

Über den Reaktionsmechanismus der Dianthracenbildung aus Anthracen. I.

Von Mototaro SUZUKI.

(Eingegangen am 18. Januar 1943.)

Seit der Mitte des letzten Jahrhunderts ist es bereits bekannt, dass Anthracen beim Belichten in Dianthracen übergeht:



Eine Reihe von verschiedenen Forschern beschäftigten sich später mit dieser Umsetzung, deren Ergebnisse in Arbeiten von Weigert,⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ Volmer⁽⁵⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾ und ihren Mitarbeitern zusammengestellt sind.

Immerhin vermag man über die Erklärung des Mechanismus der genannten Umsetzung heute noch nichts Befriedigendes auszusagen. Daher erschien es von Interesse, die Dianthracenbildung vom Gesichtspunkt des Reaktionsmechanismus aus zu untersuchen. Im vorliegenden habe ich die Geschwindigkeit der Dianthracenbildung aus Anthracen in Toluollösung gemessen. Auf die daraus gefolgerten Erklärungen über den Mechanismus dieser Umsetzung möchte ich hier eingehen und hoffe, dass sie zur Aufklärung beitragen möchten.

-
- (1) Luther und Weigert, *Z. Phys. Chem.*, **51**(1905), 291; **53**(1905), 385.
 - (2) Weigert, *Ber.*, **42**(1909), 850.
 - (3) Weigert, *Z. Phys. Chem.*, **62**(1908), 485.
 - (4) Weigert, *Naturwissenschaften*, **15**(1927), 124.
 - (5) Volmer, *Ann. d. Phys.*, [4] **40**(1913), 775.
 - (6) Volmer und Riggert, *Z. Phys. Chem.*, **100**(1922), 502.
 - (7) Volmer und Suzuki, *Naturwissenschaften*, **23**(1935), 197.

Versuchsanordnung.

Lichtquelle, Lichtfilter und Aktinometrie. Als Lichtquelle wurde die Quarzquecksilberbogenlampe unter normalen Druck Riken B-Tyus von 65 v. Klemmspannung und 1.3 a. Gleichstrom verwendet, die von Riken (Institut für die Forschung der Physik und Chemie, Tokio.) geliefert war.

Die Intensität der Strahlung wurde immer doppelt kontrolliert, und zwar bestimmte man sie erstens durch die Zersetzung der Lösung von Uranyloxalat und zweitens noch photometrisch durch die Kaliumphotozelle. Die Uranyloxalatlösung besteht aus Oxalsäure 0.05 mol/l und Uranylsulfat 0.01 mol/l. Die Quantenausbeute der Zersetzung der Oxalsäure in dieser Lösung beträgt nach Leigton und Frobes⁽⁸⁾ bei 3660 Å. 0.458.

Nach Vorversuch gelang es festzustellen, dass die Intensität der Strahlung der Lampe zwischen 40 bis 100 Stunden vom Beginn des Betriebs fast konstant bleibt. Nach etwa 100-stündigem Betrieb wurde die Lampe von neuem mit sorgfältig gereinigtem Quecksilber wieder zum weiteren Gebrauch gefüllt. Auf diese Weise konnte man die Intensität der Strahlung mit der Genauigkeit von etwa 3% kontrollieren.

Bei der Messung mit monochromatischem Licht von 3660 Å. benutzte man den Lichtfilter, und zwar mit der Lösung von 0.007 g/1 Nitrosodimethylanilin in Wasser mit Vorschaltung eines dunklen Kobaltglases⁽⁹⁾. Die zylinderförmige Filterküvette von 3 cm Höhe und 3.5 cm Durchmesser hat zwei Röhren, von denen eines das Einströmungs- und das andere das Ausströmungsrohr ist, wodurch die Filterflüssigkeit mit der Geschwindigkeit von 20 ccm/Stunde dauernd durchströmt; damit konnte man allerdings nur die Zersetzung der Filterflüssigkeit lediglich vermeiden. Das obere Ende der Küvette wurde mit einer Kobaltglasscheibe und die untere mit einer Quarzplatte gekittet, wosentrekt die Bestrahlung aus der Lampe durch eine Sammellinse gesandt wurde (Fig. 1.). Beim Gebrauch dieses Filters war die Intensität aller sonstigen Liniengruppen mehr als 100 Mal geschwächter als die der 3660 Å. Liniengruppe. Das Vergleichsspektrum ist in der Fig. 2 gezeigt.

