

## Bildungsreaktionen und Eigenschaften solvatisierter Elektronen

VON U. SCHINDEWOLF [\*]

*Bei der Formulierung vieler chemischer Reaktionen werden die Elektronen als leicht übertragbare Teilchen angesehen, ohne daß ihre Teilnahme an diesen Reaktionen direkt beobachtet werden kann. Die Entdeckung, daß die Elektronen jedoch in geeigneten Lösungen auf verschiedenartige Weise erzeugt werden können, und daß sie durch Solvation stabilisiert und dadurch der direkten Untersuchung zugänglich werden, hat in jüngster Zeit das Interesse an dem einfachsten und reaktionsfähigsten Teilchen der Chemie rasch ansteigen lassen. – Das solvatisierte Elektron hat physikalische Eigenschaften, die seinen Nachweis auch bei sehr niedriger Konzentration auf mehreren Wegen gestatten und damit auch die Verfolgung seiner vielseitigen und teilweise außerordentlich schnellen Reaktionen ermöglichen.*

### 1. Überblick

In den letzten Jahren ist gezeigt worden, daß gelöste Elektronen<sup>[1,2]</sup> bei einer Reihe energieverbrauchender chemischer Prozesse als Zwischenprodukte auftreten. Sie entstehen bei der Radiolyse, bei der Photolyse und bei der Elektrolyse von wäßrigen und anderen polaren Systemen. Ferner werden sie bei der durch gelöste Basen erzwungenen Ionisation von Wasserstoff gebildet, und wahrscheinlich auch bei einigen Redoxprozessen. Die gelösten Elektronen sind aber keineswegs eine Entdeckung aus jüngster Zeit; sie wurden vielmehr schon vor über hundert Jahren beim Auflösen von Alkalimetallen in Ammoniak beobachtet<sup>[3]</sup> und vor fünfzig Jahren durch die Untersuchung solcher Metalllösungen erkannt und in einigen ihrer Eigenschaften näher charakterisiert<sup>[4–8]</sup>.

[\*] Doz. Dr. U. Schindewolf  
Institut für Kernverfahrenstechnik  
der Universität und des Kernforschungszentrums  
75 Karlsruhe, Postfach 947

[1] Solvated Electron. American Chemical Society, Advances Chem. Ser. 50, 1965.

[2] E. J. Hart in M. Haissinsky: Actions Chimiques et Biologiques des Radiations 10, 1 (1966).

[3] W. Weyl, Ann. Physik 197, 601 (1863).

[4] C. A. Kraus, J. chem. Educat. 30, 83 (1953).

[5] W. L. Jolly, Prog. inorg. Chem. 1, 235 (1959).

[6] T. P. Das, Advance chem. Physics 4, 303 (1962).

[7] G. Lepoutre u. M. J. Sienko: Solutions Métal-Ammoniac. Benjamin, New York 1964.

Die verschiedenartigen Bildungsweisen der gelösten Elektronen machen es wahrscheinlich, daß sie an einer Vielzahl chemischer Vorgänge mitwirken – z.B. im Stoffwechsel, bei der Photosynthese und bei biologischen Strahlenschädigungen.

Der Nachweis der Teilnahme der gelösten Elektronen an diesen Prozessen dürfte jedoch nicht einfach sein. Denn die Elektronen sind wegen ihres hohen Reduktionspotentials außerordentlich reaktiv gegenüber einer großen Zahl von gelösten Ionen, Radikalen und Neutralmolekülen, sowie den Lösungsmittelmolekülen selbst, so daß sie im allgemeinen kurzlebig sind (Lebensdauer in reinem Wasser < 1 msec) und daher nur in sehr kleinen Konzentrationen in den Lösungen vorliegen können. Durch Hemmung der Reaktionen in eingefrorenen Lösungsmitteln können die Elektronen jedoch stabilisiert werden. Nur in Metall-Ammoniak-Lösungen haben sie unter sauberen Bedingungen auch bei Zimmertemperatur eine relativ hohe Lebensdauer, so daß sich diese Lösungen zum Studium der physikalischen Eigenschaften der gelösten Elektronen besonders eignen (Zersetzung hochgereinigter Natrium-Ammoniak-Lösungen < 1 % je Tag).

Die Elektronen existieren in Lösung natürlich nicht in Form freier Teilchen, sondern sie werden – wie der in

[8] J. C. Thompson in J. J. Lagowski: The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Band 2. Academic Press, New York 1967; J. Jander in G. Jander, H. Spandau u. C. C. Addison: Chemie in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln, Band 1,1. Vieweg, Braunschweig 1966.

der Literatur gebräuchliche Ausdruck „solvatisierte Elektronen“ andeuten soll – solvatisiert, d.h. vom Lösungsmittel gebunden; sie erhalten dadurch Eigenschaften, die denen gelöster Ionen ähnlich sind. Die Solvation der Elektronen ist jedoch von der anderer Ionen zu unterscheiden. Bei einem Wasserstoffion z.B., das wegen seiner großen Masse auf kleinem Raum lokalisiert ist, führt die Ion-Dipol-Wechselwirkung zur festen Anlagerung eines oder mehrerer Lösungsmittelmoleküle ( $\text{H}_3\text{O}^+$  oder  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ). Das gelöste Elektron ist dagegen wegen seiner geringen Masse sowie wegen seines kleinen Impulses nach der Unschärferelation über ein großes Volumen „verschmiert“. Infolge der kleinen räumlichen Ladungsdichte des verschmierten Elektrons reicht das von ihm ausgehende Feld nicht mehr zum Aufbau einer festen Solvathülle aus. Das Elektron vermag aber durch sein Feld das Lösungsmittel in einem weiten Bereich soweit zu polarisieren (Elektronen- und Orientierungspolarisation), daß es von dem entstehenden Polarisationsfeld des Lösungsmittels eingefangen werden kann.

Durch Abstoßung zwischen dem eingefangenen Elektron und den Elektronen der Lösungsmittelmoleküle werden letztere unter Bildung eines Hohlraums<sup>[9,10]</sup> aus dem Bereich des Elektrons verdrängt (der Hohlraum hat in Ammoniak eine Größe zwischen 110 und 180 Å<sup>3</sup>, entsprechend einem Radius von 2,95 bis 3,40 Å). Das Elektron ist selbstverständlich nicht auf diesen Hohlraum beschränkt; es hat auch außerhalb eine geringe, mit dem Abstand abnehmende Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Nach dem beschriebenen Modell, das von Landau<sup>[11]</sup> allgemein entwickelt und von Davydov<sup>[12]</sup> und Deigen<sup>[13]</sup> und schließlich in verfeinerter Form von Jortner<sup>[14]</sup> auf die gelösten Elektronen angewendet worden ist, besteht eine Parallele zwischen diesen und den F-Zentren in Ionenkristallen<sup>[15]</sup>, also den auf Anionenfehlstellen eingefangenen Elektronen. Wegen der Unbeweglichkeit der Ionen im Kristall können sich jedoch hier die z.B. durch Strahleneinwirkung erzeugten Elektronen ihren Platz nicht selbst schaffen; ihre Stabilisierung setzt Anionenfehlstellen im Kristall voraus.

Die hervorstechendste physikalische Eigenschaft der gelösten Elektronen ist ihr hohes Absorptionsvermögen im roten bis ultraroten Spektralbereich, aufgrund dessen sie blau erscheinen und noch bis zu Konzentrationen von  $10^{-8}$  mol/l nachgewiesen werden können. Sie sind paramagnetisch, zeigen ein Einlinien-ESR-Spektrum und haben im elektrischen Feld eine Beweglichkeit, die drei- bis viermal größer ist als die normaler solvatisierter Ionen.

[9] C. A. Kraus, J. Franklin Inst. 212, 537 (1931).

[10] R. A. Ogg, Physic. Rev. 69, 668 (1946).

[11] L. Landau, Physik. Z. Sowjetunion 3, 664 (1933).

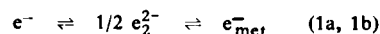
[12] A. S. Davydov, Ž. eksper. teoret. Fiz. 18, 913 (1948).

[13] M. F. Deigen, Ž. eksper. teoret. Fiz. 26, 300 (1954).

[14a] J. Jortner, J. chem. Physics 30, 839 (1959); [14b] J. Jortner, Radiat. Res. Suppl. 4, 24 (1964); J. Jortner, S. A. Rice u. E. G. Wilson [7], S. 222; J. Jortner u. S. A. Rice [1], S. 7.

[15] O. Stasiw: Elektronen- und Ionenprozesse in Ionenkristallen. Springer, Göttingen 1959.

Die Elektronen liegen nur bei niederen Konzentrationen in dem beschriebenen Zustand vor. Bei höheren Konzentrationen neigen sie unter Spinkompensation zur Bildung diamagnetischer Elektronenpaare ( $e_2^{2-}$ ), die in Analogie zu den F'-Zentren in Ionenkristallen stehen. Wenn die Konzentration der Elektronen weiter gesteigert werden kann, nehmen die Lösungen einen metallähnlichen Charakter (freie Elektronen) mit hoher Leitfähigkeit und starkem Lichtreflexionsvermögen an. Diese Übergänge können durch die mit steigender Konzentration nach rechts verschobenen Gleichgewichte

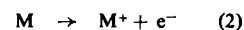


beschrieben werden.

## 2. Bildung

### 2.1. Lösungen der Metalle

Verhältnismäßig einfach lassen sich Lösungen der Elektronen in Ammoniak und seinen Derivaten (Methylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Äthylendiamin, Hexamethylphosphoramid) durch Auflösen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und einiger Seltenerdmetalle gewinnen, die dabei spontan dissoziieren.



Besonders in Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen lassen sich die Gleichgewichte (1) zwischen den solvatisierten Elektronen (vorherrschend unterhalb 0,001 M), den spinkompensierten Elektronenpaaren und den freien Elektronen des metallähnlichen Zustandes (oberhalb 1 M) verfolgen, da wegen der hohen Metalllöslichkeit (vgl. das Phasendiagramm des Systems Natrium-Ammoniak in Abb. 1) ein weiterer Konzentrationsbereich erfaßt werden kann. Der Übergang

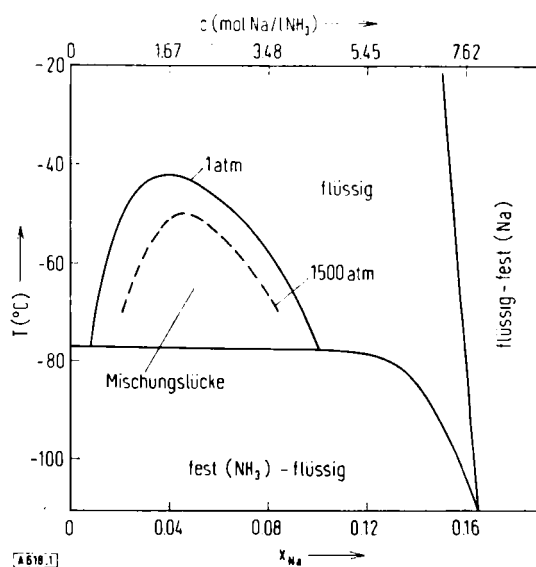


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems Natrium-Ammoniak mit Eutektikum und Mischungslücke (vgl. [8]); die Mischungslücke wird bei Druckerhöhung zu niedrigeren Temperaturen und höheren Konzentrationen verschoben (gestrichelte Kurve) [19].

zum metallischen Zustand ist bei tiefen Temperaturen mit einer Mischungslücke verbunden [16–19].

In den Aminen, in welchen die Löslichkeit der Metalle im allgemeinen erheblich niedriger ist, treten wahrscheinlich auch Ionenpaare auf  $(\text{Na}^+ \cdot \text{e}^-)$ ,  $(\text{Na} \cdot \text{e}_2)^-$ ,  $(\text{Na}^+ \cdot \text{e}^-)_2$ , für die sich aus den Lichtabsorptions- und den ESR-Spektren der Lösungen Hinweise ergeben.

Eine um drei bis fünf Größenordnungen geringere Löslichkeit als in Ammoniak haben die Alkalimetalle in einigen aliphatischen Äthern wie Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan, Dioxan usw. [20–22]. Diese Lösungen sind wie die Ammoniak- und Aminlösungen blau gefärbt; sie sind jedoch, wahrscheinlich wegen der Bildung höherer Ionenpaare oder spinkompensierter Elektronenpaare, diamagnetisch. Bei Temperaturen  $> 0^\circ\text{C}$  entfärben sich die Lösungen.

Lösungen der Alkalimetalle in Wasser und in Alkoholen können wegen der schnellen Reaktion der wahrscheinlich beim Auflösengang zunächst gebildeten solvatisierten Elektronen nicht erhalten werden. Hinweise für die Bildung der Elektronen beim Auflösen von Alkalimetall in Wasser bekommt man jedoch aus dem chemischen Verhalten von gelöstem Distickstoffmonoxid [23], einem spezifischen Reagens für gelöste Elektronen  $(\text{N}_2\text{O} + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{OH} + \text{OH}^-)$ . Die einmal mitgeteilte Beobachtung [24], daß sich unterkühlte Wasser-Alkohol-Mischungen beim Eintragen von metallischem Natrium blau färben, konnte nicht bestätigt werden.

