

unserer Auffassung. Noch mehr aber die andere Verschiebung im Mittelteil des Spektrums, in dem das Benzol bedeutend stärker verschiebt als der Alkohol. Es handelt sich an dieser Stelle eben bereits um die Absorption der Benzol-Kerne, an denen Doppelbindungen stärker wirksam sind als Dipole.

#### Zusammenfassung.

Aus unseren Messungen ergeben sich demnach die folgenden Tatsachen:

1) Lösungsmittel, die Doppelbindungen enthalten, wirken auf gelöste, aromatische Verbindungen ohne Dipol-Charakter und ohne polare Gruppe derart ein, daß sich das Absorptions-Maximum nach längeren Wellen hin verschiebt.

2) Dipol-Lösungsmittel wirken auf die unter 1) genannten Verbindungen nicht oder nur so wenig ein, daß die Verschiebungen innerhalb der Meßgenauigkeit liegen.

3) Lösungsmittel, die keine Dipole, jedoch Doppelbindungen enthalten, wirken auf polare Moleküle so ein, daß sowohl das der polaren Gruppe zugehörige Spektrum als auch das des aromatischen Teiles der gelösten Substanz nach den langen Wellen hin verschoben wird.

4) Dipol-Lösungsmittel wirken auf die unter 3) genannten Stoffe ein, indem sie den durch den Dipol des gelösten Stoffes verursachten Teil des Spektrums stärker als die dipol-freien Lösungsmittel beeinflussen, hingegen den aromatischen Anteil des Spektrums zwar deutlich, aber geringer als die Lösungsmittel unter 3) verschieben.

5) Die genannten Verschiebungen erfolgen stets im selben Sinne wie die durch lineare Anellierung von Benzolkernen an das Benzol zu beobachtenden, nach dem langwelligeren Ende des Spektrums.

## 22. Karl Lauer und Ryohei Oda: Der Einfluß des Lösungsmittels auf den Ablauf chemischer Reaktionen, II. Mitteil.: Die photochemische Reaktion Anthracen $\rightarrow$ Dianthracen in verschiedenen Lösungsmitteln.

[Aus d. Institut für techn. Chemie d. Kaiserl. Japan. Universität in Kyoto.]  
(Eingegangen am 26. Oktober 1935.)

In der voranstehenden I. Mitteilung wurde über die Beeinflussung des Absorptions-Spektrums des Anthracens durch verschiedene Lösungsmittel berichtet. Es besteht kein Zweifel, daß die Ursache dieser Beeinflussung in einer Einwirkung der Doppelbindungen des Lösungsmittel-Moleküls auf besondere Stellen des gelösten Moleküls zu suchen ist, im Falle des Anthracens auf die Stellungen 9 und 10<sup>1)</sup>.

Da die einzelnen Banden im Spektrum eines aromatischen Körpers dadurch zustande kommen, daß eine bestimmte Anzahl von Elektronen bestimmte, quantenmäßig festgelegte Sprünge ausführt, würde eine Verschiebung der Banden dadurch erfolgen, daß eine andere, wieder bestimmte Anzahl von Elektronen Sprünge in andere Bahnen ausführt. Dies bedeutet jedoch ins Chemische übertragen eine Änderung der „Affinität“ in diesen Stellungen, die sich in veränderter Reaktionsfähigkeit ausdrücken sollte.

Da aus unseren Messungen hervorzugehen scheint, daß bereits die Anwesenheit von Doppelbindungen im Molekül des Lösungsmittels eine starke, affinitäts-verändernde Wirkung hat, schien es vor allem wichtig, Bedingungen auszuwählen, welche das Eindringen unübersichtlicher Einflüsse nicht

<sup>1)</sup> B. 69, 134 [1936].

erwarten lassen. Dies ist möglich bei einer Reaktion, die in Abwesenheit stofflicher Reaktions-Partner erfolgt, wie dies bei der Photo-reaktion Anthracen  $\rightarrow$  Dianthracen der Fall ist, bei der, außer dem Lösungsmittel und dem Anthracen, nur die stoff-freie Licht-Energie anwesend ist. Die Licht-Reaktion Anthracen  $\rightarrow$  Dianthracen ist reversibel. Außerdem ist für eine rechnerische Auswertung der Versuchs-Ergebnisse nicht sichergestellt, ob die üblichen Formeln für die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten Geltung haben. Durch die Messungen von R. Luther und F. Weigert<sup>2)</sup> ist allerdings wahrscheinlich gemacht, daß man mit Hilfe der Gleichung für monomolekulare Reaktionen Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten bestimmen kann.