Vergleichsspektrum.

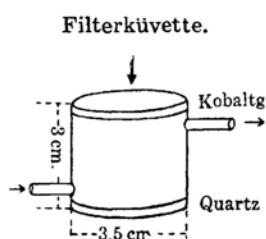


Fig. 1.

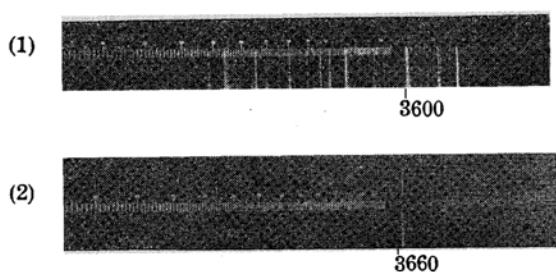


Fig. 2.

(8) Leigton und Forbes, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930), 3191.

(9) Weigert und Kummerer, *Ber.*, **46**(1913), 1210.

Die aktinometrische Bestimmung der Lichtintensität mit der Uranyl-oxalatlösung geschah immer unter sonst gleichbleibenden Bedingungen der Bestrahlung und der Versuchsanordnung wie bei der Geschwindigkeitsmessung.

Reaktionsgefäß und optisches System. Das Reaktionsgefäß bestand aus einem zylinderförmigen Glasgefäß mit 20 cm Höhe und 3.5 cm Durchmesser. Das optische System, das aus einer Lichtquelle, zwei Sammellinsen, einer Filterküvette und einem Reaktionsgefäß bestand, wurde auf die Brennweite so reguliert, dass die Abbildung des Quecksilberbogens von der Lichtquelle sich gerade in der Mitte der Oberfläche der Reaktionslösung befand. Das Gefäß hielt man in einem Thermostat aus einer Dewarschen Flasche, wo eine bestimmte Temperatur herrschte. Das Volum der Flüssigkeit war immer 5 ccm bei beiden Reaktions- bzw. Aktionometrischen Lösungen. Im Laufe der Reaktion unternahm man die Photozellenkontrolle, die vorher mit Uranyloxalataktinometer sorgfältig geeicht wurde. Auf diese Kontrolle hin konnte man die Lichtintensität bis auf 2% genau bestimmen.

Analytisches. Die Menge des gebildeten Dianthracens wurde gewichtanalytisch bestimmt, indem man den auskristallisierten Dianthracen-niederschlag in einem Goochtiegel abfiltrierte und im Trockenschrank auf 115° trocknete,⁽¹⁾⁽³⁾ bis das Gewicht konstant wurde. Gleichzeitig hat

man auch die refraktometrische Methode benutzt, und zwar wurde der Brechungsindex der verschiedenen Anthracenlösung in Toluol mit Hilfe eines Pulfrich-Refraktometers im voraus bestimmt. Die gewonnene Kurve zeigte sich praktisch geradlinig (Fig. 3). Bei der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit filtrierte man den am Ende der Reaktion gebildeten Dianthracen-niederschlag ab, worauf der Brechungsindex des Filtrats mit Hilfe des Refraktometers bestimmt wurde. Unter Benutzung der schon gewonnenen Kurve kann man gleich die in der Lösung vorhandene Menge des Anthracens bestimmen, daraus folgt

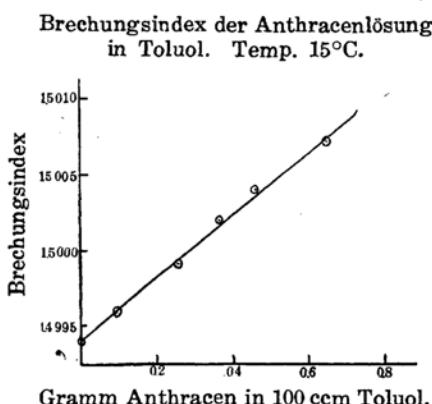


Fig. 3.

weiter die Berechnung der gebildeten Menge des Dianthracens. Die beiden Methoden stimmten befriedigend überein.

Reinigung der Materialien. Die Reinigung des Anthracens (Kahlbaum) geschah durch mehrmalige Umkristallisationen aus Toluol und noch wiederholte Sublimationen. Toluol wurde in gewöhnlicher Weise⁽¹⁰⁾ gereinigt. Die Reinheit der Materialien wurde durch Schmelz- bzw. Siedepunkt festgestellt.