Es ist jedoch möglich, durch solvatisierte Elektronen blau gefärbte Kondensate zu erhalten, wenn Wasser- oder Alkoholdampf gemeinsam mit Alkalimetalldampf auf einer Kühlfläche bei  $70^\circ\text{K}$  kondensiert werden [25, 26]. Auf gleichem Wege können solvatisierte Elektronen auch in festem Ammoniak erzeugt werden [27]. Flüssige Metall-Ammoniak-Lösungen dagegen entmischen sich bei Abkühlung in festes Metall und festes Ammoniak [28].

## 2.2. Strahlenchemische Prozesse

Viele strahlenchemische Reaktionen in Wasser, Alkoholen und anderen polaren Lösungsmitteln laufen über solvatisierte Elektronen ab, die – aus den durch

[16] C. A. Kraus u. W. W. Lucasse, J. Amer. chem. Soc. 44, 1949 (1922).

[17] M. J. Sienko [7], S. 23.

[18] K. S. Pitzer, J. Amer. chem. Soc. 80, 5046 (1958).

[19] U. Schindewolf u. G. Lang, Z. physik. Chem. N.F., im Druck.

[20] F. A. Cafasso u. B. R. Sundheim, J. chem. Physics 31, 809 (1959).

[21] J. L. Down, J. L. Lewis, B. Moore u. G. Wilkinson, J. chem. Soc. (London) 1959, 3767.

[22] F. S. Dainton, D. M. Wiles u. A. N. Wright, J. chem. Soc. (London) 1960, 4283.

[23] D. C. Walker, Canad. J. Chem. 44, 2226 (1966).

[24] J. Jortner u. G. Stein, Nature (London) 175, 893 (1955).

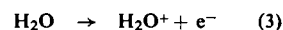
[25] J. E. Bennet, B. Mile u. A. Thomas, Nature (London) 201, 919 (1964); J. chem. Soc. (London) 1967, 1393, 1399.

[26] K. Eiben: Solvatisierte Elektronen in  $\gamma$ -bestrahlten eingefrorenen Lösungen. Bericht 293, Kernforschungszentrum Karlsruhe (1964).

[27] E. Bosch, Z. Physik 137, 89 (1954).

[28] M. C. R. Symons [7], S. 15.

Compton-Effekt, lichtelektrischen Effekt und durch Elektronenstoß entstehenden energiereichen Elektronen – z.B. nach



im Lösungsmittel nach der Thermalisierung [\*] gebildet werden [1, 2, 29–32] (Relaxationszeit der Solvation  $< 5 \cdot 10^{-10} \text{ sec}$  [32a]).

Die strahlenchemische Ausbeute bei der Bestrahlung von wäßrigen Lösungen mit Röntgen- oder mit Elektronenstrahlen ist 2,5 Elektronen je 100 eV absorbierter Energie [33, 33a]. Daraus folgt, daß die Absorption einer Strahlendosis von 1 Rad (1 Rad =  $6,25 \cdot 10^{13} \text{ eV}$  absorbierter Energie je g bestrahlter Substanz) zur Bildung von  $1,56 \cdot 10^{12}$  Elektronen je ml wäßriger Lösung ausreicht.

Wenn diese Strahlendosis, z.B. durch Anwendung der Impulstechnik, in einer Zeit eingestrahlt wird, die klein ( $< 10 \mu\text{sec}$ ) gegenüber der Lebensdauer der solvatisierten Elektronen ist, dann ergibt sich eine Elektronenanzahlkonzentration von  $2,6 \cdot 10^{-9} \text{ M}$ . Mit Elektronenbeschleunigern können im Impulsbetrieb Strahlungsdosen von mehr als  $10^4 \text{ Rad}$

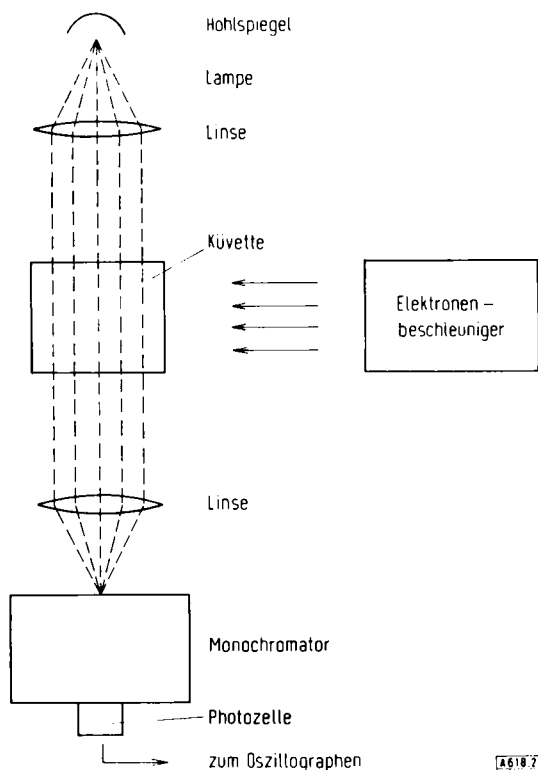


Abb. 2. Anordnung zur Erzeugung solvatisierter Elektronen durch Impulsradiolyse mit schnellen Elektronen. Die solvatisierten Elektronen werden mit einer schnell ansprechenden Photozelle nachgewiesen, die die Änderung der optischen Dichte der bestrahlten Lösung im roten Spektralbereich registriert.

[\*] Abbremsung auf thermische Geschwindigkeit.

[29] R. Platzman: Physical and Chemical Aspects of Basic Mechanisms in Radiobiology. US Nat. Res. Council, Publ. 305 (1953).

[30] D. Schulte-Frohlinde u. K. Eiben, Z. Naturforsch. 17a, 445 (1962).

[31] E. J. Hart u. J. W. Boag, J. Amer. chem. Soc. 84, 4090 (1962).

[32] J. P. Keene, Nature (London) 197, 47 (1963).

[32a] J. W. Hunt u. J. K. Thomas, Radiat. Res. 32, 149 (1967).

[33] J. Rabani, W. A. Mulac u. M. S. Matheson, J. phys. Chem. 69, 53 (1965).

[33a] D. A. Head u. D. C. Walker, Canad. J. Chem. 45, 2051 (1967).

innerhalb weniger  $\mu\text{sec}$  erzeugt werden, so daß mit schnell registrierenden optischen Methoden die entstehenden gelösten Elektronen nachgewiesen und ihre Reaktionen kinetisch verfolgt werden können. Abbildung 2 zeigt schematisch eine für die impulsradiolytische Erzeugung und den optischen Nachweis der solvatisierten Elektronen geeignete Anordnung.

Mit kontinuierlich arbeitenden Strahlenquellen (Bestrahlungszeiten  $>$  Lebensdauer der gelösten Elektronen) können wegen der starken Erwärmung nur erheblich niedrigere Dosisleistungen eingestrahlt und damit auch nur sehr viel kleinere Elektronenkonzentrationen (mit einer  $15000\text{-Ci-Co}^{60}$ - $\gamma$ -Quelle bei günstiger geometrischer Anordnung eine stationäre Elektronenkonzentration von  $10^{-8}\text{ M}$  [34]) erhalten werden.

In glasartig erstarrten Lösungsmitteln sind bei Temperaturen  $< 100^\circ\text{K}$  die Folgereaktionen der Elektronen so stark gehemmt, daß sich die Elektronen bei der Bestrahlung bis zur Blaufärbung des Glases anreichern können [26, 30, 35–37]. Nach jüngsten Beobachtungen lagern sich bei der Absorption größerer Strahlendosen, also bei höherer Elektronenkonzentration, die Elektronen nach Gleichung (1a) zu Elektronenpaaren zusammen [38].

Wesentlich für die Stabilisierung der Elektronen in den gefrorenen Lösungsmitteln ist der glasartige Zustand [26, 35–37]. In einer kristallinen Matrix können die Elektronen während und nach der Bestrahlung zwar auch nachgewiesen werden, die erreichbaren Konzentrationen sind allerdings erheblich kleiner [35, 37a].

### 2.3. Photochemische Prozesse

Auch an vielen photochemischen Reaktionen in wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind solvatisierte Elektronen beteiligt [39]. Im Gegensatz zu den strahlenchemischen Prozessen werden bei den photochemischen Reaktionen die Elektronen jedoch nicht durch Ionisation des Lösungsmittels gebildet, sondern durch Ionisation von darin gelösten photochemisch aktiven Substanzen (z.B.  $\text{Hal}^-$  [40–42],  $\text{OH}^-$  [40–42],  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  [42, 43],  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  [43a], sowie einer großen Zahl aromatischer Verbindungen mit elektronenabgebenden Gruppen [44]).

[34] S. Gordon u. E. J. Hart, J. Amer. chem. Soc. 86, 5343 (1964).

[35] K. Eiben u. D. Schulte-Frohlinde, Z. physik. Chem. N.F. 45, 20 (1965); H. Barzinsky u. D. Schulte-Frohlinde, Z. Naturforsch., im Druck.

[36] M. J. Blandamer, L. Shields u. M. C. R. Symons, J. chem. Soc. (London) 1964, 4352; 1965, 1127.

[37] P. N. Moorthy u. J. J. Weiss [1], S. 180.

[37a] V. N. Shubin, V. A. Zhigunov, V. I. Zolotarevsky u. P. I. Dolin, Nature (London) 212, 1002 (1966); K. Eiben u. I. A. Taub, Nature (London) 216, 782 (1967).

[38] J. Zimbrick u. L. Kevan, J. Amer. chem. Soc. 89, 2483 (1967).

[39] G. Stein [1], S. 230.

[40] L. I. Grossweiner, G. W. Swenson u. E. F. Zwicker, Science (Washington) 141, 805, 1042, 1180 (1963).

[41] J. Jortner, M. Ottolenghi u. G. Stein, J. phys. Chem. 68, 247 (1964).

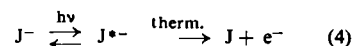
[42] M. S. Matheson, W. A. Mulac u. J. Rabani, J. phys. Chem. 67, 2613 (1963).

[43] M. Shirom u. G. Stein, Nature (London) 204, 778 (1964).

[43a] E. Hayon u. J. J. McGarvey, J. phys. Chem. 71, 1472 (1967).

[44] G. Dobson u. L. I. Grossweiner, Trans. Faraday Soc. 61, 708 (1965); L. I. Grossweiner u. H. I. Joschek [1], S. 279.

Die Ausbeute an optisch erzeugten gelösten Elektronen ist in weiten Grenzen der eingestrahnten Lichtintensität und der Konzentration der gelösten photochemisch aktiven Substanzen proportional. Sie nimmt mit steigender Temperatur [39] zu. Diese Temperaturabhängigkeit läßt vermuten, daß das Elektron aus dem angeregten Zustand thermisch emittiert wird, z.B.:

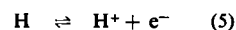


Infolge der Solvation werden bisweilen die energetischen Verhältnisse derartig geändert, daß die Elektronenemission in der Lösung weniger Energie benötigt als in der Gasphase.

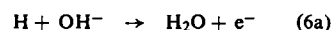
Auch bei der UV-Bestrahlung von Metallen, z.B. Quecksilber, in wäßrigen Lösungen werden solvatisierte Elektronen gebildet, die sich über einen Photostrom nachweisen lassen [44a, 44b].

### 2.4. Dissoziation von Wasserstoff

Aus der pH-Abhängigkeit des chemischen Verhaltens von gelösten Elektronen und von gelösten Wasserstoffatomen in Wasser [45–49] folgt, daß sich zwischen beiden Teilchen das Gleichgewicht



einstellt, das einem Säure-Base-Gleichgewicht mit dem Wasserstoffatom als Säure und dem solvatisierten Elektronen als korrespondierender Base entspricht. Die Dissoziationskonstante ist ca.  $10^{-10}\text{ mol/l}$  [50, 51]. In alkalischer Lösung sind die Wasserstoffatome vollständig dissoziiert:



Die entsprechende Reaktion mit Fluoridionen



führt ebenfalls zu solvatisierten Elektronen [51a].

Nicht nur Wasserstoffatome, sondern auch Wasserstoffmoleküle können in Gegenwart starker Basen unter Bildung solvatisierter Elektronen dissoziieren [52, 53].

[44a] G. C. Barker, A. W. Gardner u. P. C. Sammun, J. electrochem. Soc. 113, 1182 (1966).

[44b] P. Delahay u. V. S. Srinivasan, J. phys. Chem. 70, 420 (1966).

[45] D. Armstrong et al., Proc. 2nd int. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 29, 80 (1958).

[46] J. H. Baxendale u. G. Hughes, Z. physik. Chem. N.F. 14, 306, 323 (1958).

[47] J. T. Allan u. G. Scholes, Nature (London) 187, 218 (1960).

[48] J. Jortner u. J. Rabani, J. phys. Chem. 66, 2081 (1962).

[49] M. S. Matheson u. J. Rabani, J. phys. Chem. 69, 1324 (1965).

[50] E. J. Hart, S. Gordon u. E. M. Fielden, J. phys. Chem. 70, 150 (1966).

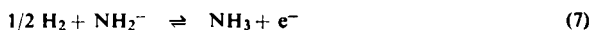
[51] J. Rabani [1], S. 242.

[51a] M. Anbar u. P. Neta, Trans. Faraday Soc. 63, 141 (1967).

[52] E. J. Kirschke u. W. L. Jolly, Science (Washington) 147, 45 (1965); Inorg. Chem. 6, 855 (1967).

[53] U. Schindewolf, R. Vogelsgesang u. K. W. Bøddeker, Angew. Chem. 79, 1064 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1076 (1967).

