

Über den Reaktionsmechanismus der Dianthracenbildung aus Anthracen. II.

Von Momotaro SUZUKI.

(Eingegangen am 1. Februar 1949.)

In einer früheren Mitteilung⁽¹⁾ haben wir die folgenden Ergebnisse über die Photopolymerisation des Anthracens ins Dianthracen berichtet.

1. Bei kleinerer Anfangskonzentration des Anthracens nimmt die Menge des gebildeten Dianthracens mit der Konzentration zu. Wir wollen dieses Konzentrationsgebiet hier Gebiet A nennen.

2. Oberhalb eines bestimmten A_0 der Anthracenkonzentration ist die Menge des gebildeten Dianthracens unabhängig von der Konzentration des Anthracens. Dieses Gebiet nennen Wir Gebiet B und in der früheren Arbeit hat es sich hauptsächlich um den Reaktionsmechanismus in diesem Gebiet gehandelt. Ein Mechanismuschema ist vorgeschlagen, womit erklärt werden soll, dass diese Umsetzung trotz bimolekularer Bildungsweise eine Art von nullter Ordnung aufweist. Man hat übrigens die gute Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der angenommenen Postulation festgestellt.

In dem vorliegenden Teil sollen dieselben durch einige Versuche ergänzt werden, welche zu bestimmen, später näher zu diskutierenden Zwecken ausgeführt wurden. Alsdann haben wir den Messbereich der Konzentrationen des Anthracens sowie die Versuchstemperaturen noch weiter variiert, den experimentellen Befund zu prüfen und zu untersuchen, ob er sich mit dem vorgeschlagenen Reaktionsschema und den davon abhängenden Postulationen erklären lässt.

Versuchsanordnung und Durchführung. Die Versuchsanordnung und Durchführung der Versuche waren die gleiche, wie wir sie bereits in der vorigen Mitteilung beschrieben haben. Es kann wegen aller Einzelheiten derselben auf die dort gegebene Beschreibung verwiesen werden. Nur einige Kleinigkeiten waren geändert; und zwar die Umgebungstemperatur der Quecksilberbogenlampe, die als Lichtquelle diente, konstant zu erhalten, um die Lichtintensität des ins Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes noch genauer konstant erhalten zu können.

Die Anfangskonzentration des Anthracens wurde noch weiter verändert und die Messung bei drei Temperaturen, d.i. -10°, 0° und 30° durchgeführt.

Die Reinigung der Materialien geschah auch in genau gleicher weise wie beim vorigen Versuch.

Messresultate. In der Tabelle 1, sowie auch in Fig. 1 sind die Versuchsergebnisse aufgezeichnet. Bei den Kurven in der Figur ist die in einer bestimmten Belichtungszeit, und zwar in 7.0 sowie auch 5.0 Stunden

(1) M. Suzuki, I. Mitteilung, dies Bulletin, 18 (1943), 146.

gebildete Menge des Dianthracens bei verschiedener Reaktionstemperatur gegen die Anfangskonzentration des Anthracens aufgetragen. Die linken Teile der Kurven zeigen genau dieselben Verläufe wie in Fig. 5 der vorigen Mitteilung. Wir sehen aber beim höheren Konzentrationsgebiet, dass noch eine andere Art Reaktionsverlauf vorhanden ist, bei dem die Menge des gebildeten Dianthracens wieder mit der Anfangskonzentration des Anthracens zunimmt und zwar ungefähr linear. Wir wollen dieses Gebiet C nennen. In diesem Gebiet C nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit der Dianthracenbildung plötzlich und beträchtlich mit der Anfangskonzentration des Substrats zu. Übrigens steigt die gebildete Menge des Dianthracens in einem bestimmten Zeitintervall in diesem Gebiet mit der Temperatur viel stärker an als beim Gebiet B.

In diesen drei vereinzelten Teilen bildet sich das Dianthracen aus Anthracen durch den je nachdem verschiedenen Reaktionsmechanismus.

