veća je, uz istu koncentraciju akceptora, no u sistemima s tiozinaminom. Kod temeljnoga sistema (tionin 1.10^{-4} mola/l; dietiltiozinamin 1.10^{-2} mola/l; etanol 10%) maksimalna razlika redokspotencijala iznosi 384 milivolta. Povećanje razlike redokspotencijala prema sistemu s tiozinaminom dolazi kao posljedica pozitivnijega početnog redokspotencijala, dok konačni redokspotencijal u svijetlu ostaje isti. Reverzibilitet reakcije prikazuje slika 2, na kojoj je prikazana temeljna krivulja u svijetlu, zatim u zraku, u struji i bez struje CO_2 .

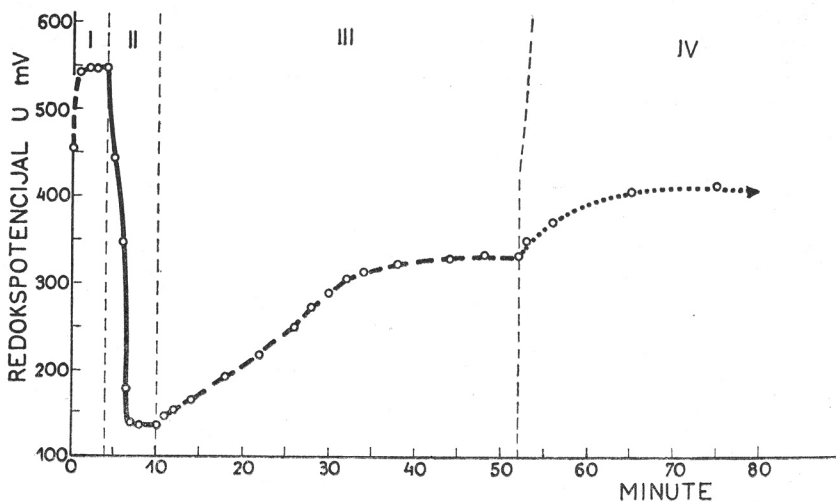


Slika 1

Utjecaj koncentracije dietiltiozinamina na fotogalvanski efekt tionina. Tionin 1.10^{-4} mola/l; dietiltiozinamin: 1 1.10^{-2} , 2 1.10^{-3} , 3 5.10^{-4} , 4 $4.2.10^{-4}$, 5 $3,5.10^{-4}$, 6 $2,5.10^{-4}$, 7 1.10^{-4} mola/l.

Fig. 1.

The influence of the concentration of diethylthiosinamine on the photogalvanic effect of thionine. Thionine 10^{-4} M/l, diethylthiosinamine: 1 10^{-2} M/l, 2 10^{-3} M/l, 3 5×10^{-4} M/l, 4 $4,2 \times 10^{-4}$ M/l, 5 $3,5 \times 10^{-4}$ M/l, 6 $2,5 \times 10^{-4}$ M/l, 7 10^{-4} M/l.



Slika 2

Tionin $1 \cdot 10^{-4}$ mola/l + dietiltiozinamin $1 \cdot 10^{-2}$ mola/l. I i III u mraku u struji CO_2 , II u svjetlu u struji CO_2 , IV u mraku bez CO_2

Fig. 2.

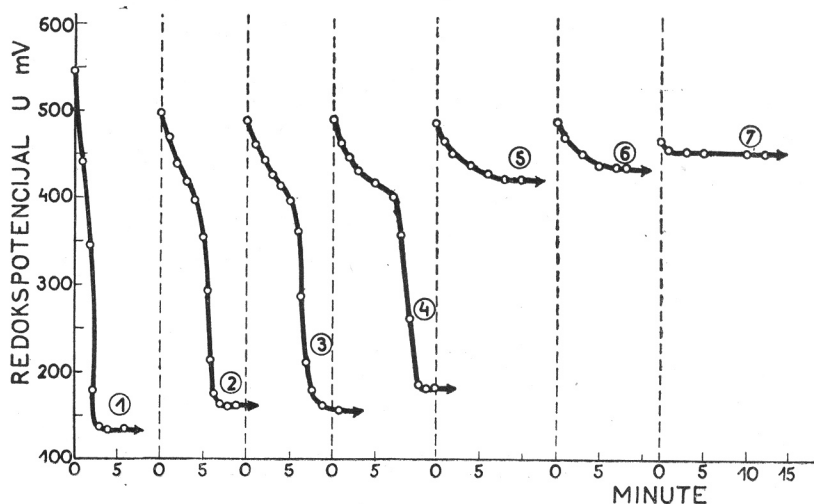
Mixtures of 10^{-4} M/l thionine and 10^{-2} M/l diethylthiosinamine. I and III in the dark in a current of CO_2 , II in the light in a current of CO_2 , IV in the dark without CO_2 .