## Die Reaktion in flüssigem Ammoniak



die sehr schnell abläuft, hat bei 25 °C eine Gleichgewichtskonstante von  $2 \cdot 10^{-5} \text{ (mol/l)}^{1/2}$ . Bei konstanter Wasserstoffkonzentration wird das Gleichgewicht mit steigender Temperatur nach rechts, mit steigendem Druck nach links verschoben (Abb. 3). Aus der Temperaturabhängigkeit der

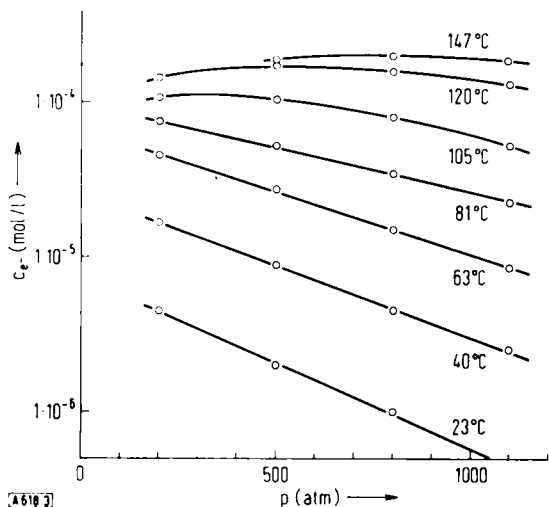


Abb. 3. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration der solvatisierten Elektronen in einer mit 100 atm Wasserstoff gesättigten 0,23 M Kaliumamid-Ammoniak-Lösung [53].

Gleichgewichtskonstante folgt die Reaktionsenthalpie zu 12–16 kcal/mol; aus der Druckabhängigkeit ergibt sich eine mit dem Reaktionsablauf verbundene Zunahme des Volumens von  $64 \pm 3 \text{ ml/mol}$  [53].

Die Gleichgewichtsreaktion (7) ermöglicht die Untersuchung der gelösten Elektronen in extrem kleiner Konzentration auch bei höheren Temperaturen (bis zum überkritischen Zustand des Ammoniaks [53]), bei welchen die Elektronen sonst wegen der Reaktion mit dem Lösungsmittel oder mit Verunreinigungen nicht mehr stabil sind.

## 2.5. Elektrolyse

Schon vor rund 70 Jahren wurde beobachtet [54], daß sich Alkalialösungen in Ammoniak bei der Elektrolyse an der Kathode infolge der Bildung solvatisierter Elektronen blau färben. Die thermodynamisch begünstigte Bildung von Wasserstoff an der Kathode ist durch die hohe Überspannung vollkommen unterbunden. Die zur Wasserstoffüberspannung führende Reaktionshemmung wird möglicherweise durch die langsame Reaktion der gelösten Elektronen mit Ammoniak verursacht.

Wahrscheinlich entstehen auch bei der Elektrolyse wäßriger Lösungen an der Kathode zunächst solvatisierte Elektronen, die aber wegen der schnellen Folgereaktion mit Wasser bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten. Hinweise hierfür lassen sich aus der Druckabhängigkeit des Entladestromes einer Wasserstoffelektrode bei konstanter Überspannung ableiten [54a]. Das Reduktionsverhalten von

[54] H. P. Cady, J. phys. Chem. 1, 707 (1897).

[54a] G. J. Hills u. D. R. Kinnibrugh, J. electrochem. Soc. 113, 1111 (1966).

gelöstem Distickstoffmonoxid bei der Elektrolyse [23] und die Änderung der Lichtabsorption an der Kathode [55] sprechen ebenfalls für das intermediäre Auftreten gelöster Elektronen. Ein sicherer spektroskopischer Nachweis sollte durch eine Impulselektrolyse (Entladung eines hochgeladenen Kondensators über eine Elektrolytlösung mit kleinem Ohm'schen Widerstand) möglich sein, bei der kurzzeitig eine höhere Konzentration der gelösten Elektronen zu erwarten ist.

## 3. Physikalische Eigenschaften

### 3.1. Raumbedarf

Das in der Einleitung erwähnte Hohlraummodell der gelösten Elektronen stützt sich hauptsächlich auf die Beobachtung, daß Metall-Ammoniak-Lösungen ein größeres Volumen einnehmen als die reinen Ausgangskomponenten zusammen, daß also die Metalle in gelöstem Zustand ein größeres Volumen haben als in festem Zustand [56–60]. So wird beispielsweise für gelöstes Natrium bei –33 °C im Konzentrationsbereich von 0,05 M (bei niedrigeren Konzentrationen werden die Dichtemessungen zu ungenau) bis 0,5 M ein scheinbares Molvolumen von  $61 \pm 1 \text{ ml/mol}$  (Abb. 4) gefunden; zum Vergleich: Molvolumen des festen Natriums = 23 ml/mol.

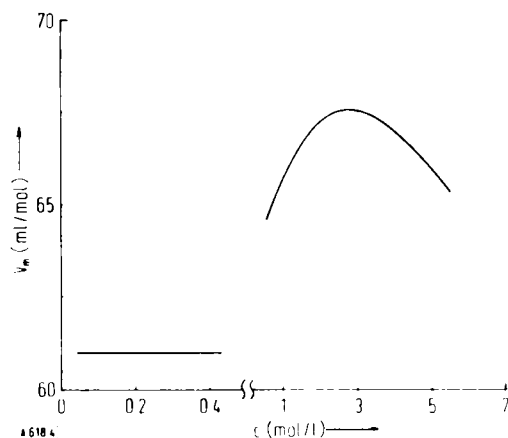


Abb. 4. Scheinbares Molvolumen ( $V_m$ ) von in Ammoniak gelöstem Natrium in Abhängigkeit von der Konzentration bei –33 °C [56–60].

Diese Zunahme des scheinbaren Molvolumens muß auf den besonderen Lösungszustand der Elektronen zurückgeführt werden. Denn bei Lösungen anderer Stoffe werden positive Volumeneffekte dieser Größenordnung nicht beobachtet; bei ionisch gelösten Stoffen nimmt im Gegenteil das Volumen wegen der Elektrostriktion häufig sogar ab.

Der Raumbedarf der gelösten Elektronen wird aus dem scheinbaren Molvolumen des gelösten Natriums

[55] D. C. Walker, Canad. J. Chem. 45, 807 (1967).

[56] C. A. Kraus u. W. W. Lucase, J. Amer. chem. Soc. 43, 2538 (1921).

[57] E. Huster, Ann. Physik, 5. Folge 33, 477 (1938).

[58] S. Kikuti, J. Soc. chem. Ind., Japan 43, 233 (1940).

[59] C. W. Orgell, A. M. Filbert u. E. C. Evers [7], S. 67.

[60] S. R. Gunn [7], S. 76; J. chem. Physics 47, 1174 (1967).

unter Berücksichtigung des Molvolumens der Natriumionen und der durch sie bedingten, experimentell nicht direkt zugänglichen Elektrostriktionseffekte zu 65 bis 95 ml/mol berechnet [5, 14a, 61]. Da die zugrunde liegenden Dichtemessungen aber an Lösungen höherer Konzentration durchgeführt worden sind, in denen die Elektronen bevorzugt im spinkompensierten Zustand vorliegen, gilt der angegebene Wert auch nur für die Elektronenpaare.

Die auf Dichtemessungen beruhenden Angaben über den Raumbedarf der Elektronen in Lösungen niedriger Konzentrationen, in denen die ungepaarten Elektronen vorherrschen, sind widerspruchsvoll (Molvolumen des gelösten Natriums 700 ml/mol nach Ogg<sup>[10]</sup>; Durchlaufen eines Minimums mit 50 ml/mol bei 0,02 M nach Evers<sup>[59]</sup>; 60 ml/mol, unabhängig von der Konzentration nach Gunn<sup>[60]</sup>).

Zu Aussagen über den Raumbedarf kommt man aber indirekt unter Verwendung der Volumenänderung, die mit dem Ablauf der Gleichgewichtsreaktion (7) zwischen Wasserstoff und Elektronen (Konzentration  $<10^{-4}$  M) verbunden ist und die sich aus der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante berechnen läßt<sup>[53]</sup>. In Verbindung mit den Molvolumina der übrigen an der Reaktion beteiligten Stoffe ergibt sich der Raumbedarf der ungepaarten Elektronen bei  $-33^\circ\text{C}$  zu  $84 \pm 15$  ml/mol.

Nach diesen Messungen haben die Elektronen im ungepaarten Zustand den gleichen Raumbedarf wie die spingepaarten Elektronen. Diese Aussage findet eine Stütze in der auf magnetische Messungen zurückgehenden Beobachtung, daß das Gleichgewicht zwischen den ungepaarten und gepaarten Elektronen nahezu druckunabhängig ist<sup>[62]</sup>. Andererseits haben die Elektronen im metallischen Zustand einen größeren Raumbedarf, wie nicht nur aus Dichtemessungen an den metallischen Lösungen hervorgeht<sup>[56-58]</sup> (Abb. 4), sondern auch aus der durch Druck bewirkten Verschiebung des Gleichgewichtes (1b) zum nichtmetallischen Zustand. Diese Verschiebung wird nachgewiesen durch die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der konzentrierten Metallösungen<sup>[63]</sup> und durch die Verlagerung der Mischungslücke dieser Lösungen bei Druckeinwirkung<sup>[19]</sup> (Abb. 1).

Der Raumbedarf der in Ammoniak gelösten Elektronen von 65 bis 95 ml/mol, entsprechend 110 bis 160 Å<sup>3</sup>/Elektron, hat natürlich nichts mit der Größe der Elektronen zu tun. Er gibt lediglich Auskunft über die durch das Elektron bewirkte Strukturauflockerung des Ammoniaks, die nach dem Hohlraummodell durch Verdrängung des Ammoniaks aus dem Bereich der Nahkräfte des Elektrons gedeutet wird. Der mittlere Radius des Hohlraums folgt aus dem angegebenen Raumbedarf zu 2,95 bis 3,40 Å. Die theoretische Behandlung des solvatisierten Elektrons nach dem Hohlraummodell durch Jortner<sup>[14]</sup> führt in Verbindung mit optischen Messungen zu gleichen Werten. Drucksteigerung bewirkt, wie ebenfalls aus optischen Messungen folgt, Kompression, Temperaturerhöhung Ausdehnung des Hohlraums<sup>[64]</sup>.

[61] W. N. Lipscomb, J. chem. Physics 21, 52 (1953).

[62] U. Schindewolf, K. W. Böddiker u. G. Lang, unveröffentlicht.

[63] U. Schindewolf, K. W. Böddiker u. R. Vogelsang, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 1161 (1966).

[64] U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 585 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 575 (1967).

Über die Größe der Elektronenhohlräume in Wasser und Alkoholen können keine sicheren Aussagen gemacht werden, da sich für Dichtemessungen geeignete Lösungen ausreichender Konzentration nicht herstellen lassen. Optische Messungen weisen darauf hin, daß die Hohlräume in diesen Systemen kleiner sind als in Ammoniak.

Die Beobachtung, daß die solvatisierten Elektronen wohl durch Strahlungsprozesse in glasartig gefrorenen, aber nur in geringem Maße in den defektarmen kristallin gefrorenen Lösungsmitteln erhalten werden können<sup>[26, 35-37a]</sup>, deutet ebenfalls darauf hin, daß sie freies Volumen benötigen. In der regelmäßigen Struktur der Kristalle steht nicht genügend freier Raum zur Verfügung und kann wegen der Unbeweglichkeit der Kristallbausteine von den Elektronen auch nicht geschaffen werden. In den strukturlosen Gläsern sind dagegen – vielleicht begünstigt durch Elektrolytzusatz – von vornherein genügend Leerstellen für die Aufnahme von Elektronen vorhanden.

### 3.2. Lichtabsorption

Die verdünnten Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak und seinen Derivaten, in einigen Äthern, sowie in glasartig gefrorenen wäßrigen und alkoholischen Lösungen sind aufgrund ihrer Absorption im roten Spektralgebiet blau gefärbt. Gleiche Färbungen zeigen metallfreie tiefgefrorene Wasser- und Alkoholgläser bei der Bestrahlung mit Röntgen- und Elektronenstrahlen. Ebenso bewirkt die Bestrahlung von flüssigem Wasser, Alkoholen, Ammoniak usw. eine ähnliche, wenn auch nur vorübergehende Blaufärbung. Es liegt nahe, die Blaufärbung in allen diesen Systemen auf die Lichtabsorption durch gelöste Elektronen zurückzuführen.

Die Untersuchung der Absorptionsspektren ergibt, wie teilweise in Abbildung 5 für Wasser<sup>[31, 34, 65-68]</sup> (bei der Elektronenbestrahlung) und für Ammoniak<sup>[69-73]</sup> (mit gelöstem Alkalimetall niedriger Konzentration) sowie in Tabelle 1 für eine Reihe weiterer Lösungsmittel gezeigt ist, die folgenden charakteristischen Einzelheiten: Das Spektrum der gelösten Elektronen besteht aus einem einzigen asymmetrischen Absorptionsgebiet, das sich vom blauen bis zum nahen ultraroten Spektralbereich erstreckt und dessen Halbwertsbreite ca. 0,5 bis 1 eV ist. Die sich aus der Fläche unter der Absorptionskurve ergebende Oszillatorenstärke ist annähernd 1. Lage und Höhe des Absorptionsmaximums hängen vom Lösungsmittel ab.

Das Absorptionsmaximum liegt für Ammoniak und seine Derivate bei niedrigeren Energien als für Wasser und Alkohole. In Lösungsmittelgemischen, z.B. Wasser-Ammoniak,

[65] J. P. Keene, Radiat. Res. 22, 1 (1964).