Messresultate:

1. Die Abhängigkeit der gebildeten Menge des Dianthracens von

(10) Vanino, "Präparative Chemie", Bd. 2, 374, (1923).

der Belichtungszeit. Man bestrahlte die Anthracenlösung einer bestimmten Konzentration in Toluol. Die gebildete Menge des Dianthracens ist lediglich proportional der Belichtungszeit, wie es aus der Tab. 1 und auch in Fig. 4 ersichtlich ist. Die Bedeutung der Zahlenwerte in der Tabelle ist ohne weitere Erklärung leicht verständlich.

Tabelle 1.

Bildung des Dianthracens aus der Lösung bestimmter Anthracenkonzentration (A) in Toluol.
Belichten ohne Filter Temp. 30°C.

(1) $A = 3.459 \times 10^{-2}$ mol/l Toluol.

t (Stunde)	D (mg)
8.0	1.7
15.0	2.4
18.0	2.9
24.0	4.0

(2) $A = 3.706 \times 10^{-2}$ mol/l Toluol.

t (Stunde)	D (mg)
11.5	1.2
20.0	2.0
32.0	3.6
49.0	5.3
72.0	7.5

t : Belichtungszeit in Stunde.

D : Gebildete Menge des Dianthracens in mg.

Dianthracenbildung aus der Lösung bestimmter Anthracenkonzentration in Toluol.
Temp. 30°C. Ohne Filter.

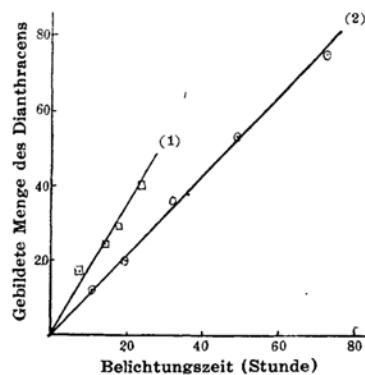


Fig. 4.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist also von der Anthracenkonzentration unabhängig und proportional nur der Belichtungszeit, d.h. der von der Lösung absorbierten Lichtmenge, oder mit anderen Worten stellt diese Umsetzung eine Reaktion von nullter Ordnung dar.

2. Die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens von der Anthracenkonzentration. Die Abhängigkeit der Menge des im Laufe der Reaktion gebildeten Dianthracens von der Konzentration des Anthracens in der Toluollösung wurde in Tab. 2 zusammengestellt. Darin ist D die gebildete Menge des Dianthracens am Ende der Reaktion und A_a bzw. A_e die Anfangs- bzw. Endkonzentration des Anthracens in dem Reaktionsgemisch. Bei der höheren Konzentration des Anthracens ist die gebildete Menge des Dianthracens unabhängig von der Anthracenkonzentration, dagegen zeigt sich bei der kleineren ein kleinerer Wert. In der Fig. 5 wurde der Verlauf der Menge des gebildeten Dianthracens (D) gegen die Konzentration des Anthracens (A_e) in dem Reaktionsgemisch am Ende der Reaktion dargestellt. Die Kurve erweist sich in ihrer Form etwa der Sättigungskurve ähnlich. Die Konzentrationsgrenze A_{∞} , oberhalb der die gebildete Menge des Dianthracens unabhängig von der vorhandenen Anthracenkonzentration wird, zeigt bei allen drei Fällen fast denselben Wert und beträgt 6.5×10^{-3} mol/l. Für die

Tabelle 2.

Die Bildung des Dianthracens bei verschiedenen Anthracenkonzentrationen,
Belichten ohne Filter, Temp. 0°C.

(1) Belichtungszeit 6 Stunde.

A_a	A_e	D
3.28	2.13	1.0
4.76	3.47	1.5
7.30	5.17	2.1
11.50	8.75	2.4
18.50	15.84	2.4

(2) Belichtungszeit 10 Stunde.

A_a	A_e	D
3.18	2.25	0.8
4.40	3.15	1.1
5.99	4.37	1.4

Tabelle 2.—(Fortsetzung)

A_a	A_e	D
6.93	5.27	1.5
8.42	6.54	1.6
10.76	8.94	1.6

(3) Belichtungszeit 20 Stunde.