Razlika u promjenama redokspotencijala u sistemima s tiozinaminom i dietiltiozinaminom daje se tumačiti na ovaj način: temeljna fotoreakcija, koja se ispitala, bila je reverzibilna, kako to vidimo na slici 2., t. j. u odsutnosti svijetla teče reakcija određenom brzinom u suprotnom smjeru. Ta termička reakcija teče određenom brzinom i za vrijeme osvjetljivanja. Prema tome će se uspostaviti prividna ravnoteža fotokemijske reakcije u jednom i termičke reakcije u drugom smjeru. Pretpostavimo li, da termičke reakcije s jednim i drugim akceptorom imaju po prilici istu, a fotokemijske reakcije različitu brzinu (što pokazuju eksperimenti, jer se fotoreakcija s dietiltiozinaminom zbiva znatno većom brzinom), bit će spomenuta prividna ravnoteža kod dietiltiozinamina, više pomaknuta na stranu reduciranog oblika tionina. Govoreći čisto kinetički, ova razlika u brzinama fotokemijskih reakcija ne će prouzročiti velike razlike u koncentracijama reducirana oblika tionina, no i malene razlike u tim koncentracijama izazivaju velike razlike u redokspotencijalima, što proizlazi iz funkcionalnih odnosa N e r n s tove jednadžbe.

Od stranih dodataka i ovdje je izrazito inhibitorски djelovao jod-jon. Slika 3 pokazuje promjene redokspotencijala temeljnoga

sistema u prisutnosti različitih koncentracija KJ. Vidi se da J⁻ može potpuno uništiti efekt. Uzimajući u obzir sve ono, što je poznato o mehanizmu izbljeđivanja bazičnih organskih boja i o djelovanju inhibitora na te reakcije³⁾, možemo pretpostaviti kao reakcijski mehanizam djelovanja jod-jona ovaj niz prareakcija:

1. $B + Nh\nu \rightarrow B^*$
2. $B^* \rightarrow B$ (fluorescencija, toplina)
3. $B^* + HA \rightarrow BH + A$
4. $BH + A \rightarrow B + HA$
5. $B^* + J\text{-}HOH \rightarrow BH + OH^- + J$
6. $BH + OH^- + J \rightarrow B + J^- + H_2O$



Slika 3
Utjecaj J⁻ na fotogalvanski efekt. Tionin 1.10⁻⁴ mola/l + dietiltiozinamin 1.10⁻² mola/l. 1 bez dodataka, 2 5.10⁻⁴, 3 1.10⁻³, 4 2.10⁻³, 5 2,5.10⁻³, 6. 3.10⁻³, 7 1.10⁻² mola/l KJ.

Fig. 3.
The influence of I⁻ on the photogalvanic effect. Mixtures of 10⁻⁴ M/l thionin the and 10⁻² M/l diethylthiosinamine. 1 without addition, 2 with addition of 5×10⁻⁴ M/l KI, 3 of 10⁻³ M/l KI, 4 of 2×10⁻³ M/l KI, 5 of 2,5×10⁻³ M/l KI, 6 of 3×10⁻³ M/l KI, 7 of 10⁻² M/l KI.

U ovim reakcijskim jednadžbama označene su sa B normalne molekule boje; B* su molekule boje, podražene svjetlom; HA su molekule reduciranog akceptora; A su molekule oksidiranog akceptora; BH su molekule leukoboje; J-HOH su hidratizirani joni joda, a J su atomi joda.

³⁾ Weber K., Z. physikal. Chem., B 15, 18—44 (1931); B 30, 69 (1935); Radiologica 1, 223—41 (1937). Inhibiciju termičke redukcije organskih boja obradio je Deutsch J., Disertacija, Zürich, 1933.

Primjenom teorije međureakcija na gornju reakcionu shemu dobit ćemo za brzinu, kojom — zbog fotoreakcije — nestaju molekule boje iz otopine, ovaj izraz:

$$v = - \frac{d[B]}{dt} = k_1 I_0 i [B] - k_2 [B^*] - k_4 [BH] [A] - k_6 [BH] [OH^-] [J]. \quad (1)$$