[66] H. Baxendale et al., Nature (London) 201, 468 (1964).

[67] J. Rabani, W. A. Mulac u. M. S. Matheson, J. phys. Chem. 69, 53 (1965).

[68] M. S. Matheson [1], S. 45.

[69] E. Vogt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45, 597 (1939); Naturwissenschaften 35, 298 (1948).

[70] H. Blades u. J. W. Hodgins, Canad. J. Chem. 33, 411 (1955).

[71] G. Hohlstein u. U. Wannagat, Z. anorg. allg. Chem. 288, 193 (1956).

[72] R. C. Douthit u. J. L. Dye, J. Amer. chem. Soc. 82, 4472 (1960).

[73] W. L. Jolly, C. J. Hallada u. M. Gold [7], S. 174.

Tabelle 1. Lichtabsorption solvatisierter Elektronen.

Ursprung der solv. Elektronen	Lösungsmittel	Bedingungen	Maximale Absorption		Maximaler Absorptionskoeffizient ( $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Lit.
			Energie (eV)	Wellenlänge ( $\mu\text{m}$ )		
gelöste Alkali-metalle	Ammoniak	150 °C	0,67	1,85	—	[53]
	Ammoniak	—50 °C	0,80	1,55	46000	[64]
	Ammoniak	2000 atm, —50 °C	0,87	1,43	—	[64]
	Ammoniak	glas. gefr. —196 °C	1,08	1,15	—	[27]
	Methylamin	—50 °C	0,93	1,33	—	[70,71]
	Äthylamin	—50 °C	0,87	1,42	—	[70,71]
	Äthylendiamin	20 °C	0,97	1,28	—	[74]
strahlenchemische Prozesse	Wasser	95 °C	1,51	0,82	15800	[75]
	Wasser	10 °C	1,76	0,70	15800	[75]
	Wasser	glas. gefr. —196 °C	2,12	0,58	18000	[26,35,36]
	Methanol	Raumtemperatur	1,97	0,63	17000	[76,77]
	Äthanol	Raumtemperatur	1,77	0,70	15000	[76,77]
	Propanol	Raumtemperatur	1,68	0,74	15000	[76,77]
	Isopropanol	Raumtemperatur	1,51	0,82	13000	[76,77]
	Äthylenglykol	Raumtemperatur	2,14	0,58	14000	[76,77]
	Glycerin	Raumtemperatur	2,34	0,53	—	[77]

treten nicht etwa die zwei für die beiden Lösungsmittel charakteristischen Absorptionsmaxima auf, sondern nur ein einziges dazwischen liegendes Absorptionsmaximum, dessen Lage von der Lösungsmittelzusammensetzung abhängt [31,70,71,77]. Deuterierung [35,78,79] und Elektrolytzusatz [73,80] verschieben das Absorptionsmaximum nach etwas höheren

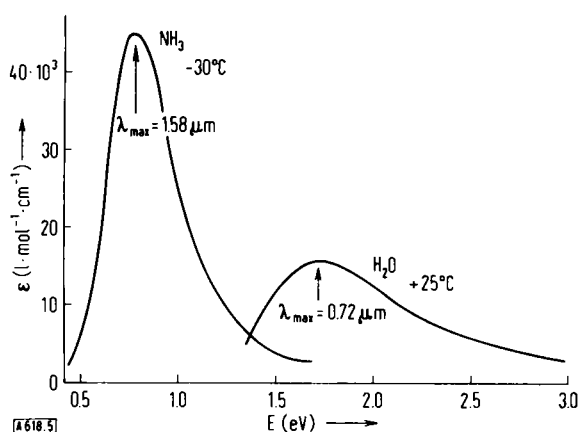


Abb. 5. Absorptionsspektrum solvatisierter Elektronen in Ammoniak (verdünnte Alkalimetall-Lösungen) [69–73] und in Wasser (Radiolyse mit Elektronenstrahlen) [34,65–68];  $\epsilon$  = Extinktionskoeffizient.

Energien. Mit steigendem Druck und sinkender Temperatur verlagert sich das Absorptionsmaximum ebenfalls zu höheren Energien.

Bei den Metallösungen in Ammoniak und in den Aminen folgt aus einer Erhöhung der Konzentration eine schwache Verschiebung des Absorptionsmaximums zu niedrigeren Energien [72,73]; bei den Aminen erscheinen gleichzeitig im

höheren Energiebereich weitere Maxima, deren Lage und Höhe vom Metall abhängen [70,71,74,81,82]. Die Verschiebung wird auf die Bildung der Elektronenpaare mit längerwelliger Absorption, das Auftreten weiterer Maxima auf Ionenpaare zurückgeführt. Die metallähnlichen Lösungen hoher Konzentration zeigen ein starkes Reflexionsvermögen [83], das sich vom ultraroten bis zum roten Spektralbereich erstreckt und den Lösungen ein bronzefarbenes Aussehen verleiht. Das hohe Reflexionsvermögen bestätigt die Annahme freier Elektronen in den Lösungen.

Die Absorption des solvatisierten Elektrons wird ebenso wie die der F-Zentren durch einen Übergang des in einem Käfig sitzenden Elektrons vom 1s- in einen 2p-Zustand gedeutet [14]; die Absorptionsenergie richtet sich nach der Käfiggröße und dem Potential, das auf das Elektron einwirkt. Unter der vereinfachten Annahme eines Kastenpotentials ist die Energie des Überganges umgekehrt proportional dem Quadrat des Radius R des Käfigs:

$$E_{2p} - E_{1s} = h\nu \approx R^{-2} \quad (8)$$

Dieser Zusammenhang ist bei den F-Zentren, bei denen die Größe der von den Elektronen besetzten Gitterleerstellen durch den Gitterparameter gegeben ist, sehr gut erfüllt [84].

Mit Gl. (8) lassen sich einige Eigenschaften des Spektrums der gelösten Elektronen qualitativ deuten. Da man für den Hohlraum der Elektronen keine feste Struktur und somit keinen einheitlichen Radius voraussetzen kann, ist nach Gl. (8) keine scharfe Spektrallinie zu erwarten. Das sich über einen weiten Energiebereich erstreckende Spektrum dürfte durch eine breite Streuung der Hohlraumgröße um einen bevorzugten Mittelwert bedingt sein. Das Absorptionsspektrum der F-Zentren ist, da die Hohlraumgröße nur mit der Schwingung der Gitterpunkte variiert, erheblich schmäler als das der solvatisierten Elektronen, bei denen neben der Schwingung auch die Rotation der Lösungsmittelmoleküle die Hohlraumgröße beeinflusst.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Energien bei Druckeinwirkung ist nach Gl. (8) durch

[84] E. Mollwo, Z. Physik 85, 56 (1933).

[74] R. R. Dewald u. J. L. Dye, J. phys. Chem. 68, 121 (1964).

[75] W. C. Gottschall u. E. J. Hart, J. phys. Chem. 71, 2102 (1967).

[76] L. M. Dorfman [1], S. 36.

[77] S. Arai u. M. C. Sauer, J. chem. Physics 44, 2297 (1966).

[78] D. F. Burow u. J. J. Lagowski [1], S. 125.

[79] U. Schindewolf u. R. Ohlinger, unveröffentlicht.

[80] M. Anbar u. E. J. Hart, J. phys. Chem. 69, 1244 (1965).

[81] S. Windwer u. B. R. Sundheim, J. phys. Chem. 66, 1254 (1962).

[82] M. Ottolenghi, K. Bar-Eli, H. Linschitz u. T. R. Tuttle, J. chem. Physics 40, 3729 (1964).

[83] T. A. Beckman u. K. S. Pitzer, J. phys. Chem. 65, 1527 (1961).

eine Kompression, die Verschiebung zu niedrigeren Energien bei Temperaturerhöhung durch die thermische Ausdehnung der Elektronenhohlräume zu erklären.

Anwendung der Beziehung (8) auf die Lage des Absorptionsmaximums in verschiedenen Lösungsmitteln führt zu dem Schluß, daß die Größe der Elektronenhohlräume hauptsächlich von den solvatisierenden Gruppen  $-\text{OH}$  bzw.  $>\text{NH}$  der Lösungsmittel abhängt, und daß die Substituenten an diesen Gruppen ( $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  usw.) nur eine Korrektur ergeben. Das bedeutet, daß die Hohlraumgröße unabhängig ist von der Größe oder Sperrigkeit der Lösungsmittelmoleküle sowie von ihrer makroskopischen Dielektrizitätskonstante oder ihrer Oberflächenspannung. In Lösungsmittelgemischen stellt sich ein Mittelwert der Hohlraumgröße ein, der zwischen denen der reinen Lösungsmittelmoleküle liegt; das zeigt, daß sich die Hohlräume aus den Molekülen aller Lösungsmittelkomponenten bilden, daß es also keine stark bevorzugte Solvation durch nur ein Lösungsmittel gibt.

Die in Gl. (8) enthaltene Voraussetzung, daß sich die Elektronen in einem Kastenpotential bewegen, ist eine Vereinfachung. Aber auch eine exaktere Behandlung des Hohlraummodells mit coulomb-ähnlichem Potential bestätigt, daß die Energie des optischen Übergangs mit abnehmender Hohlraumgröße zunimmt <sup>[14]</sup>.

### 3.3. Magnetische Eigenschaften

Die experimentellen Hinweise für das in Gl. (1a) angegebene Gleichgewicht zwischen einfachen Elektronen und spinkompensierten Elektronenpaaren folgen hauptsächlich aus der Konzentrationsabhängigkeit der paramagnetischen Molsuszeptibilität gelöster Alkalimetalle in Ammoniak (Abb. 6) <sup>[57, 85]</sup>.

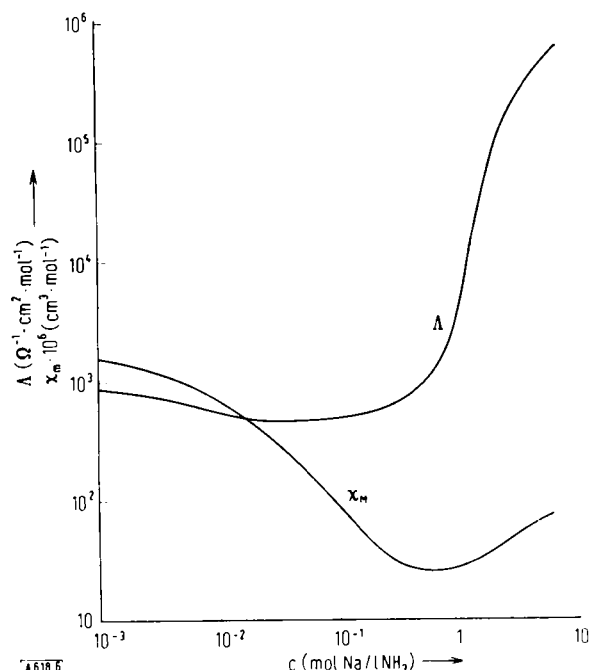


Abb. 6. Magnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  [56, 82] und elektrische Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  [4, 90] von Natrium-Ammoniak-Lösungen bei  $-33,5^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit von der Konzentration.

[85] S. Freed u. N. Sugarman, J. chem. Physics 11, 354 (1943).

In stark verdünnten Lösungen, in denen vollständige Dissoziation des gelösten Metalls in Metallkationen und Elektronen angenommen werden kann, nimmt die Molsuszeptibilität den für paramagnetische Teilchen mit einem magnetischen Moment  $\mu = 1$  Bohr-Magneton zu erwartenden Wert von etwa  $1500 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  bei  $-33^\circ\text{C}$  an ( $\chi = N \mu^2/kT$ ,  $N$  Loschmidt-Zahl). Da die Kationen diamagnetisch sind, muß der Paramagnetismus den Elektronen zugeschrieben werden (Spinparamagnetismus). Mit steigender Konzentration nimmt die Molsuszeptibilität wegen der Bildung der spingepaarten Elektronenpaare stark ab (auf  $50 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$  in 0,5 M Lösung). Aus der Temperaturabhängigkeit der Molsuszeptibilität im Konzentrationsbereich bis 0,5 M folgt, daß das Dissoziationsgleichgewicht  $e_2^{2-} \rightleftharpoons 2 e^-$  mit steigender Temperatur nach rechts verschoben wird, daß also die Dissoziation unter Energieaufnahme erfolgt (4,5 kcal/mol) <sup>[86]</sup>. Dagegen bleibt das Dissoziationsgleichgewicht, wie aus der Druckunabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften <sup>[62]</sup> folgt, vom Druck unbeeinflusst.

Die magnetischen Messungen und ihre Interpretation werden durch ESR-Messungen gestützt <sup>[87]</sup>. Das ESR-Spektrum der gelösten Elektronen zeigt eine einzige, außerordentlich scharfe Linie (Halbwertsbreite 0,05 G, g-Wert 2,0012). Das Fehlen jeglicher Hyperfeinaufspaltung in Verbindung mit der Linienschärfe deutet darauf hin, daß das Elektron nicht in fester magnetischer Wechselwirkung mit den Kationen oder den Lösungsmittelmolekülen einer geordneten Solvathülle steht, daß vielmehr die den Hohlraum bildende Solvathülle nur sehr locker gebunden sein kann. Die spinkompensierten Elektronenpaare geben kein ESR-Signal.