A_a	A_e	D
6.06	3.37	2.4
9.32	5.73	3.6
13.93	9.55	3.9
27.94	23.98	3.8
38.41	34.04	3.9

A_a bzw. A_e : Anfangs- bzw. Endkonzentration der Anthracenlösung (Millimol/l).

D : Gebildete Menge des Dianthracens (mg).

grösseren Anthracenkonzentrationen verläuft also die Reaktion nach nullter Ordnung.

In der Tab. 3 wurden die Ergebnisse zusammengestellt; dabei ist in der ersten Spalte die Versuchsnummer, der zweite die Zahl der Anthracenmoleküle, die in einer Sekunde in die Reaktion übergehen, der dritte die Zahl der Lichtquanten, die von der Anthracenmolekül absorbiert wurde. Diese Ergebnisse sind mit in der höheren Anthracenkonzentrationsbereich

Bildung des Dianthracens bei verschiedenen Anthracenkonzentrationen. Temp. 0°C.

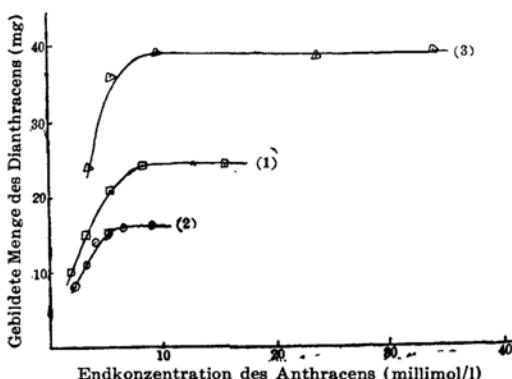


Fig. 5.

Tabelle 3.

Versuchsnummer	n	J	n/J
1	3.78×10^{14}	8.99×10^{14}	0.421
2	1.51×10^{14}	3.41×10^{14}	0.443
3	1.84×10^{14}	4.08×10^{14}	0.451

Mittel 0.438

n : Die Zahl der Anthracenmoleküle pro Sek. die in die Vereinigung gingen.

J : Die Zahl der Lichtquanten pro Sek. die durch die Anthracen absorbiert wurden.

bezogen und in diesem Bereich ist die Zahl der Molekül, die in einer Sekunde in die Reaktion übergehen, konstant und unabhängig von der Anthracenkonzentration.

Die Lichtquelle wurde dabei nicht mit monochromatischem Filter angesetzt und die Zahl der Lichtquanten ist bloss durch die Umsatzmenge

des Uranyloxalats berechnet wurden, ohne sich um die Lichtabsorption zu kümmern, und auf die wir weiter am anderen Ort nochmal zu sprechen kommen werden. In diesen drei Fällen zeigt das Verhältnis n/J fast denselben Wert.

Diskussion der Ergebnisse.

1. *Ermittlung der stationären Konzentration des aktivierten Anthracens.* Die Primärprodukt aus flüssiger Reaktionsgemisch durch Lichtabsorption sind entweder angeregter Zustand des lichtabsorbierenden Moleküls oder durch Dissoziation entstandene freie Atome und Radikale. Da hier keine solche Dissoziation auftritt,⁽⁵⁾ wollen wir nur die angeregten Gebilde ins Auge fassen. Bei unserer Umsetzung tritt also nur die Aktivierung des Anthracenmoleküls ein und bei dessen Stoss mit einem normalen Anthracenmolekül soll ein Dianthracenmolekül gebildet werden.

Nun ist die Durchschnittzeitdauer, in welcher ein aktiviertes Anthracenmolekül mit einem normalen einen obigen Zusammenstoss erleidet, sehr gross im Vergleich mit der mittleren Zwischenzeit der zwei hintereinander auftretenden Absorptionsvorgänge durch Anthracenmoleküle.

Unter diesen Umständen erreicht die Konzentration der aktivierten Anthracenmoleküle einen stationären Wert. Nun setzen wir Z_1 die Stosszahl pro Sek. des aktivierten Anthracenmoleküls mit einem normalen und J die durch Anthracenmolekül absorbierte Zahl der Quanten pro Sek. gleich, so ist die Zahl der Quanten, die in dieser Stosszeit durch Anthracenmolekül absorbiert wird, J/Z_1 . Die aktivierten Anthracenmoleküle, die in dieser Stosszeit $1/Z_1$ erzeugt werden, sind an Zahl gleich der Zahl der Quanten, die in derselben Zeit zur Aktivierung verantwortlich waren, weil alle Absorptionsvorgänge zur Aktivierung der Anthracenmoleküle veranlasst sind. Schliesslich ist also die Zahl der aktivierten Anthracenmoleküle pro ccm im stationären Zustand J/Z_1 . Wir haben also