U odsutnosti jod-jona vrijedit će za istu brzinu

$$v_0 = k_1 I_0 i [B] - k_2 [B^*] - k_4 [BH] [A]. \quad (2)$$

Atome joda i podražene molekule boje možemo smatrati *nestabilnim međuproduktima*, kojih se koncentracija za vrijeme stacionarnosti ne mijenja. Stoga će za atome joda vrijediti jednadžba:

$$\pm \frac{d[J]}{dt} = 0 = k_5 [B^*] [J-HOH] - k_6 [BH] [OH^-] [J],$$

odnosno

$$[J] = \frac{k_5 [B^*] [J-HOH]}{k_6 [BH] [OH^-]} \quad (3)$$

Za podražene molekule boje dobivamo na isti način, u odsutnosti jodnih jona:

$$[B^*] = \frac{k_1 J_0 i [B]}{k_2 + k_3 [HA]} \quad (4)$$

a u njihovoj prisutnosti

$$[B^*] = \frac{k_1 J_0 i [B]}{k_2 + k_3 [HA] + k_5 [J-HOH]}, \quad (5)$$

Uvrštenjem izraza (5) u jednadžbu (3) dobivamo

$$[J] = \frac{k_1 k_5 J_0 i [B] [J-HOH]}{k_2 k_6 [BH] [OH^-] + k_3 k_6 [BH] [OH^-] [HA] + k_5 k_6 [BH] [OH^-] [J-HOH]}. \quad (6)$$

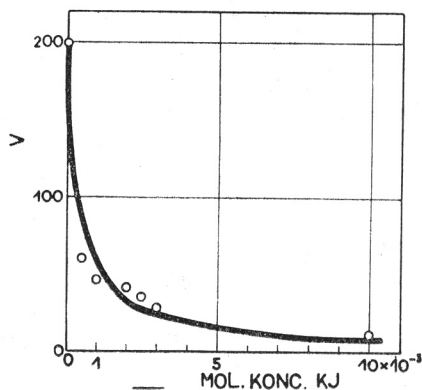
Jednadžbe (4), (5) i (6) izražavaju nam koncentracije nestabilnih međuprodukata pomoću koncentracije stabilnih tvari. Uvrstimo li te izraze u jednadžbe (1) i (2), i uzmemo li u obzir, da izraz

$$k [BH] [A]$$

ima vanredno malu brojčanu vrijednost (osobito kad se promatraju početne brzine, jer su tada koncentracije leukoboje i oksidiranog akceptora neznatne), dobivamo

$$v/v_0 = \frac{1}{1 + \frac{k_5}{k_2 + k_3 [HA]} [J-HOH]} \quad (7)$$

Ova nam jednadžba kaže, da je inhibitorско djelovanje jod-jona kod konstantne koncentracije akceptora ovisno samo o koncentraciji jod-jona, te predstavlja eksponencijalnu funkciju te koncentracije. Jednadžba (7) kaže nadalje, da je inhibitorско djelovanje to manje, što intenzivnije boja fluorescira, odnosno što je veća količina svjetla pretvori kod apsorpcije u toplinu, t. j. što je veća k_2 . Konačno se inhibitorско djelovanje smanjuje porastom koncentracije akceptora (porastom konstante k_3). Iz eksperimentalnoga materijala vidi se zaista, da fotogalvanski efekt možemo, dodavanjem jod-jona, znatno lakše inhibirati u prisutnosti tiozinamina nego u prisutnosti dietiltiozinamina. S druge strane vidimo, da je dietiltiozinamin znatno bolji akceptor od tiozinamina.



Slika 4

Ovisnost brzine reakcije o koncentraciji KJ. Ordinata: brzina reakcije (promjena redokspotencijala u prve 2 minute u mV); apscisa: koncentracija KJ.

Fig. 4.

The influence of the concentration of KI on the velocity of reaction. Ordinate: the velocity of the reaction (changes in the redox potential in the first two minutes in mV); abscissa: concentrations of KI.

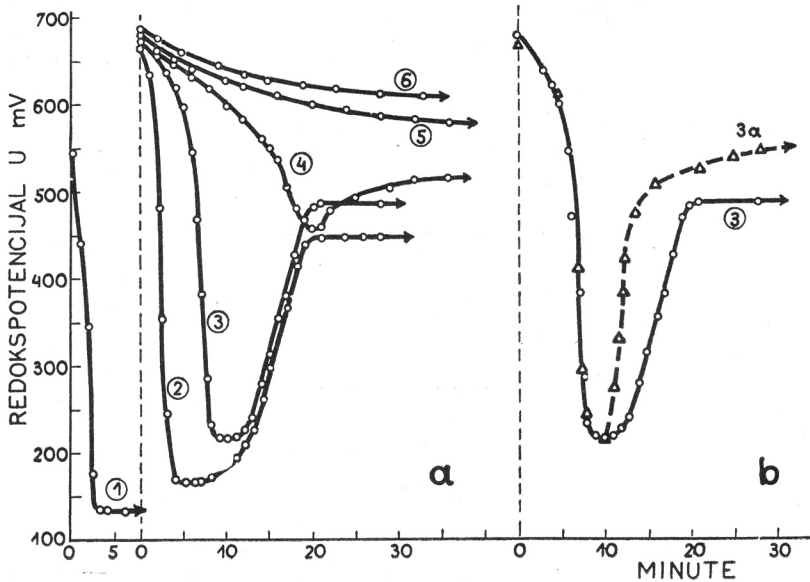
Budući da je koncentracija akceptora bila kod svih pokusa veoma velika, pa se prema tome — pogotovo u početku reakcije — praktički ne mijenja, možemo izraz