Auch in anderen Amin-Lösungen sind zahlreiche magnetische Messungen durchgeführt worden <sup>[82, 88–90]</sup>, deren Interpretation wegen der in diesen Lösungen zusätzlich auftretenden Elektronen-Ionen-Paare kompliziert ist. In bestrahlten flüssigen Systemen sind wegen der kurzen Lebensdauer der Elektronen magnetische Messungen bisher nicht möglich gewesen.

Die blauen Kondensate aus Alkalidampf und Wasser- oder Alkoholdampf und die bestrahlten glasartig gefrorenen Lösungsmittel, in denen die Elektronen bis zur Blaufärbung des Glases akkumuliert werden, zeigen im wesentlichen das gleiche magnetische Verhalten <sup>[25, 26, 30, 35–37]</sup>: im ESR-Spektrum treten mehrere Linien auf, von denen aber nur eine dem eingefangenen Elektron zugeordnet werden kann; die übrigen Linien gehen wahrscheinlich auf aus dem Lösungsmittel gebildete Radikale zurück. Das dem Elektron zugeordnete Signal nimmt beim Erwärmen und beim Belichten in gleichem Maße ab wie die Blaufärbung. Beim Erwärmen werden die Elektronen durch das Lösungsmittel oder durch Radikale weggefangen; beim

[86] J. Kaplan u. C. Kittel, J. chem. Physics 21, 1429 (1953).

[87] C. A. Hutchinson u. R. C. Pastor, J. chem. Physics 21, 1959 (1953).

[88] K. D. Vos u. J. L. Dye, J. chem. Physics 38, 2033 (1963).

[89] K. Bar-Eli u. T. R. Tuttle, J. chem. Physics 40, 2508 (1964).

[90] J. L. Dye u. L. R. Dalton, J. phys. Chem. 71, 184 (1967).



Belichten werden sie wahrscheinlich in ein höheres Energieniveau gehoben, denn bei vorsichtigem Erwärmen der belichteten Probe treten blaue Farbe und ESR-Signal des Elektrons wieder auf<sup>[36]</sup>.

**Parawasserstoff-Umwandlung.** Wie alle paramagnetischen Teilchen katalysieren auch die gelösten Elektronen die Parawasserstoff-Umwandlung<sup>[91,92]</sup>. Messungen an hochgereinigten, amidfreien Natrium-Ammoniak-Lösungen zeigen, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit jedoch um mehrere Größenordnungen höher ist, als nach der Theorie von Wigner<sup>[93]</sup> für paramagnetische Teilchen mit einem Radius von etwa 3 Å zu erwarten wäre (Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung durch paramagnetische Teilchen proportional  $r^{-4}$ ;  $r$  = Stoßabstand).

### 3.4. Elektrische Beweglichkeit

Angaben über die Beweglichkeit der gelösten Elektronen sind aus der Leitfähigkeit<sup>[4,94]</sup> ihrer Lösungen zugänglich. Der Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit hochverdünnter Natrium-Ammoniak-Lösungen ist etwa  $1020 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  bei  $-33^\circ \text{C}$  (Abb. 6). Unter Berücksichtigung der Beweglichkeit der Natriumionen ( $130 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) ergibt sich daraus die Beweglichkeit der gelösten Elektronen zu etwa  $900 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ <sup>[95]</sup>. Bei Konzentrationssteigerung bis zum Bereich der Elektronenpaarbildung nimmt die Äquivalentleitfähigkeit der Lösungen schwach ab. Der starke Abfall der magnetischen Molsuszeptibilität bei der Elektronenpaarbildung findet also keine Parallele bei der Leitfähigkeit: der Kurvenverlauf zeigt, daß die Elektronenpaare selbst eine nur wenig kleinere Beweglichkeit haben als die ungepaarten Elektronen, sofern die schwache Leitfähigkeitsabnahme nicht überhaupt nur einer schwachen Ionenpaarbildung zuzuschreiben ist.

Der Übergang zum metallischen Zustand gibt sich durch den starken Leitfähigkeitsanstieg oberhalb 0,5 M zu erkennen. Die gesättigten Natrium-Ammoniak-Lösungen haben eine Äquivalentleitfähigkeit, die der von Quecksilber oder reinem Natrium vergleichbar ist. Die Leitfähigkeit nimmt im ganzen Konzentrationsbereich mit steigender Temperatur zu<sup>[94]</sup>, mit steigendem Druck ab<sup>[63]</sup>.

Die Lösungen der Metalle in Amin<sup>[96,97]</sup> und in Äthern<sup>[22]</sup> haben wegen der unvollständigen Dissoziation erheblich niedrigere Äquivalentleitfähigkeiten. Angaben über die Beweglichkeit der Elektronen in diesen Lösungen fehlen.

Bei der Impulsradiolyse wäßriger Lösungen nimmt die Leitfähigkeit durch die bei der Radiolyse entstehenden Elektronen und ionischen Zerfallsprodukte des Was-

sers kurzzeitig zu<sup>[98,99]</sup>. Aus der Leitfähigkeitserhöhung wird unter Berücksichtigung des Leitfähigkeitsanteils der Ionen die Beweglichkeit der Elektronen in Wasser bei Raumtemperatur zu  $177 \pm 20 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$  berechnet<sup>[44a,99]</sup>. Die Beweglichkeit der Elektronen in Wasser ist also etwa fünfmal niedriger als in Ammoniak.

Dieser Unterschied der Beweglichkeiten der gelösten Elektronen in Wasser und in Ammoniak ließe sich – wenn für die Elektronen ein normaler Wanderungsmechanismus, d.h. Bewegung des geladenen Teilchens mit der Solvathülle durch das viskose Lösungsmittel, angenommen wird – nach der Waldenschen Regel  $l \sim 1/\eta \cdot r$  ( $l$  = Beweglichkeit,  $r$  = Radius des geladenen Teilchens,  $\eta$  = Viskosität des Lösungsmittels) auf die unterschiedliche Viskosität der beiden Lösungsmittel zurückführen ( $\eta_{\text{H}_2\text{O}}$  ( $25^\circ \text{C}$ ) = 0,894 cP;  $\eta_{\text{NH}_3}$  ( $-33^\circ \text{C}$ ) = 0,255 cP). Da aber die Beweglichkeit der geladenen Teilchen auch umgekehrt proportional ihrer Größe ist, sollte die Beweglichkeit der großen solvatisierten Elektronen kleiner sein als die normaler Ionen. Tatsächlich ist aber die Beweglichkeit der Elektronen in Wasser und Ammoniak zwei- bis fünfmal größer (zum Vergleich: Beweglichkeiten von  $\text{Na}^+$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen in Wasser bei  $25^\circ \text{C}$  50 und 76, in Ammoniak bei  $-33^\circ \text{C}$  130 und  $179 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ). Deshalb erscheint es unwahrscheinlich, daß die Wanderung der gelösten Elektronen sich ausschließlich nach einem normalen Mechanismus vollzieht.

Wegen seiner kleinen Masse ist für das Elektron die Möglichkeit eines Tunnelprozesses gegeben, der die hohe Beweglichkeit erklären könnte<sup>[100]</sup>. So ist es denkbar, daß das Elektron aus seinem Hohlraum in ein benachbartes Lösungsmittelgebiet springt, in dem durch zufällige Ausrichtung der Lösungsmittelmoleküle die Bedingungen für die Aufnahme eines Elektrons gegeben sind. Die anomalen thermoelektrischen Eigenschaften<sup>[101]</sup> der verdünnten Metall-Ammoniak-Lösungen (Wärmetransport entgegengesetzt zur Elektronenbewegung durch die beim Zerfall eines verlassenen Hohlraums frei werdende Polarisationsenergie) stützen die Annahme eines Tunnelprozesses. Die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit der verdünnten Lösungen läßt sich in diesem Bild mit einer Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit interpretieren, die durch die Auflockerung oder Kompression des Lösungsmittels verursacht wird.

Weitere Aufschlüsse über den Leitungsmechanismus der gelösten Elektronen sollten sich einerseits aus Überführungsmessungen an verdünnten Metall-Lösungen<sup>[102,103]</sup>, andererseits aus Leitfähigkeitsmessungen an tiefgefrorenen Kondensaten aus Metaldampf

[91] Y. Claeys, C. F. Baes u. W. K. Wilmarth, J. chem. Physics 16, 425 (1948).

[92] U. Schindewolf, unveröffentlicht.

[93] E. Wigner, Z. physik. Chem. 23 B, 28 (1933).

[94] C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 43, 749 (1921); C. A. Kraus u. W. W. Lucasse, J. Amer. chem. Soc. 45, 2551 (1923).

[95] E. C. Evers u. P. W. Frank, J. chem. Physics 30, 61 (1959).

[96] A. J. Panson u. E. C. Evers, J. Amer. chem. Soc. 79, 5118 (1957); 82, 4468 (1960).

[97] R. R. Dewald u. J. L. Dye, J. physik. Chem. 68, 128 (1964).

[98] J. W. Boag, G. E. Adams u. E. J. Hart in L. Augstein, R. Mason u. B. Rosenberg: Physical Processes in Radiation Biology. Academic Press, New York 1964.

[99] K. H. Schmidt u. W. L. Buck, Science (Washington) 151, 70 (1966).

[100] E. Arnold u. A. Patterson [7], S. 160.

[101] J. F. Dewald u. G. Lepoutre, J. Amer. chem. Soc. 76, 3369 (1954); 78, 2956 (1956).

[102] C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 36, 864 (1914).

[103] J. L. Dye [7], S. 137.

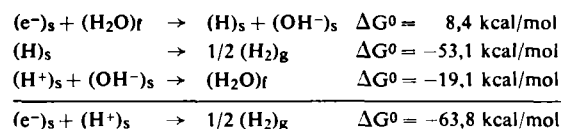
und Wasser- bzw. Ammoniakdampf ergeben, bei denen die Metallionen ebenso wie die lösungsmittel geeigneten Ionen zur Leitfähigkeit kaum beitragen dürften.

### 3.5. Thermodynamische Größen

Die thermodynamischen Daten der gelösten Elektronen sind nicht mit großer Genauigkeit bekannt, da sie meist nur indirekt, z.B. über Kreisprozesse zugänglich sind und nicht frei von mehr oder weniger willkürlichen Annahmen erhalten werden. Sie können daher nur mit Vorbehalten zu weiteren Abschätzungen herangezogen werden.

**Normalpotential.** Das auf die Normalwasserstoffelektrode in Ammoniak bezogene Normalpotential der gelösten Elektronen  $E_e^0$  in Ammoniak wurde polarographisch bestimmt<sup>[104]</sup> und beträgt bei 25 °C  $-1,95 \pm 0,1$  V (Gesamtreaktion  $H^+ + e^- \rightarrow 1/2 H_2$ ). Es ist positiver als das Normalpotential  $E_M^0$  derjenigen Metalle (Gesamtreaktion  $H^+ + M \rightarrow 1/2 H_2 + M^+$ ), die sich in Ammoniak unter Bildung solvatisierter Elektronen lösen (z.B.  $E_{Li}^0 = -2,24$  V,  $E_K^0 = -1,98$  V<sup>[105]</sup>). Für solche Metalle ist der Lösevorgang ( $M \rightarrow M^+ + e^-$ ) mit einer Abgabe an freier Energie verbunden ( $E_M^0 - E_e^0 < 0$ ). Metalle mit positiverem Normalpotential (z.B. Mg;  $E_{Mg}^0 = -1,74$  V<sup>[105]</sup>) sind wenig oder gar nicht löslich, da der Lösungsvorgang Zufuhr an freier Energie voraussetzt ( $E_M^0 - E_e^0 > 0$ ). Wenn aber die erforderliche freie Energie von außen zugeführt wird, z.B. in Form von elektrischer Energie, dann lösen sich auch Mg, Be und Al<sup>[106]</sup> sowie Sm, La und Ce<sup>[107]</sup> unter Bildung gelöster Elektronen (anodische Auflösung).

Für wäßrige Lösungen wird das Normalpotential der gelösten Elektronen aus der Summe der freien Reaktionsenthalpien der Reaktionsfolge



bestimmt<sup>[108]</sup> (die Indices g, s und f bedeuten gasförmig, solvatisiert und flüssig). Die freie Enthalpie der ersten Reaktion ergibt sich aus der Gleichgewichtskonstante, die aus dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Hin-<sup>[50]</sup> und Rückreaktion<sup>[51]</sup> abgeleitet wird ( $k_{hin} = 16 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ,  $k_{rück} = 1,8 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ). Die freie Enthalpie der zweiten Reaktion setzt sich aus der Dissoziation des Wasserstoffs und der Solvation der Wasserstoffatome zusammen<sup>[109]</sup>. Für die dritte Reaktion folgt die freie Enthalpie aus dem Dissoziationsgleichgewicht des Wassers. Aus der freien Enthalpie der Summenreaktion errechnet sich das Normalpotential der in Wasser gelösten Elektronen bei 25 °C zu  $-2,78$  V.

Da also auch in wäßrigen Lösungen das Normalpotential der Elektronen positiver ist als das der meisten Alkali- und Erdalkalimetalle, ist – zumindest vom thermodynamischen Standpunkt aus – die Bildung solvatisierter Elektronen beim Auflösen dieser Metalle in Wasser möglich.

[104] H. A. Laitinen u. C. J. Nyman, J. Amer. chem. Soc. 70, 2241 (1948).

[105] H. Strehlow in J. J. Lagowski: The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Band 1 von [8].

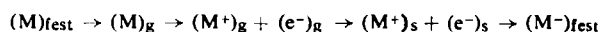
[106] A. D. McElroy, J. Kleinberg u. A. W. Davidson, J. Amer. chem. Soc. 72, 5178 (1950).