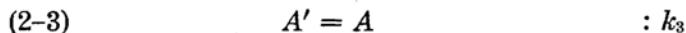
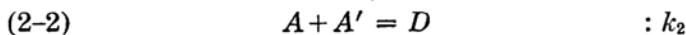
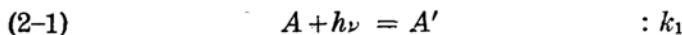
$$(1) \quad A' = \frac{J}{Z_1} = \frac{J}{k_1 A} \quad \text{und} \quad Z_e = Z_1 e^{-\frac{E}{RT}}$$

Hierbei ist A' die stationäre Konzentration des aktivierten Anthracenmoleküls, E die Aktivierungsenergie, Z_e die Wirkungsstosszahl eines aktivierten Anthracenmoleküls mit den normalen pro Sek. zur Bildung des Dianthracenmoleküls, und R, T haben die übliche Bedeutung. Aus dieser Gleichung ersieht man, dass die Zahl der aktivierten Anthracenmoleküle pro ccm der Intensität der Strahlung proportional und der Konzentration des vorhandenen Anthracenmoleküls umgekehrt proportional ist. Man erhält bei unseren Versuchsbedingungen aus der kinetischen Theorie der Gase $Z_1 \sim 10^9$ oder weniger als dieses d.h. unter den Versuchsbedingungen sind die Stosszahl und auch noch die Wirkungsstosszahl viel geringer als die Zahl der absorbierten Lichtquanten pro Sek. ($\sim 10^{14}$).

Obwohl wir bei der oben erwähnten Auswertung nur die einfache Arrheniussche Gleichung zur Anwendung brachten, kann sie doch recht gut zur Orientierung dienen.

2. Reaktionsmechanismus der Dianthracenpolymerisation. In

Betreff des Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung hat Bodenstein⁽¹¹⁾ schon angenommen, dass ein Anthracenmolekül (A) durch ein Quant aktiviert (1), und dass sich in einer Folgereaktion (2) ein aktiviertes Anthracen (A') mit einem normalen zu Dianthracen (D) vereinigt. Ausserdem kann sich ein aktiviertes Anthracenmolekül durch Stoss zweiter Art in ein normales zurückverwandeln (3).



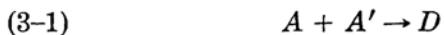
Die kinetische Auswertung dieser Reaktionsschema ergab für die Bildungsgeschwindigkeit des Dianthracens

$$(2-4) \quad \frac{d(D)}{dt} = \frac{k_1 J}{(A) \frac{k_1}{k_2}} ,$$

ein Ausdruck, der mit den experimentellen Befunden von Luther und Weigert,⁽¹⁾ Weigert,⁽²⁾⁽³⁾ Weigert und Krüger,⁽¹²⁾ ziemlich gut übereinstimmte.

Weigert selbst, der schon lange eine Reihe von umfangreichen Versuchen über diese Umsetzung vorgenommen hatte, schlug ein anderes Schema vor und zwar ein Zwischenstadium, worin ein isomeres Anthracenmolekül mit zwei dreiwertigen Kohlenstoffatomen vortritt. Diese Vorstellung wurde auch von Schöneberg⁽¹³⁾ gestützt. Er hat zwar ausser Anthracen auch verschiedene andere mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe als Existenzmöglichkeiten solcher diradikalalen Isomeren angedeutet.

Immerhin scheint die Vermutung nahe liegend, dass das Bodenstein'sche Schema noch grundlegend ist, was weiter unten näher erörtert werden soll. Von zwei möglichen Elementarprozessen, dass aus zwei Anthracenmolekülen ein Dianthracenmolekül gebildet wird, d.i.



sei allerdings der erstere bevorzugt, weil, trotz Berücksichtigung des sehr langen Nachleuchtns der Fluoreszenz des Anthracenkristalls⁽¹⁴⁾, man doch dem aktivierten Anthracenmolekül eine ungeheure lange Lebensdauer zuschreiben muss, eine Tatsache, welche nach dem Stande unserer heutigen Fachkenntnis noch schwer verständlich ist.

(11) Bodenstein, *Z. Phys. Chem.*, **85**(1913), 329.