$$\frac{k_5}{k_2 + k_3 [\text{HA}]}$$

smatrati konstantom, pa jednadžba (7) prelazi u poznatu općenitu inhibitoršku jednadžbu:

$$v/v_0 = \frac{1}{1 + \beta[\text{J-HOH}]} \quad (8)$$

Za brzinu reakcije možemo, umjesto promjene koncentracije oksidiranog oblika redoks-sistema (tionina), uvrstiti promjenu redokspotencijala, jer su te dvije veličine proporcionalne, kako se to lako može izvesti iz N e r n s tove jednadžbe. Svakako treba naglasiti, da će taj proporcionalitet vrijediti samo u početnim fazama reakcije. Slika 4 prikazuje brzine reakcije u temeljnim si-

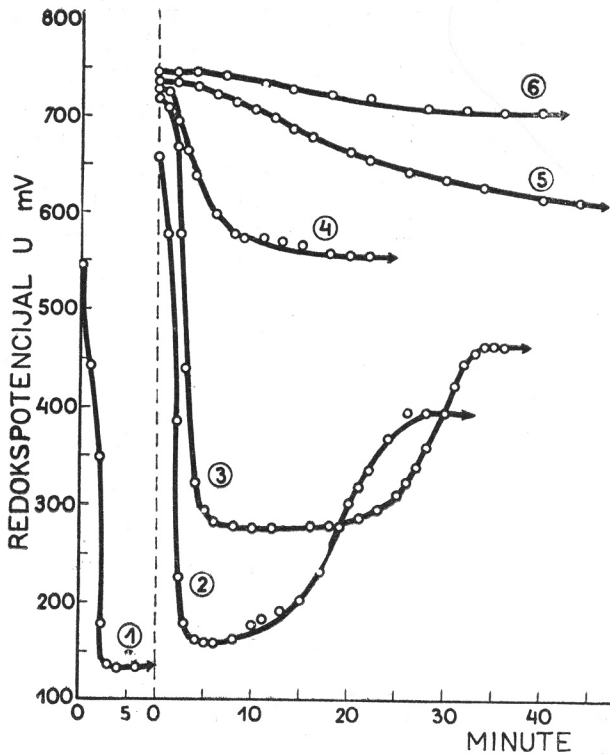


Slika 5. Utjecaj Cu^{++} na fotogalvanski efekt. Tionin $1 \cdot 10^{-4}$ mola/l + dietiltiozina-
min $1 \cdot 10^{-2}$ mola/l. 1 bez dodataka, 2 $1 \cdot 10^{-3}$, 3 $2 \cdot 10^{-3}$, 4 $2,5 \cdot 10^{-3}$, 5 $3 \cdot 10^{-3}$, 6
 $1 \cdot 10^{-2}$ mola/l CuSO_4 . 3a $2 \cdot 10^{-3}$ mola/l CuSO_4 (iza najnižeg redokspotencijala
u svijetlu mjereno dalje u mraku).

Fig. 5. The influence of Cu^{++} on the photogalvanic effect. Mixtures of 10^{-4} M/l
thionine and 10^{-2} M/l diethylthiosinamine. 1 without addition, 2 with the
addition of 10^{-3} M/l CuSO_4 , 3 of $2 \cdot 10^{-3}$ M/l CuSO_4 , 4 of $2,5 \cdot 10^{-3}$ M/l
 CuSO_4 , 5 of $3 \cdot 10^{-3}$ M/l CuSO_4 , 6 of 10^{-2} M/l CuSO_4 . 3a $2 \cdot 10^{-3}$ M/l
 CuSO_4 (After the redox potential reached its lowest value in light, the
experiment was continued in the dark).

stemima u ovisnosti o koncentracijama dodanog KJ. Izvučena krivulja daje teoretske vrijednosti za brzine reakcije, izračunate iz srednje vrijednosti konstante inhibicije ($\beta = 2,56 \cdot 10^3$), ako za brzinu reakcije uzmemo promjenu redokspotencijala u prve dvije minute. Krugovi predočuju rezultate izvedenih eksperimenata.