[107] W. Rüdorff, Chimia 19, 489 (1965).

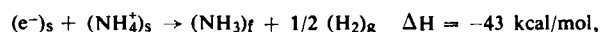
[108] J. H. Baxendale, Radiat. Res. Suppl. 4, 139 (1964).

[109] J. Jortner u. R. M. Noyes, J. physic. Chem. 70, 770 (1966).

Solvatationsenergie. Die Solvatationsenergie der Elektronen, also die beim Übergang eines Elektrons aus dem Vakuum in ein Lösungsmittel freiwerdende Energie, läßt sich für Ammoniak mit einem auf die Metall-Ammoniak-Lösungen angewandten Haber-Born-Kreisprozeß



aus der Sublimationsenergie und der Ionisierungsenergie der Metalle, der abgeschätzten Solvatationsenergie der Metallionen und der gemessenen Lösungsenergie der Metalle berechnen<sup>[14a]</sup>. Aus den Daten für die Alkali- und Erdalkalimetalle erhält man für die Solvatationsenergie der Elektronen in Ammoniak  $\Delta H_e^- = -36 \pm 4$  kcal/mol. Aus einem ähnlichen Kreisprozeß, der die exotherme Reaktion<sup>[110]</sup>



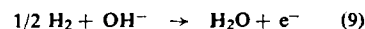
die Dissoziation und die Ionisation von Wasserstoff sowie die Solvation der Protonen (Solvatationsenergie  $\approx -285$  kcal/mol) einschließt, resultiert in guter Übereinstimmung ein Wert von  $-34$  kcal/mol. Für die Solvation der Elektronen in Wasser wird auf anderem Wege eine Solvatationsenergie  $\Delta H_e^- = -39$  kcal/mol berechnet.

Die Solvatationsenergie der Elektronen in Wasser und in Ammoniak ist erheblich kleiner als die anderer einfacher negativ einwertiger Ionen. Das ist eine Folge der kleinen Ladungsdichte der Elektronen im solvatisierten Zustand. Aus dem empirischen Zusammenhang zwischen Solvatationsenergie und Radius einfacher negativ geladener Ionen in Wasser ergibt sich für die Elektronen ein Radius der mittleren Ladungsverteilung von etwa  $3 \text{ \AA}$ <sup>[109]</sup>.

Aus dem Normalpotential und der Solvatationsenergie der Elektronen kann man die Gleichgewichtslage und die Wärmetönung einzelner Reaktionen abschätzen.

So folgt aus dem Normalpotential der Elektronen in Ammoniak und der Eigendissoziationskonstante des Ammoniaks für die Reaktion (7) bei 25 °C eine Gleichgewichtskonstante von  $4 \cdot 10^{-6} (\text{mol/l})^{1/2}$ . Dieser Wert ist zwar um nahezu drei Zehnerpotenzen kleiner als der experimentell bestimmte Wert<sup>[52,53]</sup>, aber in Anbetracht der Unsicherheit des Normalpotentials der Elektronen und der Dissoziationskonstante des Ammoniaks (um den Faktor 100 unsicher) kann eine weitergehende Übereinstimmung kaum erwartet werden. Die Reaktionsenthalpie wird in mäßig guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu  $\Delta H = 17$  kcal/mol berechnet.

Für die entsprechende Reaktion in Wasser



ergibt die Abschätzung eine so kleine Gleichgewichtskonstante, daß ein Nachweis der gebildeten Elektronen bei Zimmertemperatur aussichtslos erscheint. Da jedoch die Reaktion mit einer sehr hohen Wärmetönung verbunden sein dürfte, und daher das Gleichgewicht mit steigender Temperatur nach rechts verschoben wird, ist es vielleicht bei höheren Temperaturen auch in Wasser möglich, solvatisierte Elektronen im Gleichgewicht mit Wasserstoff zu erhalten und zu untersuchen<sup>[\*]</sup>.

Die Rückreaktionen (7) und (9) beschreiben formal die exothermen Zersetzungsreaktionen der Elektronen

[110] L. V. Coulter, J. physic. Chem. 57, 553 (1953).

[\*] Zusatz bei der Korrektur: unsere Versuche zum Nachweis von Reaktion (9) verliefen bis 300 °C ergebnislos.

(bei niederen Konzentrationen) mit den reinen Lösungsmitteln. Die Umsetzung läuft in Wasser verhältnismäßig schnell ab, während sie in Ammoniak außerordentlich langsam ist. Dieses unterschiedliche Verhalten der Elektronen in den beiden Lösungsmitteln wird bewirkt durch die unterschiedlichen Wärmetönungen des jeweils endothermen ersten Teilschrittes der Reaktion, welcher zu atomarem Wasserstoff führt.



Im Ammoniak ist die Reaktionsenthalpie so hoch, daß die Reaktion bei Raumtemperatur und darunter ohne Katalysator nicht ablaufen kann.

#### 4. Modelle

Die theoretische Behandlung des solvatisierten Elektrons ist, solange seine Struktur nicht bekannt ist, nicht voraussetzungsfrei möglich. Die bisherigen Ansätze [14, 111, 112] gehen von verschiedenen, sich teilweise widersprechenden Annahmen über die Struktur der Solvathülle aus; sie haben aber die eine Voraussetzung gemeinsam, daß das Elektron nicht eng lokalisiert ist, sondern sich in einem weiteren Volumenbereich bewegt.

Im folgenden wird das in der Einleitung erwähnte Modell von Jortner [14] etwas ausführlicher behandelt, da es den aufgrund experimenteller Ergebnisse gewonnenen Vorstellungen über die verschwommene Struktur der Solvathülle am weitesten entgegenkommt. Nach diesem Modell wird das Elektron in dem Polarisationsfeld gebunden, das von den unter dem Einfluß des Elektronenfeldes ausgerichteten und polarisierten Lösungsmittelmolekülen ausgeht.

Mit Hilfe der SCF-Theorie läßt sich die Energie des Elektrons im 1s-Grundzustand und im optisch angeregten 2p-Zustand und damit auch die Energie des für die Lichtabsorption verantwortlichen Überganges ( $h\nu = E_{2p} - E_{1s}$ ) in Abhängigkeit vom Durchmesser des Hohlraumes berechnen. Dadurch sind zwei Größen miteinander verknüpft, die, wenigstens im Falle des Ammoniaks, experimentell bestimmt werden können, so daß eine Überprüfung der Theorie möglich ist. Andererseits läßt sich mit der Theorie bei bekannter optischer Übergangsenergie in anderen Lösungsmitteln eine grobe Abschätzung über die Größe des von den Elektronen eingenommenen Hohlraumes machen.

Nach den Regeln der Quantenmechanik ist die Gesamtenergie des aus gelöstem Elektron und polarisiertem Dielektrikum bestehenden Systems (relativ zur Energie des ruhenden Elektrons im Vakuum und des unpolarisierten Dielektrikums) gleich dem mit der Elektronenwellenfunktion  $\psi$  gebildeten Erwartungswert des Hamilton-Operators der Schrödingergleichung

$$E_i = \int \psi_i^* \left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + \frac{e}{2} \left( 1 - \frac{1}{D} \right) f_i \right] \psi_i d\tau \quad (12)$$

(Der Index  $i$  bezieht sich auf den Zustand  $i$  des Elektrons;  $D$  = statische Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,  $h$  = Plancksche Konstante,  $m$  = Elektronenmasse,  $e$  = Elek-

tronenladung,  $\nabla^2$  = Laplace-Operator; die Integration ist über den ganzen Raum auszuführen). Das von der verschmierten Elektronenladung ohne Dielektrikum ausgehende Potential  $f_i$  ergibt sich aus der Poisson-Beziehung

$$\nabla^2 f_i = 4\pi e |\psi_i|^2 \quad (13)$$

Das auf das Elektron aufgrund der Polarisation des Dielektrikums einwirkende Polarisationsfeld ist  $(1-1/D)f_i$ .

Potential  $f_i$  und Wellenfunktion  $\psi_i$  sind nur dann miteinander konsistent, wenn  $\psi_i$  eine Eigenfunktion der mit  $f_i$  ( $\psi_i$ ) gebildeten Schrödingergleichung ist. Dann nimmt  $E_i$  einen Minimalwert an.

Für den Grundzustand des Elektrons (1s-Zustand) wird eine wasserstoffähnliche Ein-Parameter-Wellenfunktion angenommen:

$$\psi_{1s} = \left( \frac{\lambda^3}{\pi} \right)^{1/2} e^{-\lambda r} \quad (14)$$

Der Parameter  $\lambda$  (Dimension  $\text{cm}^{-1}$ ) gibt den reziproken Radius der maximalen Ladungsdichte an. Aus (13) und (14)

$$f_{1s} = -\frac{e}{r} + \frac{e(1+\lambda r) \exp(-2\lambda r)}{r} \quad (15)$$

folgt das Potential  $f_{1s}$ ; für große Abstände  $r$  wird  $f_{1s}$  ein reines Coulomb-Potential, es zeigt aber für kleine Abstände Abweichungen in positiver Richtung. Für den Bereich innerhalb des Hohlraums ( $r < R$ ,  $R$  Hohlraumradius) wird das Potential abgeschnitten ( $f_{r < R} = f_R$ ), d.h. konstantes Potential angenommen.

Durch Einsetzen von (14) und (15) in (12) erhält man die Energie des 1s-Elektrons in Abhängigkeit von der Hohlraumgröße und dem Parameter  $\lambda$ . Der zu wählende Wert von  $\lambda$  ergibt sich nach der Variationsmethode aus  $(dE/d\lambda)_R = 0$ .

Auf gleiche Weise wird die Energie des angeregten 2p-Zustandes mit der angenommenen Wellenfunktion

$$\psi_{2p} = \left( \frac{\mu^5}{\pi} \right)^{1/2} r e^{-\mu r} \cos\theta$$

berechnet. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der angeregte Zustand kein Gleichgewichtszustand ist, da sich die Orientierungspolarisation des Lösungsmittels bei der Anregung nicht der geänderten Ladungsverteilung des 2p-Zustandes anpassen kann (Franck-Condon-Prinzip): die Orientierungspolarisation des 2p-Zustandes ist daher bestimmt durch die Ladungsverteilung des Elektrons im Grundzustand. Die Elektronenpolarisation kann der Änderung der Ladungsverteilung bei der Anregung selbstverständlich folgen.

Die Rechnungen wurden für zwei Werte des Hohlraumradius durchgeführt, nämlich für den aus Dichtemessungen an Metall-Ammoniak-Lösungen abgeschätzten Wert  $R = 3,3 \text{ \AA}$  und für den Grenzwert  $R = 0 \text{ \AA}$ . Die für diese beiden Fälle mit den makroskopischen Daten des Wassers (Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex) berechnete Übergangsenergie ist 0,93 und 1,35 eV. Die Übergangsenergie nimmt erwartungsgemäß mit abnehmender Hohlraumgröße zu, wenn auch nicht so stark, wie nach Gl. (8) unter Annahme eines Kastenpotentials. In Übereinstimmung mit dem Experiment ergeben die Rechnungen für die Oszillatorenstärke in beiden Fällen Werte in der Größe von 1, wie für erlaubte Übergänge zu erwarten ist.

Da die so erhaltenen Energien nur schwach von den makroskopischen Daten des Lösungsmittels abhängen (sie differieren für Wasser und Ammoniak um weniger als 5%), können sie direkt mit den experimentell bestimmten Übergangsenergien in verschiedenen Lösungsmitteln verglichen werden. Für Ammoniak und seine Derivate stimmen die Ergebnisse von Experiment (vgl. Tabelle 1) und Rechnung (mit  $R = 3,3 \text{ \AA}$ ) ungefähr überein. Die optischen Messungen bestätigen also in Verbindung mit der Theorie den auf anderem Wege bestimmten Wert der Hohlraumgröße. Für Wasser und Alko-

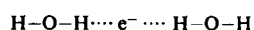
[111] M. Natori u. T. Watanabe, J. phys. Soc. Japan 21, 1573 (1966).

[112] L. Raff u. H. A. Pohl [1], S. 173.

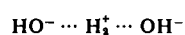
hole deutet der Vergleich auf einen verschwindend kleinen Hohlraum der gelösten Elektronen hin (das Elektron bleibt aber nach der Theorie noch immer über einen endlichen Raum verteilt; der Radius der maximalen Ladungsdichte  $1/\lambda$  ist für  $R = 0$  etwa 1,7 Å, für  $R = 3,3$  Å etwa 2,6 Å).

Die Aussage, daß der Hohlraum des Elektrons in Wasser und in Alkoholen verschwindend klein ist, geht wohl zu weit. Aber solange der Raumbedarf der solvatisierten Elektronen in diesen Lösungsmitteln weder direkt noch indirekt (Bestimmung der Dichte entsprechender Lösungen, der Druckabhängigkeit der Lage des Absorptionsmaximums, der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtslage oder der Geschwindigkeit geeigneter Reaktionen) meßbar ist, kann dieses Ergebnis nicht widerlegt werden. Widersprochen werden muß aber der Annahme, daß der verschwindend kleine Hohlraum des Elektrons in Wasser durch die im Vergleich zu Ammoniak große Oberflächenspannung des Wassers zu erklären sei, die bei der Bildung des Hohlraumes überwunden werden muß. Denn trotz kleinerer oder gar vernachlässigbarer Oberflächenspannung ist die aus optischen Messungen folgende Hohlraumgröße in Methanol<sup>[76, 77]</sup> annähernd gleich wie in Wasser und in überkritischem Ammoniak<sup>[53]</sup> gleich wie in flüssigem Ammoniak.