In Tabelle 2 und Fig. 2 zeigten sich wieder die Verläufe der Beziehungen zwischen der gebildeten Menge des Dianthracens und der anfangskonzentration des Anthracens bei gleichen Temperaturen und mit verschiedener Belichtungszeitdauer, und zwar nämlich 5.0, 7.0 und 10.0 Stunden. Dabei verhalten sich die Kurven fast analog wie in Fig. 1.

Übrigens haben wir die Messung der Quantenausbeute im Gebiet B unter Benutzung von $366\mu\mu$ monochromatischem Licht vorgenommen. Die Ergebnisse sind in folgendem Abschnitt angegeben.

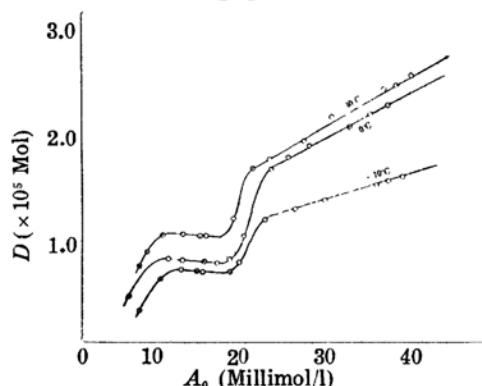


Fig. 1 (b) 5.0 Stunde Belichtung.

der monochromatischen Lichtquelle kann man durch die Forbeslösung⁽²⁾ bestimmen, nachdem man die mit $KMnO_4$ -Lösung titriert hatte.

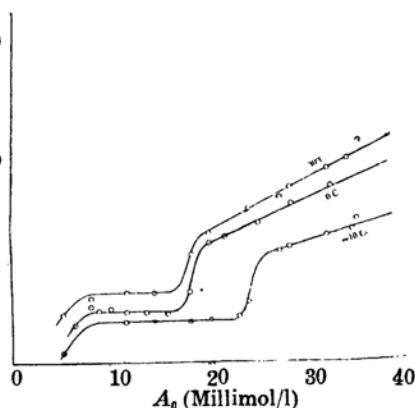


Fig. 1 (a) 7.0 Stunde Belichtung.

Quantenausbeute und Aktivierungsenergie. Die Quantenausbeute dieser Umsetzung im Gebiet B mit dem monochromatischen Licht von $366\mu\mu$ ist folgenderweise zu bestimmen. Die gebildete Menge des Dianthracens in einer bestimmten Belichtungszeitdauer lässt sich durch die Umsatzmenge des Anthracens pro Zeiteinheit berechnen. Die Lichtmenge aus

(2) Leighton and Forbes, J. Am. Chem. Soc., 52 (1930), 3191.

Tabelle 1.

Die Menge des gebildeten Dianthracens aus der Anthracenlösung mit verschiedenen Anfangskonzentrationen.

Versuchstemperatur -10°C , 0°C und 30°C
Belichtungsdauer 7.0 Stunden

-10°C		0°C		30°C	
A_0	D	A_0	D	A_0	D
8.5	0.146	7.20	0.281	8.5	0.758
10.5	0.487	8.12	0.618	10.1	0.927
12.2	0.609	10.8	0.703	12.1	0.954
13.8	0.590	12.3	0.699	13.8	0.954
14.5	0.590	14.5	0.704	14.5	0.963
17.2	0.609	15.7	0.703	17.2	1.18
18.1	0.730	17.0	0.752	18.6	1.69
20.2	1.18	18.3	1.00	20.2	1.80
23.2	1.32	20.4	1.70	23.4	2.02
26.1	1.43	22.0	1.83	26.1	2.19
31.2	1.63	24.0	1.98	31.2	2.61
32.4	1.69	27.9	2.19	32.4	2.67
33.7	1.74	31.7	2.46	33.7	2.78

Belichtungsdauer 5.0 Stunden.