Wir haben die Messungen in der im Versuchs-Teil beschriebenen Apparatur ausgeführt. Um weitgehende Ausnützung des Lichtes der verwendeten Quecksilberdampf-Lampe zu erzielen, haben wir in einer Quarz-Apparatur gearbeitet. Infolgedessen sind die von uns ermittelten Umsätze wesentlich höher als die von anderen Autoren, die in Glasgefäßen arbeiteten. Zum Unterschied von den Angaben anderer Bearbeiter, wonach beim Arbeiten in Benzol sich bald eine lästige Abscheidung des Dianthracens an der Gefäßwand bemerkbar macht, haben wir festgestellt, daß beim Arbeiten im Quarz-Gefäß das Dianthracen als feiner Niederschlag ausfällt, der sich rasch zu Boden setzt, ohne daß eine Abscheidung an den Wänden zu bemerken ist. Die früher in Glas-Gefäßen bemerkte Abscheidung an der Gefäßwand, besonders an der Eintrittsstelle des Lichtes, deutet auf eine katalytische Wirkung des Glases hin.

Da wir vergleichbare Werte zu erhalten wünschten, ohne Wert auf absolute Größen oder die Bestimmung der ausgenützten Licht-Energie legen zu müssen, konnten wir die Annahme machen, daß unter dem dauernden Einfluß des Lichtes der Bogenlampe wenigstens während der ersten Dauer der Versuche die Zerfalls-Reaktion Dianthracen  $\rightarrow$  Anthracen vernachlässigt werden darf, und die Ergebnisse unserer Berechnungen, die zu genügend übereinstimmenden Werten führten, bestätigten die Brauchbarkeit dieser Annahme.

In der Tabelle 1 sind die von uns ermittelten Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten zusammengestellt. Leider war es uns infolge experimenteller Schwierigkeiten nicht möglich, die Konstanten noch bei einer zweiten Temperatur zu messen, da natürlich nicht nur die Lösungen unverändert bleiben mußten, sondern auch die Intensität der Bestrahlung, was bei der uns zur Verfügung stehenden Apparatur eine Kühlmöglichkeit ausschloß.

Tabelle 1: Zusammenstellung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten der Photo-reaktion Anthracen-Dianthracen bei 69°.

Lösungsmittel	$K \times 10^3$
<i>n</i> -Hexan .....	6.64
Cyclohexan .....	6.81
Absol. Äthylalkohol .....	6.95
Cyclohexen .....	6.73
Eisessig .....	9.39
Benzol .....	14.00

<sup>2)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 51, 297 [1905], 53, 385 [1905].

Die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten für die Reaktionen in *n*-Hexan Cyclohexan, Alkohol und auch für Cyclohexen sind innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmend. Hingegen sind die Werte der Konstanten für die Lösungen in Eisessig und vor allem in Benzol wesentlich höher, als die vorgenannten Werte. Wenn man davon absieht, daß die Verhältnisse beim Cyclohexen unklar sind, weil scheinbar eine Veränderung des Lösungsmittels erfolgt, die sich durch Dunkelfärbung bemerkbar macht, dann ergibt sich gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der spektrographischen Untersuchung.

Eine Entscheidung der Frage, in welcher Weise das Lösungsmittel die Reaktionsgeschwindigkeit bei dieser Photo-reaktion beeinflußt, ist schwer zu geben. Unsere Versuche, noch bei einer zweiten Temperatur die Geschwindigkeits-Konstanten zu bestimmen, verliefen ungünstig. Die Temperatur-Koeffizienten scheinen sehr klein zu sein, wie auch schon R. Luther und F. Weigert feststellten, die etwa 1.1 fanden. Außerdem ist es sehr fraglich, ob man die bei einer Licht-Reaktion ermittelten Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten ohne weiteres zur Berechnung von Aktivierungswärmen heranziehen darf. Als Ergebnis dieser Untersuchung bleibt vorläufig die Feststellung, daß die Licht-Reaktion parallel läuft mit der Verschiebung der Absorptions-Spektren, und daß also die Doppelbindungen des Lösungsmittels auch auf den Ablauf der Reaktion eine deutliche und eindeutig beschleunigende Wirkung haben.