Dem Hohlraummodell von *Jortner* mit einer diffusen Struktur der Solvathülle stehen zwei andere Modelle mit deutlicher Nahordnung gegenüber. *Natori* und *Watanabe*<sup>[111]</sup> gehen von einer Tetraederstruktur des Hohlraums in Wasser aus, die sich aus der regelmäßigen Struktur des Eises ergeben würde, wenn man anstelle eines zentralen Wassermoleküls das Elektron einsetzt und sich die vier Wassermoleküle an den Tetraederecken mit je einem Wasserstoffatom zum Zentrum hin orientiert denkt. – Im Modell von *Raff* und *Pohl*<sup>[112]</sup> werden zwei entgegengesetzt orientierte Lösungsmitteldipole, deren positiver Pol ein Wasserstoffatom ist, durch die Ladung des dazwischen liegenden Elektrons zusammengehalten, z.B.:



Diese Struktur kann vereinfacht beschrieben werden durch ein Wasserstoffmolekülion, das in Wechselwirkung mit zwei lösungsmittleigenen Anionen, in diesem Falle also  $\text{OH}^-$ -Ionen, steht:



Die Autoren beider Modelle berechnen optische Übergangsenergien, die mit den experimentell bestimmten grob übereinstimmen. Bei der angenommenen Nahordnung ist aber – wegen der magnetischen Wechselwirkung mit den in fester geometrischer Anordnung gebundenen Protonen – ein Mehr-Linien-ESR-Spektrum zu erwarten, das jedoch (mit Ausnahme von Alkalimetall-Wasser-Kondensaten bei  $-140^\circ\text{C}$ )<sup>[25, 113]</sup> bisher niemals beobachtet worden ist. Außerdem können beide Modelle das breite Absorptionsspektrum, das sich mit *Jortners* Modell durch eine breite Radienverteilung zwanglos deuten läßt, nicht erklären.

## 5. Chemische Eigenschaften

Wie das stark negative Redoxpotential erwarten läßt, sind die solvatisierten Elektronen zu Reaktionen mit vielen gelösten Substanzen befähigt. Die Umsetzungen

[113] *F. Fueki*, *J. chem. Physics* 45, 183 (1966).

verlaufen im allgemeinen so rasch, daß sie nur mit den speziellen Methoden zur Untersuchung schneller Reaktionen verfolgt werden können (z.B. Impulsradiolyse oder Blitzlichtphotolyse zur Erzeugung, Blitzlichtspektroskopie zum Nachweis der Elektronen). Für die meisten der untersuchten Reaktionen<sup>[114]</sup> sind zwar die Geschwindigkeitskonstanten gemessen worden, die Kenntnis der Primärprodukte ist aber noch weitgehend unsicher, so daß sich nur in wenigen Fällen Aussagen über den Reaktionsmechanismus machen lassen.

Anhand von Beispielen sollen einige Charakteristika der Reaktionen solvatisierter Elektronen dargelegt werden.

Hochgereinigte Lösungsmittel. Für die Instabilität der solvatisierten Elektronen in Wasser können die folgenden Reaktionen verantwortlich gemacht werden, die alle zu Wasserstoff führen:

	Geschwindigkeitskonstante ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ )	Aktivierungsenergie ( $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	
$\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H} + \text{OH}^-$	16 [50]	?	(16)
$2 \text{e}^- + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2 \text{OH}^-$	$4,5 \cdot 10^9$ [49, 115]	5,2 [75]	(17)
$\text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}$	$2,1 \cdot 10^{10}$ [65, 115, 116]	3,2 [117, 118]	(18)

(Daneben reagieren die z.B. bei der Radiolyse gebildeten Elektronen auch mit den anderen gleichzeitig entstehenden primären und sekundären Radiolyseprodukten  $\text{OH}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  usw.). In saurer bis neutraler Lösung ist Reaktion (18) dominant. In alkalischer Lösung niedriger Elektronenkonzentration herrscht die in bezug auf die Elektronen in 1. Ordnung ablaufende Reaktion (16) vor, in alkalischer Lösung höherer Elektronenkonzentration die in 2. Ordnung ablaufende Reaktion (17) (vgl. Abb. 7). Nur bei Reaktion (17) entsteht direkt molekularer Wasserstoff.

Reaktion (16), die auch in wasserhaltigem Äthylendiamin mit gelöstem Alkalimetall untersucht worden ist<sup>[119]</sup>, ist die langsamste bisher gemessene Reaktion der Elektronen in Wasser. Die angegebene Geschwindigkeitskonstante ist eventuell nur ein oberer Grenzwert, da die kinetischen Messungen durch Verunreinigungen mit reaktiven Verbindungen schon bei Konzentrationen von  $10^{-8}$  M verfälscht werden. Aus dem gleichen Grund sind  $4,55 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[117]</sup> für die Aktivierungsenergie dieser Reaktion wahrscheinlich nur eine untere Grenze, zumal die Reaktion nach Gleichung (11) die Zufuhr von  $6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  voraussetzt.

Über die den Gleichungen (16) bis (18) entsprechenden Reaktionen in anderen Lösungsmitteln liegen bisher

[114] Übersichten über die untersuchten Reaktionen mit Angabe der Geschwindigkeitskonstanten: *M. Anbar* u. *P. Neta*, *Int. J. appl. Radiat. Isotopes* 16, 227 (1965); 18, 493 (1967); *M. Anbar* [1], S. 55; *E. J. Hart* [2].

[115] *S. Gordon*, *E. J. Hart*, *M. S. Matheson*, *J. Rabani* u. *J. K. Thomas*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 1375 (1963); *Discuss. Faraday Soc.* 36, 193 (1963).

[116] *L. M. Dorfman* u. *I. A. Taub*, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 2370 (1963).

[117] *J. K. Thomas*, *S. Gordon* u. *E. J. Hart*, *J. physic. Chem.* 68, 1524 (1964).

[118] *J. H. Baxendale*, *E. M. Fielden* u. *J. P. Keene*, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 286, 320 (1965).

[119] *R. R. Dewald*, *J. L. Dye*, *M. Eigen* u. *L. de Maeyer*, *J. chem. Physics* 39, 2388 (1963).

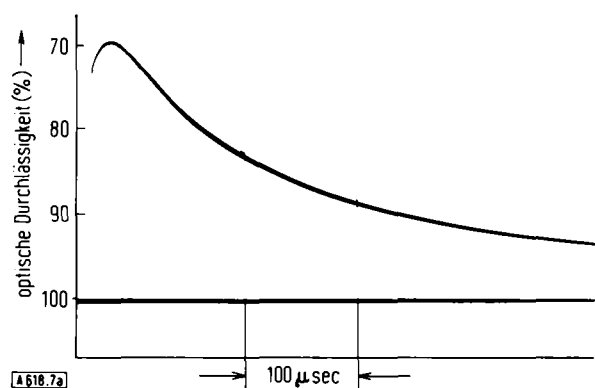


Abb. 7a. Änderung der Lichtdurchlässigkeit bei 0,7  $\mu$  durch Bildung und Reaktion solvatisierter Elektronen in schwerem Wasser (0,01 M NaOD, bei 1 atm mit  $D_2$  gesättigt) bei der Impulsradiolyse mit schnellen Elektronen (10 MeV, 0,5 A, 5  $\mu$ sec; optische Weglänge 6 cm) [79]. Infolge von Sekundärprozessen wird die Maximalkonzentration der solvatisierten Elektronen erst 50  $\mu$ sec nach Impulsende erreicht.

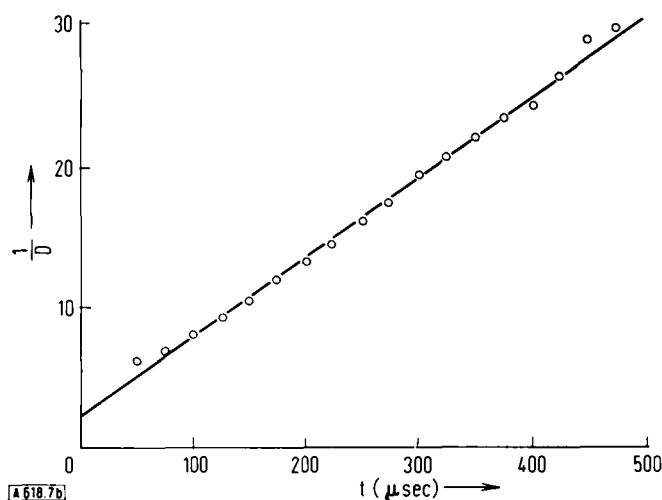


Abb. 7b. Beim Auftragen des Kehrwertes der optischen Dichte  $D$  aus Abb. 7a gegen die Zeit ergibt sich eine Gerade (Reaktion 2. Ordnung nach Gl. (17)), aus deren Steigung die Geschwindigkeitskonstante ( $5,4 \cdot 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ ) und aus deren Ordinatenabschnitt die Gesamtkonzentration der gebildeten solvatisierten Elektronen ( $6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ ) folgt.

nur wenige Einzelheiten vor [25, 119a]. In Abwesenheit von  $H^+$ -Ionen nimmt die Lebensdauer der Elektronen in der Reihe Ammoniak (die Metallösungen sind nahezu unbegrenzt haltbar), Amine, Wasser (Lebensdauer < 1 msec), Methanol (< 5  $\mu$ sec [120]) ab.

Da auch der Raumbedarf der Elektronen in dieser Reihe abnimmt (vgl. Tabelle 1 in Verbindung mit Gleichung (8)), läßt sich die Lösungsmittelabhängigkeit der Lebensdauer der Elektronen auf die Lösungsmittelabhängigkeit ihrer Hohlraumgröße zurückführen. Bei der Reaktion zwischen Elektron und Lösungsmittelmolekül verschwindet der Hohlraum, so daß die Bildung des aktivierten Komplexes mit einer Volumenverminderung verbunden ist, die mit der Größe des Hohlraumes wächst.

Im Falle der Reaktion der Elektronen mit Ammoniak ist demnach das Aktivierungsvolumen, d.h. der Vo-

lumenunterschied zwischen dem aktivierten Komplex und den Ausgangsstoffen, erheblich negativer als im Falle der Reaktion mit Wasser. Der empirisch gefundene [121] und auch theoretisch begründbare lineare Zusammenhang zwischen Aktivierungsvolumen und Aktivierungsentropie  $\Delta S^\ddagger$ , die nach der Transition-State-Theorie neben der Aktivierungsenergie  $E_a$  die Geschwindigkeitskonstante  $k_r$  einer chemischen Reaktion bestimmt

$$k_r = \frac{kT}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R} \cdot e^{-E_a/RT}$$

( $k$  Boltzmann-Konstante,  $h$  Plancksche Konstante) läßt damit verstehen, daß die Stabilität der Elektronen, z.B. in Ammoniak, um viele Zehnerpotenzen größer, in Alkohol um einige Zehnerpotenzen kleiner ist als in Wasser. Der Unterschied der Aktivierungsvolumina läßt erwarten, daß die Reaktion in Ammoniak eine erheblich stärkere Beschleunigung durch Druckeinwirkung erfährt als in Wasser [\*].

**Einfache Neutalmoleküle.** Die Reaktion der solvatisierten Elektronen mit einfachen Molekülen, wie z.B.  $O_2 \rightarrow O_2^-$ ,  $J_2 \rightarrow J_2^-$ ,  $CO \rightarrow CHO$ ,  $CO_2 \rightarrow COOH$ ,  $H_2O_2 \rightarrow HO + OH^-$ ,  $N_2O \rightarrow N_2 + OH^-$ ,  $NO \rightarrow NHO$ ,  $CS_2 \rightarrow CS_2H$ ,  $CCl_4 \rightarrow CCl_3 + Cl^-$ ,  $C(NO_2)_4 \rightarrow C(NO_2)_3 + NO_2^-$  haben Geschwindigkeitskonstanten  $> 10^9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$  [66, 115, 117, 122, 123]. Sie stehen also an der Grenze zu den diffusionskontrollierten Reaktionen. Wasserstoff, Stickstoff und die Edelgase sind gegenüber den solvatisierten Elektronen inert.

**Kationen.** Mit Ausnahme der Alkalimetall-, Erdalkalimetall- und der zweiwertigen Seltenerdmetallionen [66, 117] werden alle Metallkationen durch solvatisierte Elektronen zu einer um eine Ladungseinheit niedrigeren Oxidationsstufe reduziert, z.B.  $Ag^+ \rightarrow Ag$ ,  $Cd^{2+} \rightarrow Cd$ ,  $Tm^{3+} \rightarrow Tm^{2+}$ . Die dabei entstehenden Ionen mit instabilen Oxidationsstufen reagieren weiter. – In der Reihe der zweiwertigen Metallionen [66]  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  wie auch der dreiwertigen Seltenerdmetallionen [117]  $Lu^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  steigt die Geschwindigkeitskonstante von  $10^8$  bis auf  $4 \cdot 10^{10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Es ist noch nicht möglich, einen klaren Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit dieser Reaktionen und den Eigenschaften der Ionen anzugeben.

Durch Komplexbildung der Metallionen wird die Geschwindigkeit ihrer Reaktion mit solvatisierten Elektronen teilweise erheblich gesteigert [66, 124]; die reaktionsfördernde Wirkung der Liganden wird zurückge-

[121] K. J. Laidler u. D. T. Y. Chen, Canad. J. Chem. 37, 599 (1959); K. J. Laidler: Reaction Kinetics, Pergamon Press, London 1963.