-10°C		0°C		30°C	
A_0	D	A_0	D	A_0	D
5.2	0.100	6.4	0.380	5.2	0.480
8.0	0.560	8.8	0.520	8.0	0.640
11.7	0.410	10.0	0.532	11.7	0.702
14.4	0.405	11.7	0.500	14.4	0.690
18.2	0.412	13.6	0.502	18.2	1.08
20.2	0.430	15.7	0.490	20.0	1.31
24.0	0.604	18.1	0.701	24.0	1.56
27.2	1.12	20.0	1.21	27.2	1.66
28.2	1.17	21.7	1.26	28.2	1.76
32.0	1.29	25.1	1.41	32.0	1.96
34.6	1.34	28.3	1.60	34.0	2.06
35.1	1.44	32.4	1.78	35.1	2.44

A_0 : Anfangskonzentration des Anthracens in Toluollösung in Millimol pro Liter.

D : Gebildete Menge des Dianthracens in 10^{-5} Mol.

Um über die Lichtabsorption der untersuchten Lösungen in verschiedenen Schichtdicken sowie auch über die Forbeslösung nähere Kenntnis zu erlangen, wurden die Messungen der Durchlässigkeit der genannten Flüssigkeit durchgeführt. Zu diesem Zwecke diente ein Photometer aus einer Vakuumphotozelle mit Innenschlag von Kalium mit Anschluss eines einstufigen Röhrenverstärkers. Um das Versuchsgefäß immer in gleicher Lage zu halten, wurde es in einen kleinen mit geeigneten Ausschnitten versehenen Aluminiumblock eingeschoben, in dem es durch ein Feder immer in gleicher Weise festgehalten wurde, mit Filter und Linsensystem versehene Beleuchtungslampe und das eingentliche Gehäuse der Photozelle

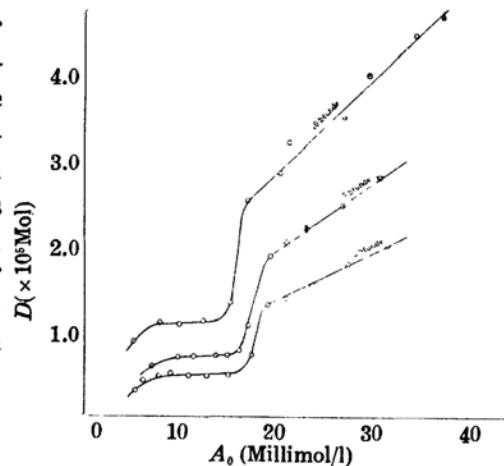


Fig. 2.

Tabelle 2.

Die Menge des gebildeten Dianthracens aus der Anthracenlösung in Toluol mit verschiedenen Anfangskonzentrationen und bei verschiedenen Belichtungszeitdauern.

Versuchstemperatur 0°C

5.0 Stunden.		7.0 Stunden.		10.0 Stunden.	
A_0	D	A_0	D	A_0	D
6.4	0.380	7.20	0.481	6.3	0.871
8.8	0.520	8.12	0.618	9.0	1.06
10.0	0.532	10.8	0.703	10.8	1.04
11.7	0.500	12.3	0.699	13.4	1.06
13.6	0.502	14.5	0.704	16.2	1.14
15.7	0.499	15.7	0.703	18.2	2.25
18.1	0.701	17.0	0.752	22.5	2.86
20.0	1.21	18.0	1.00	28.4	3.10
21.7	1.26	20.4	1.70	30.8	3.52
25.1	1.41	22.0	1.83	35.9	3.91
28.3	1.60	24.0	1.98	38.8	4.08
32.4	1.78	27.9	2.19		
		31.7	2.46		

A_0 : Anfangskonzentration des Anthracens in Toluollösung in Millimol pro Liter.