Im Schaubild 1 haben wir die Beziehung der Reaktionsgeschwindigkeits - Konstanten zur Wellenlänge des Absorptions - Maximums der langwelligsten Bande eingezeichnet. Ohne vorläufig auf die sich daraus ergebenden mathematischen Beziehungen einzugehen, ist doch zu erkennen, daß in diesem einfachen Falle solche Beziehungen bestehen.

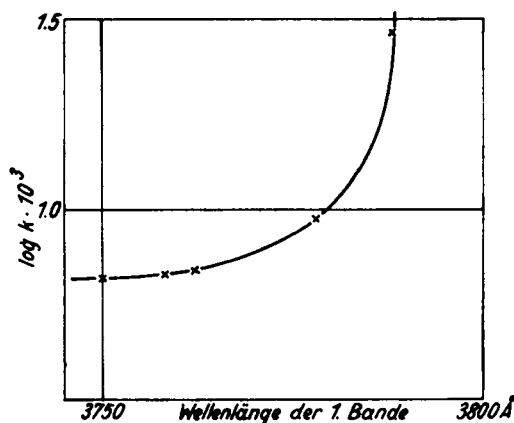
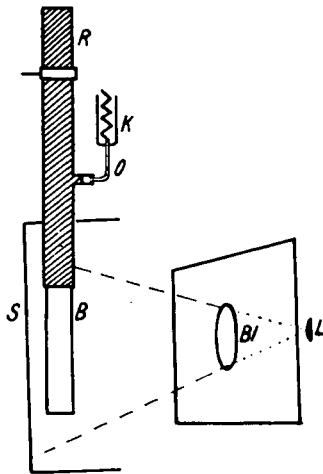


Fig. 1.

### Beschreibung der Versuche.

Bestrahlungs-Gefäß: Als solches wurde ein Quarzrohr verwendet von 40 cm Länge und 2.5 cm Durchmesser, das einen seitlichen Ansatz von 7 mm Durchmesser besaß, der zum Probenehmen und zur Anbringung des Rückfluß-Kühlers diente. Das Quarzrohr wurde in der in Schaubild 2 dargestellten Weise aufgestellt, der obere Teil bis unterhalb der Flüssigkeits-Oberfläche mittels schwarzen Papieres abgeschirmt. Zur Bestrahlung wurde eine Quecksilber-Bogenlampe verwendet, die durch besondere Anordnung konstant mit 3 Ampere, 110 Volt in Betrieb gehalten wurde. Das Licht der Lampe fiel durch eine Blende von 8 cm Durchmesser aus einer Entfernung von 15 cm auf das Quarzrohr. Die bestrahlte Fläche betrug 13.5 qcm.



- R = Reaktionsgefäß, geschwärzt.  
 B = Belichtungsteil d. Reaktionsgefäßes.  
 K = Rückflußkühler.  
 O = Ansatz zum Probenehmen.  
 Bl = Blende.  
 S = Schirm, halbkreisförmig.  
 L = Lichtquelle.

Fig. 2.

**Lösungen:** Zur Herstellung der Lösungen wurden die Lösungsmittel, Kahlbaum- oder Merck-Präparate, durch Trocknen und Destillieren vollkommen gereinigt, die Lösungen von je 0.15 g reinstem Anthracen in 100 ccm Lösungsmittel jeweils sofort nach der Herstellung verwendet.

**Analyse:** Ein bestimmtes Volumen wurde dem Reaktionsgefäß entnommen, im Vakuum zur Trockne verdampft und hierauf bei 110° im elektrischen Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, bzw. bis zur vollständigen Entfernung des Anthracens gehalten. Im allgemeinen war nach etwa 1-stdg. Dauer des Trocknens das Gewicht konstant<sup>2)</sup>.

Konstanten der verwendeten Lösungsmittel:

n-Hexan: Sdp. 69°, spezif. Gew. 0.660; Cyclohexan: Sdp. 79.5°—80°; Cyclohexen: Sdp. 82°—82.5°.

Tabelle 2: Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeits-Konstante der Licht-Reaktion Anthracen → Dianthracen in Benzol bei 69°.

Zeit Min.	Dianthracen g	k
0	0.0000	
15	0.0275	0.01350
30	0.0530	0.01450
45	0.0731	0.01390
50	0.0787	0.01402
60	0.0859	0.01412
	k = 0.01400	