[\*] Zusatz bei der Korrektur: bei vorbereitenden impulsradiolytischen Messungen finden wir für die Geschwindigkeit von Reaktion (17) nur eine schwache Druckabhängigkeit ( $|\Delta V^\ddagger| < 5 \text{ ml} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

[122] E. J. Hart, J. K. Thomas u. S. Gordon, Radiat. Res. Suppl. 4, 74 (1964).

[123] K. D. Asmus u. A. Henglein, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 348 (1964).

[124] M. Anbar u. E. J. Hart, J. phys. Chem. 69, 973 (1965).

[119a] D. M. J. Compton, J. F. Bryant, R. A. Cesena u. B. L. Gehman in M. Ebert, J. P. Keene, A. J. Swallow u. J. H. Baxendale: Pulse Radiolysis, Academic Press, London 1965.

[120] J. J. Myron u. G. R. Freeman, Canad. J. Chem. 43, 381 (1965).

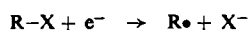
führt einerseits auf ihre Fähigkeit, ein Elektron einzufangen und zum zentralen Kation weiterzuleiten, andererseits auf die durch die Komplexbildung verursachte Änderung der Elektronendichte des Kations. Die Wirksamkeit der Liganden für solche Prozesse steigt in der Reihenfolge  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{J}^-$  [124].

**Anionen.** Anionen mit vollständig gefüllter Elektronenschale wie  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  und  $\text{OH}^-$  reagieren nicht mit solvatisierten Elektronen [117]. Ebenso sind die folgenden nichtmetallischen Oxoanionen im höchsten Oxidationszustand gegen solvatisierte Elektronen inert [117]:  $\text{B}_4\text{O}_7^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Eine hohe Reaktivität zeigen dagegen die Metalloxoanionen [117], z.B.  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  usw., ebenso wie alle Oxoanionen von Stickstoff, Brom und Chlor (Ausnahme  $\text{ClO}_4^-$ ) [117, 124].

Für eine Anzahl der angegebenen Reaktionen der Elektronen mit anorganischen Ionen und Molekülen konnten die impulsradiolytisch bestimmten Geschwindigkeitskonstanten elektrochemisch bestätigt werden [44a].

**Aliphatische Verbindungen.** Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Amine, Äther und ihre Fluor-derivate sind in Wasser gegenüber den solvatisierten Elektronen nicht reaktiv ( $k < 10^7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ ) [122]. Auch die Anionen niederer Fettsäuren und einfacher Hydroxysäuren, sowie einige der Säuren selbst reagieren nicht (Formiat-, Acetat-, Lactat-, Succinationen; Oxal-, Citronen-, Milchsäure) [122]. Diese Verbindungen sind teilweise auch gegenüber Metall-Ammoniak-Lösungen stabil. Olefine, besonders mit konjugierten Doppelbindungen, Aldehyde und Ketone (aber nicht deren Hydrate) sind meist sehr reaktionsfreudig [115, 122, 124, 125].

**Halogensubstituierte Kohlenwasserstoffe und Fettsäuren** (Ausnahme: fluorierte Verbindungen) reagieren außerordentlich schnell mit solvatisierten Elektronen [126]. Die Geschwindigkeit der Reaktionen steigt in der Reihenfolge der Cl-, Br-, J-Derivate. Die Reaktionen führen zur Abspaltung von Halogenidionen:



Die Reaktivität der Halogensubstituenten wird durch benachbarte elektronenabziehende Substituenten weiter gesteigert; dieser Effekt läßt sich recht gut durch die Taftsche Substituentenkonstante  $\sigma^*$  [127] beschreiben, welche die elektronenanziehende Wirkung der Substituenten vom Halogen über die aliphatische Kette hinweg charakterisiert (induktiver Effekt). Das stützt die Annahme, daß die Elektronen am Halogenatom angreifen.

**Aromatische Verbindungen.** Im Gegensatz zu den gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen können die aromatischen Kohlenwasserstoffe infolge

ihres besonderen Elektronensystems leicht ein zusätzliches Elektron aufnehmen. Dabei bilden sich die aromatischen Radikalanionen, die – wenigstens in nicht-wäßrigen Lösungen – recht stabil sind. Sie lassen sich in den Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak [128], Aminen [129] und Äthern [130–132] durch Zugabe der Aromaten herstellen. Die Geschwindigkeit der Anlagerungsreaktionen ist wiederum beträchtlich. In wäßrigen und alkoholischen Lösungen wurden impulsradiolytisch für die Anlagerung solvatisierter Elektronen an Benzol, Naphthalin, Anthracen, Biphenyl und Terphenyl Geschwindigkeitskonstanten von  $1\cdot 10^7$  bis etwa  $5\cdot 10^9 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$  [125, 126, 133] bestimmt.

Durch Substitution am aromatischen Ringsystem wird, ähnlich wie bei den halogenierten Kohlenwasserstoffen, die Reaktionsgeschwindigkeit in weiten Grenzen variiert [126] (Phenol  $k = 4\cdot 10^6$ , Fluorbenzol  $6\cdot 10^7$ , Chlorbenzol  $6\cdot 10^8$ , Jodbenzol  $4\cdot 10^9$ , Nitrobenzol  $3\cdot 10^{10} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ ). Dieser Gang der Reaktivität der substituierten Aromaten gegenüber den solvatisierten Elektronen ähnelt dem, den die Aromaten gegenüber nucleophilen Reagentien zeigen und die durch die Hammettsche  $\sigma$ -Funktion [134] beschrieben werden können. Diese Parallelität weist darauf hin, daß die gelösten Elektronen genauso wie auch die nucleophilen Reagentien am Ringsystem angreifen.

Die Aktivierungsenergien von etwa 20 bisher untersuchten exothermen Elektronenreaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $10^5$  bis  $10^{11} \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$  liegen alle um  $4 \pm 1 \text{ kcal/mol}$  [118, 135–137], so daß auch bei diesen Reaktionen – wie bei der Reaktion mit dem reinen Lösungsmittel – die Entropieänderung bei der Bildung des aktivierten Komplexes ausschlaggebend für die Reaktionsgeschwindigkeit ist. Dieses Ergebnis kann nicht verallgemeinert werden, solange nicht eine größere Zahl langsamer Elektronenreaktionen untersucht ist. Es scheint jedoch von allgemeiner Bedeutung für die Reaktionen der gelösten Elektronen zu sein.

Leider ist die Untersuchung von Elektronenreaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten  $< 10^7 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$  in Wasser wegen der Reaktion der Elektronen mit den Wassermolekülen sehr erschwert. Deshalb sollten die weiteren Untersuchungen der nur langsam reagierenden Substanzen in Ammoniak durchgeführt werden, in dem die Elektronen beständig sind, aber sonst ähnlich reagieren wie in Wasser.

- [128] A. Maximadshy u. F. Dörr, Z. Naturforsch. 19b, 359 (1964).
- [129] K. W. Böldcker u. U. Schindewolf, unveröffentlicht.
- [130] T. R. Tuttle u. S. I. Weissman, J. Amer. chem. Soc. 80, 5342 (1958).
- [131] J. R. Bolton, Molecular Physics 6, 219 (1963).
- [132] W. Köhnlein, K. W. Böldcker u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 318 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 360 (1967).
- [133] I. A. Taube, M. C. Sauer u. L. M. Dorfman, Discuss. Faraday Soc. 36, 206 (1963); S. Arai u. L. M. Dorfman, J. chem. Physics 41, 2190 (1964).
- [134] L. P. Hammett: Physical Organic Chemistry. McGraw-Hill, New York 1940.
- [135] M. Anbar u. P. Neta, Chem. Commun. 1965, 365; M. Anbar, Z. B. Alfassi u. H. Bregman-Reisler, J. Amer. chem. Soc. 89, 1263 (1967).
- [136] L. Kevan, J. Amer. chem. Soc. 89, 4238 (1967).
- [137] M. Anbar u. E. J. Hart, J. physic. Chem. 71, 3700 (1967).

- [125] E. J. Hart, S. Gordon u. J. K. Thomas, J. physic. Chem. 68, 1271 (1964).
- [126] M. Anbar u. E. J. Hart, J. physic. Chem. 69, 271 (1965).
- [127] R. W. Taft in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956.

Wie aus den angegebenen Beispielen folgt, sind die Reaktionen der Elektronen vom kinetischen Standpunkt aus besser untersucht als die irgendeines anderen reaktionsfähigen Teilchens. Trotzdem ist man aber weit davon entfernt, die vielseitigen Reaktionen der Elektronen unter einem einheitlichen Gesichtspunkt deuten zu können. Es ist aber zu hoffen, daß die Auswertung der kinetischen Untersuchungen, erweitert durch Untersuchungen in anderen Lösungsmitteln, zu

einem tieferen Verständnis über den Zusammenhang zwischen Aufbau oder Elektronenverteilung der Moleküle und ihrer chemischen Reaktivität führen wird.

Ich danke Prof. Dr. E. W. Becker, Dr. K. W. Böldcker, Dr. R. W. Kessler, Dipl.-Phys. G. Eisenbeiss und Dozent Dr. D. Schulte-Frohlinde für vielseitige Diskussionen und wertvolle Hinweise.

Eingegangen am 23. November 1967 [A 618]

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie VI [\*\*]

### Umsetzungen mit *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid

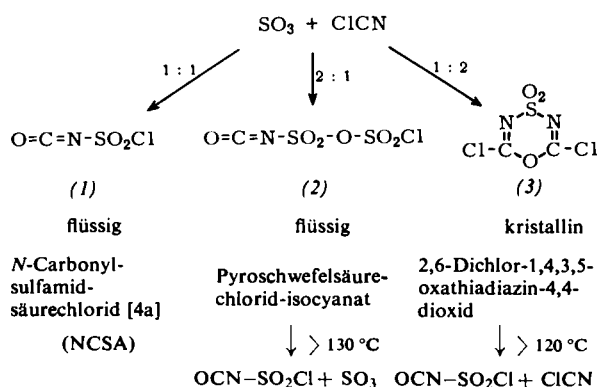
VON R. GRAF[\*]

*N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid (NCSA) ist ein aus Chlorcyan und Schwefeltrioxid erhältliches Zwischenprodukt, das mit zahlreichen Verbindungen viel leichter als andere Isocyanate unter elektrophiler Substitution reagiert. Mit Hydroxy-, Amino- oder Carboxylgruppen enthaltenden Verbindungen entstehen so *N*-Chlorsulfonylurethane, -harnstoffe bzw. -carbonsäureamide. Dazu gehört auch der Grundkörper Sulfamidsäurechlorid (Amidosulfonylchlorid). Durch Reaktion von *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid mit Olefinen werden außer Derivaten der  $\beta$ -Aminosäuren und der ungesättigten Carbonsäuren zahlreiche  $\beta$ -Lactame leicht zugänglich. Mehrere Typen sehr reaktionsfähiger neuer Sulfonylisocyanate können durch Folgereaktionen aus primären Umsetzungsprodukten des *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorids sowie durch seine Reaktion mit Olefinen in Gegenwart radikalbildender Mittel erhalten werden. Mit einer Reihe von Verbindungen reagiert NCSA unter Abspaltung von Kohlendioxid zu Produkten mit der Gruppierung  $=N-SO_2Cl$ .

#### 1. Allgemeines

##### 1.1. Herstellung [1–4]

Bei der Einwirkung von Schwefeltrioxid auf Chlorcyan bei höchstens 0 °C entstehen nebeneinander die aus den Komponenten im Verhältnis 1:1, 2:1 und 1:2 gebildeten Verbindungen (1), (2) und (3).



Während NCSA bis 300 °C völlig thermostabil ist, zerfallen (2) und (3) schon bei wenig über 100 °C in (1) und Schwefeltrioxid bzw. (1) und Chlorcyan, die

miteinander unter Bildung von (1) reagieren. Daraus wird verständlich, daß bei der Umsetzung von Schwefeltrioxid über Chlorcyan oberhalb 130 °C weitaus überwiegend *N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid erhalten wird.

Als Nebenprodukt (1–2 %, bezogen auf umgesetztes Chlorcyan) entsteht ein etwa äquimolekulares Gemisch von Pyrosulfonylchlorid (4) und Sulfonyldiisocyanat (5), das beim Fraktionieren des rohen (1) bei vermindertem Druck als höhersiedender Rückstand verbleibt und wahrscheinlich aus (1) und (2) entsteht.

[\*] Dr. R. Graf  
Farbwerke Hoechst AG,  
623 Frankfurt (Main)-Höchst

[\*\*] Die Beiträge dieser Reihe sind gesammelt in fünf Bänden im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstraße, erschienen. Sie liegen auch in englischer Ausgabe vor. – Dieser Beitrag wird – erweitert um präparative Vorschriften – in Band VI der Reihe erscheinen.

[1] R. Graf, DBP 928 896, Farbwerke Hoechst AG (1952); Chem. Zbl. 1955, 11 687.

[2] R. Graf, Chem. Ber. 89, 1071 (1956).

[3] R. Graf, Org. Syntheses 46, 23 (1966).

[4] R. Graf, DBP 944 009, Farbwerke Hoechst AG (1953); Chem. Zbl. 1958, 2246.

[4a] Statt „*N*-Carbonyl-sulfamidsäurechlorid“ findet man in der Literatur häufig die Bezeichnung „Chlorsulfonylisocyanat“ sowie auch die Kurzform „NCSA“.