D : Gebildete Menge des Dianthracens in 10^{-5} Mol.

eingesetzt. Das Versuchsgefäß stand hierbei senkrecht, die Schichtdicke der durchstrahlten Lösung wurde genau abgelesen. Die gute Übereinstimmung wiederholter Messungen bewies die Reproduzierbarkeit dieser Aufstellung. Auf diese Weise konnte man das Absorptionsvermögen der Anthracenlösung sowie auch der Forbeslösung bei den verschiedenen Schichtdicken und auch bei verschiedenen Konzentrationen bestimmen. Das Absorptionsvermögen der Anthracenlösung nimmt bei der kleinen Schichtdicke mit Zunahme derselben zu, aber es nimmt bald einen konstanten Wert an und unter unseren Versuchsbedingungen behält es durchaus seinen konstanten Wert der bei der ein wenig schwankenden Schichtdicke nicht wesentlich variiert.

Aus dem Versuche ging hervor, dass das Verhältnis der Lichtabsorption der Forbeslösung und die Anthracenlösung unter unseren Versuchsbedingungen den Wert 2.45 aufwies. Daraus kann man die Zahl J von der Anthracenlösung absorbierten Lichtquanten von $366\mu\mu$ pro Sek. berechnen. Wir haben als den Zahlenwert von $J=2.66\times 10^{15}$. Das Verhältnis der in einer Sekunde gebildeten Dianthracenmolekülen D und der absorbierten Lichtquantenzahl J , also die Quantenausbeute bei verschiedenen Temperaturen ersieht man aus Tabelle 3. Dabei nimmt man als Zahlenwert der Quantenausbeute von der Forbeslösung 0.457 und wegen seines kleinen Temperaturkoeffizienten haben wir die Veränderung des oben geschriebenen Wertes mit der Temperatur ohne weiteres nachgelassen. Die Beleuchtung dauerte dabei immer 7.0 Stunden.

Nun können wir die von uns gewonnenen Zahlenwerte der Quantenausbeute etwas eingehender betrachten. Schon in der ersten Mitteilung haben wir darüber diskutiert, ob man im Gebiet B die Reaktionsgeschwindigkeit der Dianthracenbildung durch die Gleichung

$$\frac{dD}{dt} = k_1 A A' \quad (1)$$

zum Ausdruck bringen soll, wo A bzw. A' die Konzentration des normalen bzw. angeregten Anthracenmoleküls und D die Zahl der gebildeten Dianthracenmoleküle vertritt. Nun ist der mittlere Zeitintervall, worin ein Quant von der Reaktionslösung absorbiert wird $1/J$, andererseits ist die mittlere Lebensdauer des angeregten Anthracenmoleküls $1/Z_{A'=1}$, wo $Z_{A'=1}$ die Gesamtstosszahl in einer Volumeneinheit stattfindet, wodurch ein A' -Molekül entweder in die Dianthracenbildung oder in die Zurückverwandlung ins normale Anthracenmolekül eingeht. Daraus ergibt sich die Zahl $n_{A'}$ der A' -Molekül in cm.^3 ,

$$n_{A'} = \frac{J}{VZ_{A'=1}}, \quad (2)$$

wo V das Volum des Reaktionsgefäßes ist. $Z_{A'=1}$ ist wieder proportional der Zahl der Stosspartner des A' -Moleküls d.h. der normalen Anthracenmoleküle und ist zu setzen

$$Z_{A'-1} = n_A Z_{A'-1, A-1}, \quad (3)$$

wo $Z_{A'-1, A-1}$ bloss durch diese Gleichung zu definieren ist.