Oksidaciona sredstva, kao što su Cu^{++} , Fe^{+++} i Ce^{++++} djeluju, kako pokazuju slike 5—8, slično kao i u sistemu tionin-



Slika 6

Utjecaj Fe^{+++} na fotogalvanski efekt. Tionin 1.10^{-4} mola/l + dietiltiozinamin 1.10^{-2} mola/l. 1 bez dodataka, 2 1.10^{-4} , 3 5.10^{-4} , 4 1.10^{-3} , 5 5.10^{-3} , 6 1.10^{-2} mola/l FeCl_3 .

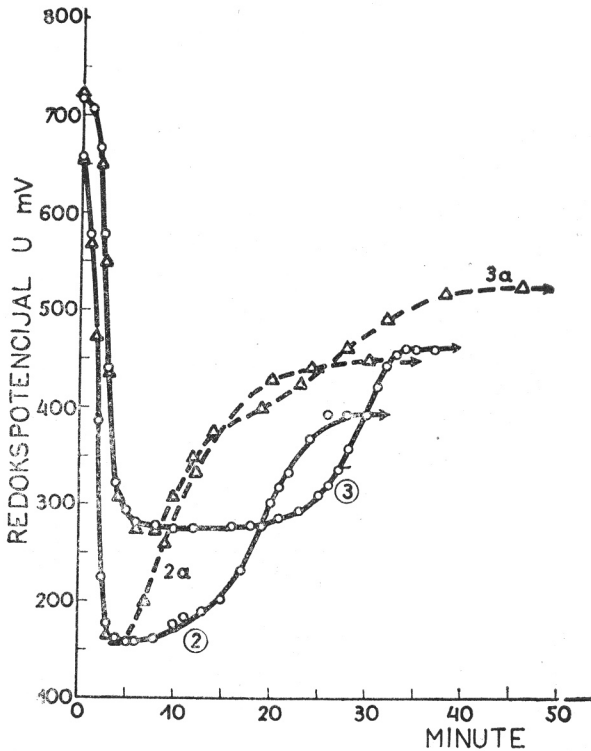
Fig. 6.

The influence of Fe^{+++} on the photogalvanic effect. Mixtures of 10^{-4} M/l thionine and 10^{-2} M/l diethylthiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of 10^{-4} M/l FeCl_3 , 3 of 5×10^{-4} M/l FeCl_3 , 4 of 10^{-3} M/l FeCl_3 , 5 of 5×10^{-3} M/l FeCl_3 , 6 of 10^{-2} M/l FeCl_3 .

tiozinamin. Jedino se pokazalo da kod nižih i srednjih koncentracija tih kationa reakcija u svijetlu i poslije postizavanja minimalne vrijednosti redokspotencijala teče dalje, i da redokspotencijal ponovno postaje pozitivniji. Pri tome valja naglasiti, da je CO_2 neprestano prolazio kroz otopinu, i da se boja nije vraćala, t. j. obojenosti cijelo vrijeme nije bilo. Okolnost, da redokspotencijal postaje ponovno pozitivniji vjerojatno je posljedica termičke oksidacije suviška akceptora po prisutnim viševalentnim kovinskim jonima. Da se zaista radi o termičkoj reakciji, vidi se iz slika 5b, 7 i 8b, gdje su isti sistemi izmjereni tako, da je nakon

postizavanja najniže vrijednosti redokspotencijala iskopčano svijetlo. Reakcija je u mraku tekla u istom smislu dalje kao i u svijetlu, samo većom brzinom, što je i posve razumljivo, jer joj ne smeta protivna fotoreakcija. Kod velikih koncentracija kovinskih jona te pojave nema, jer tamo dolazi do neposredne oksidacije reduciranih oblika, koji više ne mogu djelovati reduktivno.

Od ostalih oksidativnih sredstava ispitani su utjecaji $K_2Cr_2O_7$ i $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Efekti kod nižih koncentracija su mali,