(12) Weigert und Krüger, *Z. Phys. Chem.*, **85**(1913), 579.

(13) Schöneberg, *Trans. Faraday Soc.*, **32**(1936), 514.

(14) Marsh, *Phil. Mag.*, [6] **49**(1926), 971, 1206.

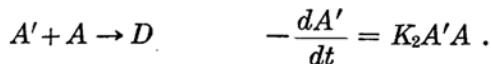
Reimann, *Ann. d. Phys.*, **80**(1926), 843.

Die möglichen Elementarprozesse, woraus diese Umsetzung bestehen dürfte, lauten also wie folgend:

(4-1) Absorption eines Lichtquantes durch ein Anthracenmolekül und die nachfolgende Aktivierung dessen,



(4-2) Bildung eines Dianthracenmoleküls durch Stoss von einem aktivierten Anthracenmolekül mit einem normalen,



(4-3) Deaktivierung durch Stoss zweiter Art mit normalem Anthracenmolekül,



(4-4) Deaktivierung durch Stoss mit Lösungsmittelmolekülen (L),



(4-5) Zurückkehren in den normalen Zustand mit Fluoreszenzemission,



In den Gleichungen bedeutet ν bzw. ν' die Schwingungszahl des absorbierenden bzw. emittierenden Lichtquanten, A bzw. A' die Konzentration in mol/l des normalen bzw. aktivierten Anthracens und K_1 , K_2 , K_3 , K_4 und K_5 dazu gehörige Reaktionskonstanten.

Es ist leicht zu sehen, dass die erste Stufe momentan verläuft. Die zweite, die in dieser Umsetzung die Hauptrolle spielt, verläuft langsamer mit messbarer Geschwindigkeit und stellt sich vermutlich als geschwindigkeitsbestimmend dar. Vorläufig können wir aber noch nicht mit Sicherheit sagen, ob das Dianthracenmolekül direkt durch die Folge dieser Prozesse gebildet wird oder ob noch etwaige weitere Stufen inzwischen vorhanden sein mögen. Nehmen wir zum Beispiel ein Schema an: $A + A' \rightarrow D' \rightarrow D$, wo D' ein aktiver Komplex ist. Beim stationären Verlauf der Reaktion muss ein Gleichgewicht zwischen A , A' und D' vorhanden sein, dem entsprechend lautet der Ausdruck $D'/A'A = \text{Konst}$. Die Umsetzungsgeschwindigkeit des D' ist also proportional D' oder auch $A'A$, d.h. der Prozess, wobei ein Dianthracenmolekül gebildet wird, verläuft allerdings mit der Geschwindigkeit proportional dem Produkt $A'A$. Jedenfalls kann man ohne weiteres behaupten, dass diese Stufe unter allen vor sich gehenden Prozessen praktisch geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die dritte und vierte Stufe sind beide Rückverwandlungsvorgänge.

Wenn man zuerst den Konzentrationsbereich grösser als A_0 ins Auge fasst, so spielt doch die Deaktivierung durch Stoss zweiter Art mit Lösungsmittelmolekülen eine geringe Rolle, wie es im folgenden noch näher diskutiert werden soll. Die Zurückverwandlung des aktivierten Anthracenmoleküls ins normale geschieht praktisch nur durch Stoss zweiter Art des aktivierten mit dem normalen. Der geringe Deaktivierungseffekt der Lösungsmittelmoleküle im Vergleich mit dem Anthracenmolekül kann man auch aus der Tatsache nachweisen, dass die Fluorescenz des Anthracens in Toluollösung schon bei der Anthracenkonzentration von grösser als 10^{-4} mol/l⁽¹⁵⁾ durch die Gegenwirkung der Anthracenmoleküle beträchtlich geschwächt wird. Vielmehr deutet sie darauf hin, dass ein aktiviertes Anthracenmolekül, das vermutlich in lockerer Bindung mit einem Lösungsmittelmolekül steht, gegen umgebende Lösungsmittelmoleküle etwas stabilisiert ist.

Die fünfte Fluorescenzerscheinungen kann man bei den hohen Konzentrationen vorläufig ausschliessen, da das Intensitätsmaximum der Fluoresenzstrahlung in der Toluollösung schon in der Nähe der Anthracenkonzentration 10^{-4} mol/l liegt.⁽¹⁵⁾

Bei den höheren Anthracenkonzentrationen grösser als A_0 verlaufen also praktisch nur zwei entgegengesetzte Prozesse, nämlich (4-2) und (4-3) nebeneinander, d.h. die dianthracenbildende Reaktion ist nur (4-2) und der Zurückverwandlungsvorgang nur (4-3), und alle weiteren Reaktionen (4-4) und (4-5) spielen dabei doch nur eine sehr geringe Rolle.