Die Gesamtzahl des normalen bzw. angeregten Anthracenmoleküle im Gefäß vom Volum V ist $n_A V$ bzw. $n_{A'} V$, und wir können hierbei auch mit recht annehmen, dass $e^{-\frac{E}{RT}}$ — ten Teil der normalen Anthracenmoleküle beim Zusammenstoss mit angeregten in die Reaktion zur Bildung von Dianthracen eingeht. Dann nimmt die Gleichung (1) die folgende Form an

$$\frac{dD}{dt} = k' Z_{A-1, A'-1} n_A V n_{A'} V \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4)$$

wo k' eine Konstante und E die Aktivierungsenergie dieses elementaren Prozesses sind. R und T haben die übliche Bedeutung. Indem man die Ausdrücke (2) und (3) in (4) einsetzt, bekommen wir

$$\frac{dD}{dt} = k' V J \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (4')$$

und wenn man berücksichtigt, dass $\frac{dD}{dt}$ die Molekülzahl der pro Sek. umgesetzten Anthracenmoleküle ist, wird die Quantenausbeute φ dieser Umsetzung in diesem Gebiet

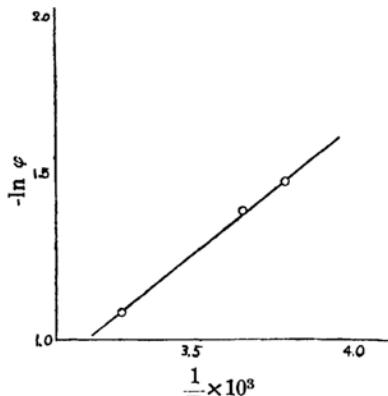


Fig. 3.

Tabelle 3.

Quantenausbeute der Photopolymerisation des Anthracens
in Toluollösung mit einem monochromatischen Licht von $366\mu\mu$.

Versuchstemperatur ($^{\circ}C$)	$\frac{1}{T} \times 10^3$	Umgesetzte Menge des Anthracens. D Molekulzahl/Sek.	Quantenausbeute φ	$\ln \varphi$
-10	3.802	$5.83 \cdot 10^{14}$	0.219	-1.497
0	3.666	6.63 ,	0.249	-1.399
30	3.301	9.01 ,	0.338	-1.085

J : Die von der Anthracenlösung absorbierte Lichtquantenzahl von $366\mu\mu$ pro Sek. = 2.66×10^{15}

φ : $\frac{D}{J}$

T : Absolut Temperatur.

$$\varphi = \frac{dD}{dt}/J = k'V \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

und

$$\ln \varphi = k - \frac{E}{RT}, \quad (5')$$

wo k wieder eine neue Konstante ist.

Aus dieser Formel kann man den Zahlenwert von E bei den verschiedenen Versuchstemperaturen berechnen, dessen Ergebnisse in Fig. 3 dargestellt wurde, wo $-\ln \varphi$ als Ordinate gegen $\frac{1}{T}$ als Abzisse aufgetragen.

Daraus ersieht man, dass die Kurve geradlinig verläuft und aus ihrer Neigung erhält man die Aktivierungsenergie. Der daraus berechnete Zahlenwert von E beträgt 1.75 Kal./Mol. Durch die Extrapolation der Kurve von Fig. 3 gewinnt man für den Zahlenwert der Quantenausbeute bei der Temperatur von 167° den Wert 0.44, der mit dem von Weigert bekommenen Wert gut übereinstimmt.⁽³⁾

Zusammenfassung.

1. Die Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens aus Anthracen in Toluollösung wurde noch weiter durchstudiert, und zwar bei verschiedener Temperatur sowie bei verschiedener Belichtungszeitdauer.

2. Die Quantenausbeute dieser Umsetzung mit monochromatischem Licht von $366\mu\mu$ wurde bestimmt und aus der Benutzung des aus den Messungen gewonnenen Temperaturkoeffizienten haben wir den Wert von Weigert extrapoliert. Die beiden Werte erwiesen sich in guter Übereinstimmung.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch das Stipendium der Ausgaben des Unterrichtministeriums für wissenschaftliche Forschung unterstützt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Katalyama für die wertvollen Hinweise zu danken. Bei den Messungen hat meine Assistentin Frl. T. Akimoto mitgearbeitet, wofür ich ihr auch hiermit danke.

*Institut für physikalische Chemie der
Toritsu-Hochschule, Tokio.*

(3) Weigert, *Naturwiss.* **15** (1927), 124.