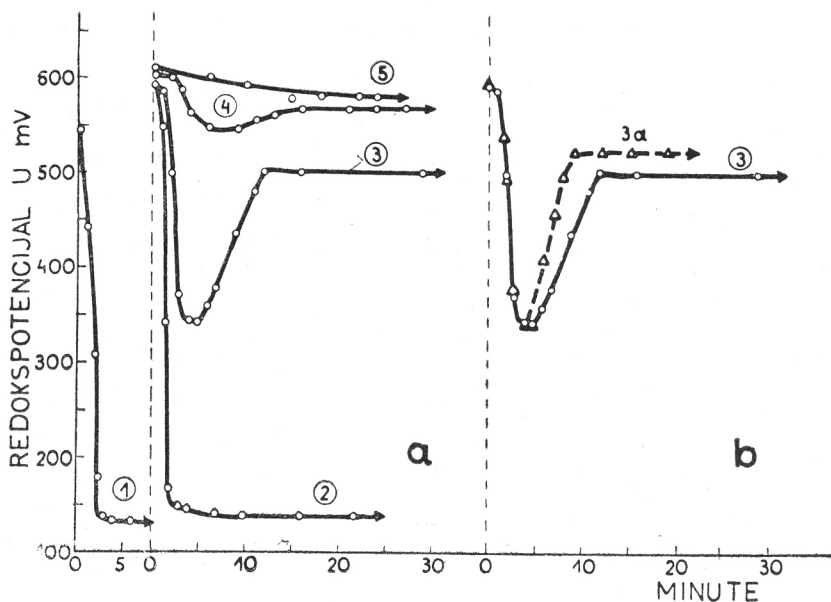


Slika 7

Utjecaj Fe^{+++} na fotogalvanski efekt. (termička oksidacija akceptora). Tionin $1 \cdot 10^{-4}$ mola/l + dietiltiozinamin $1 \cdot 10^{-2}$ mola/l. 2 $1 \cdot 10^{-4}$, 3 $5 \cdot 10^{-4}$ mola/l $FeCl_3$. 2a i 3a isti sistemi mjereni dalje u mraku iza najnižeg redokspotencijala u svijetlu.

Fig. 7.

The influence of Fe^{+++} on the photogalvanic effect. (The thermal oxidation of the acceptor. Mixtures of 10^{-4} M/l thionine and 10^{-2} diethylthiosinamine. 2 Addition of 10^{-4} M/l $FeCl_3$, 3 of 5×10^{-4} M/l $FeCl_3$. 2a and 3a represent the same systems measured in the dark after the redox potential has reached its lowest value in the light.



Slika 8

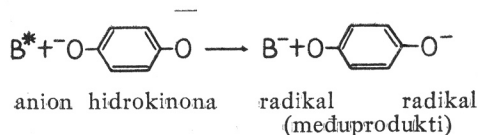
Utjecaj Ce^{++++} na fotogalvanski efekt. Tionin $1 \cdot 10^{-4}$ mola/l + diethyltiozinamin $1 \cdot 10^{-2}$ mola/l. 1 bez dodataka, 2 $1 \cdot 10^{-4}$, 3 $1 \cdot 10^{-3}$, 4 $2 \cdot 10^{-3}$, 5 $5 \cdot 10^{-3}$ mola/l $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$. 3a isti sistem kao i 3 mjereno u mraku, 3a mjereno u svjetlu dalje u mraku.

Fig. 8.

The influence of Ce^{++++} on the photogalvanic effect. Mixtures of 10^{-4} M/l thionine and 10^{-2} M/l diethylthiosinamine, 1 without addition, 2 with the addition of 10^{-4} M/l $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$, 3 of 10^{-3} $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$, 4 of $2 \cdot 10^{-3}$ M/l $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$, 5 of $5 \cdot 10^{-3}$ M/l $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$. 3a the same system as 3 measured in the dark after the redox potential reached its lowest value in the light.

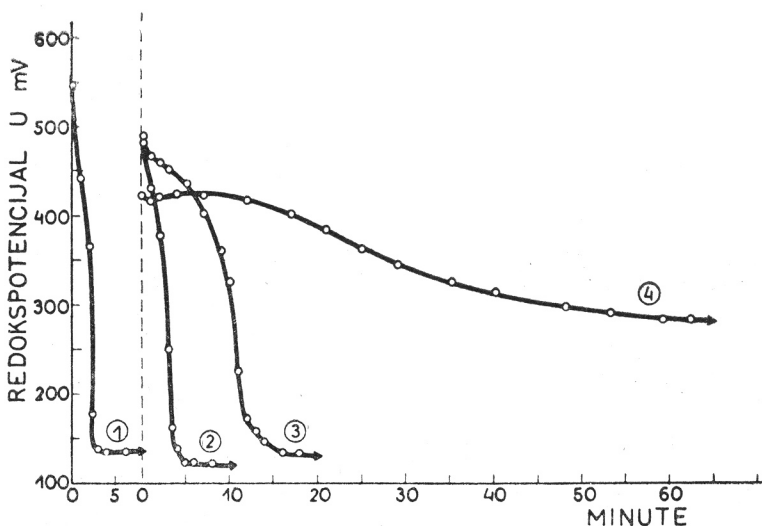
dok efekti kod viših koncentracija tih soli nisu se mogli ispitivati, jer se boja izoljavala.