Beim stationären Verlauf der Reaktion muss die Konzentration des aktivierten Anthracen konstant bleiben, oder genauer ausgedrückt, die Zahl der aktivierten Anthracenmoleküle verändert sich sehr langsam mit der Zeit, da die gebildete Menge des Dianthracens in einer Zeiteinheit im Vergleich mit der Gesamtmenge des vorhandenen Anthracens sehr gering ist. Unter diesen Umständen werden alle die in einer Zeiteinheit gebildeten aktivierten Gebilde in diesem Zeitintervall durch Bildung des Dianthracens oder durch Zurückverwandlung in das normale Anthracen verbraucht. Man kann also die Bildungsgeschwindigkeit in folgenderweise ausdrücken. Bei konstanter Intensität der Bestrahlung haben wir aus (4-2), (4-3) und (1) für die Quantenausbeute φ den Ausdruck

$$(5) \quad \varphi = \frac{K_2 A' A}{J} = \frac{K_2 J}{k_1 J} = \frac{K_2}{k_1} = \text{Konst.}$$

Wir erhalten also eine konstante Dianthracenbildungs- bzw. Zurückverwandlungsgeschwindigkeit, woraus folgt, dass die Quantenausbeute dieser Umsetzung bei den Konzentrationen des Anthracens höher als $A_0 = 6.5 \times 10^{-3}$ mol/l einen konstanten Wert aufweist. Auf diesem Wege wird es ohne weiteres verständlich, dass trotz des bimolekularen Bildungsmechanismus die Quantenausbeute einen konstanten Wert darstellt, oder mit anderen Worten, dass diese Reaktion nach nullter Ordnung verläuft.

3. *Einfluss des Stosses mit Lösungsmittelmolekül.* Die Tatsache, dass die Konzentrationsgrenze, unterhalb deren die Bildungsgeschwindigkeit von Dianthracen unabhängig von der Anthracenkonzentration ist,

(15) S. Sambursky und G. Wolfson, *Trans. Faraday Soc.*, **36** (1940), 427.

einen bestimmten Wert hat und dieser Wert lediglich von der Lichtintensität oder Belichtungszeitdauer unabhängig ist, deutet allerdings darauf hin, dass der Effekt durch Stoss von den Lösungsmittelmolekülen nur bis dahin beherrscht wird.

Wenn ein aktivierte Anthracenmolekül den Stoss mit einem Lösungsmittelmolekül erleidet, bleibt es bis zu einer bestimmten Stosszahl oder innerhalb einer gewissen bestimmten Zeitdauer fast ohne Einfluss; nach diesem Zeitablauf jedoch stellt sich der obenerwähnte Stoss allmählich zugunsten der Deaktivierung ein. Unter Benutzung der Annahme der dicht gepackten Kugel bei tiefer Temperatur erhält man für die Stosszahl pro Sek. eines aktivierten Anthracenmoleküls mit den Lösungsmittelmolekülen $\sim 10^{13}$. Da der Wert von $Z_e = \sim 10^9$ ist, wirken Lösungsmittelmoleküle also nach einigem Vielfachen von 10^3 -maligen Stößen erst deaktivierend auf die aktivierte Anthracenmoleküle.

Zusammenfassung.

1. Photochemische Dianthracenbildung aus Anthracen in Toluolösung verläuft bei der höhren Anthracenkonzentration im weiten Sinne unabhängig von der Anthracenkonzentration und läuft nur proportional der Lichtintensität.
2. Bei der kleineren Anthracenkonzentration nimmt die Menge des gebildeten Dianthracens mit der Anthracenkonzentration ab.
3. Das Mechanismusschema ist vorgeschlagen, womit erklärt werden soll, dass diese Umsetzung trotz bimolekularer Bildungsweise eine Art von nullter Ordnung aufweist. Man hat übrigens die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse mit der Theorie erwiesen.
4. Die Stossausbeute des aktivierten Anthracenmoleküls mit dem normalen und mit dem Lösungsmittelmolekül wurde weiter erörtert.

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