Organski fenoli i polifenoli djelovali su kao izraziti inhibitori. Slike 9—12 pokazuju takva djelovanja. Tu se vidi, da je pomoću nekih dodataka moguće efekt i potpuno uništiti. U pogledu kinetičkog djelovanja vrijedit će sve ono, što je poznato o djelovanju inhibitora uopće, pa se kod toga očito radi o međureakcijama inhibitora s podraženim molekulama boje, slično kao kod djelovanja jod-jona. Za hidrokinon mogu se međureakcije (5. i 6. prareakcija reakcijskog sistema, prikazanog na str. 25) prikazati ovako:



Radi se dakle o reverzibilnom prijelazu elektrona od jona hidrokinona na molekulu (jon) boje, te je stoga *elektronski afinitet* tih stvari veoma važan kod inhibicije. Djelovanje svijetla sastoji se u tome, da s eapsorpcijom jednoga kvanta svijetla po jednoj molekuli znatno *povećava elektronski afinitet*. Elektrokemijski to dolazi do izražaja time, što redokspotencijal postaje pozitivniji.

Radikal hidrokinona može međutim djelovati i s drugom molekulom boje, pri čemu se stvara kinon po shemi:



Slika 9.

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

Fig. 9.

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

a nastali kinon djeluje sada reverzibilno oksidativno na među-produkt redukcije boje (B^-), tako da se opet stvara boja i hidrokinon.

Mjerenjima redokspotencijala za vrijeme reakcije u prisutnosti inhibitora dobivamo neki uvid u mehanizam djelovanja tih tvari. Prije svega vidi se, da kod toga djelovanja pripada redokspotencijalu pojedinih komponenata sustava, a tako i sumarnom

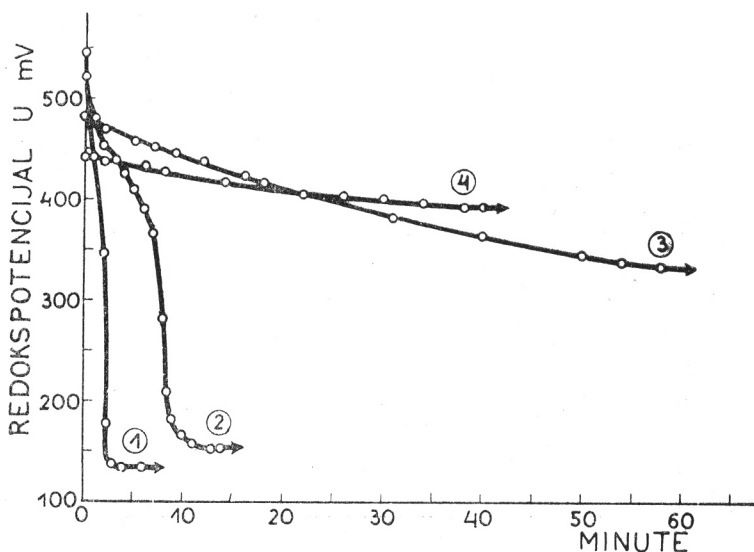


Fig. 10.

Utjecaj rezorcinola na fotogalvanski efekt. Tionin $1 \cdot 10^{-4}$ mola/l + dietiltiozinamin $1 \cdot 10^{-2}$ mola/l. 1 bez dodatka, 2 $1 \cdot 10^{-2}$. 3 $1 \cdot 10^{-1}$. 4 1.0 mola/l rezorcinola.

Slika 10

The influence of resorcinol on the photogalvanic effect. Mixtures of 10^{-4} M/l thionine and 10^{-2} diethylthiosinamine. 1 without addition, 2 with the addition of 10^{-2} M/l resorcinol, 3 of 10^{-1} M/l resorcinol, 4 of 1.0 M/l resorcinol.

redokspotencijalu otopine, upravo odlučni utjecaj, jer se ti redokspotencijali uvijek zakonito mijenjaju i uvijek su povezani s inhibitorским djelovanjem. Do kemijske reakcije u tim sistemima dolazi upravo zato, što postoji određena (dosta velika) razlika između redokspotencijala reakcionih komponenata. Tu stvarnu razliku (razliku između početnog i konačnog potencijala u svijetlu) daje Becquerelov efekt sustava u odsutnosti inhibitora. Djelovanjem svijetla povećava se prvobitna potencijalna razlika, tako da ona postaje dovoljnom za pokrivanje energije aktiviranja

redoksreakcije. Stoga se ona zbiva velikom brzinom. Inhibitori djeluju međutim tako, da smanjuju tu razliku redokspotencijala (vidi na pr. slike 10, 11, 12). Oni oduzimaju podraženim molekulama boje višak energije (energiju aktiviranja reakcije), primljene svjetlom, pretvaraju je putem reverzibilnih redoksreakcija (reakcija elektronskih prijelaza) u toplinu i na taj način sprečavaju fotoreakciju, t. j. smanjuju njenu brzinu.

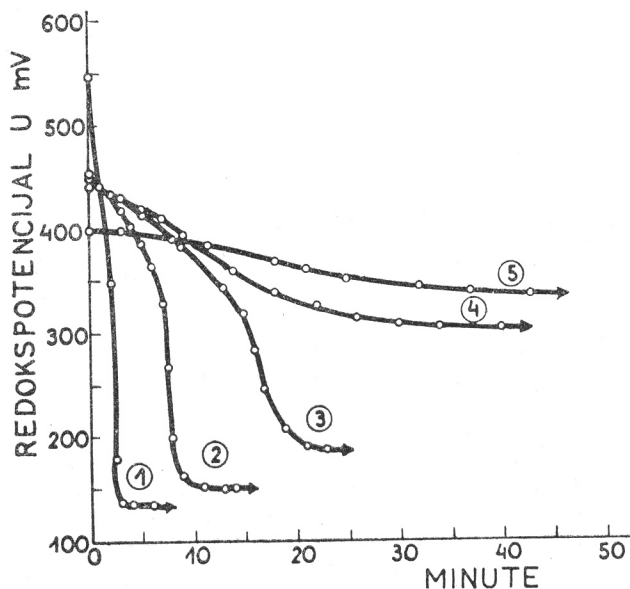


Fig. 11.

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

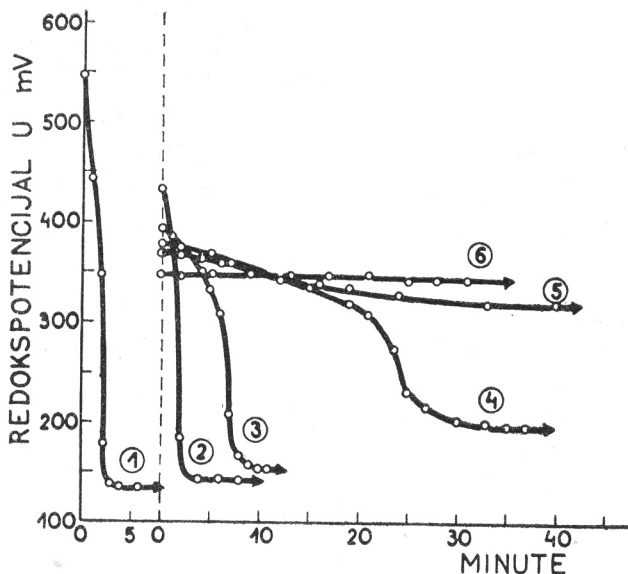
Slika 11

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

Mnogobrojni pokusi i prikazani materijal izravno potvrđuju teoriju (koju su različiti autori već prije zastupali), da se *inhibitorsko djelovanje sastoji u odvijanju reverzibilnih redoksreakcija u obliku međureakcija, karaktera jednostavnih prijelaza elektrona, kod čega redokspotencijal komponenata* (kao mjerilo za elektronski afinitet) *igra odlučnu ulogu.*

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
ZAGREB

Primljeno 15. srpnja 1949.



Slika 12

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

Fig. 12.

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

ABSTRACT

Photogalvanic Phenomena in Organic Redox Systems, II. Becquerel's Photogalvanic Effect in the System Thionine- Diethylthiosinamine

by

Egon Matijević

Using the same experimental method as in the foregoing paper, Becquerel's photogalvanic effect in the system thionine-diethylthiosinamine has been investigated. When the latter acceptor is used, the changes in the redox potential are considerably greater than is the case in systems with thiosinamine and also the speed of the reaction is increased (Figs. 1 and 2). Particular stress has again been laid on the investigation of the influence of those substances that showed an inhibitory action in the systems composed of thionine and thiosinamine. In the examples of the iodine ion (Figs. 3 and 4) and of the polyphenols (Figs. 9-12), the reaction mechanism, which explains the inhibitory action of those substances, has been expounded. An equation has been worked out representing the quantitative

relations in the action of the inhibitors (equation 7). In its final form (equation 8) the equation is identical with the Baur-Ouellet equation. The experimental data confirm the theory that the inhibitory action consists in the establishment of redox reactions having the form of intermediate reactions which show the character of simple electronic transitions. In this case the redox potential of the components plays a decisive role.

In the action of oxidizing substances, as for instance Cu^{++} , Fe^{+++} and Ce^{++++} (Figs. 5—8), it could be established that they act on the system not only while it is exposed to the light, but also in the dark, after the photoreaction has taken place. This can be ascribed to the thermic oxidation of the acceptor, as established by experiments shown on Figs. 5 b, 7 and 8 b.

THE UNIVERSITY
ZAGREB, CROATIA

[Received, July 15, 1949]