

Physikalische und chemische Eigenschaften gelöster Elektronen (Überschußelektronen)

Von Ulrich Schindewolf^[*]

Elektronen, die durch Ionisation in einem gasförmigen, flüssigen oder festen Lösungsmittel erzeugt werden, bezeichnen wir als gelöste Elektronen oder Überschußelektronen. Sie können als quasifreie Teilchen hoher Beweglichkeit in einem delokalisierten Zustand auftreten, vergleichbar den Elektronen in Metallen, oder sie können als „gebundene“ Teilchen niedriger Beweglichkeit in einem engen Bereich – einem durch Abstoßungskräfte gebildeten Lösungshohlraum – lokalisiert sein. Die lokalisierten Elektronen können – wie normale Ionen – sogar eine Solvathülle besitzen. Für diese solvatisierten Elektronen sind die breiten und sehr intensiven Lichtabsorptionsspektren im sichtbaren bis nahen infraroten Spektralbereich charakteristisch. Die lokalisierten und delokalisierten Zustände der Überschußelektronen können sich miteinander im Gleichgewicht befinden, so daß ein kontinuierlicher Übergang der Eigenschaften zwischen den Grenzwerten beobachtet werden kann. – Die Reaktionen der Überschußelektronen mit zugesetztem Substrat verlaufen über Anlagerungsgleichgewichte $A + e^- \rightleftharpoons A^-$, denen sich meist Folgereaktionen anschließen. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen variieren je nach Substrat und Lösungsmittel um mehr als 15 Zehnerpotenzen. – Mit einem qualitativ leicht verständlichen, quantitativ jedoch nur mit großem Aufwand erfaßbaren Modell lassen sich viele Eigenschaften der gelösten Elektronen deuten.

1. Einleitung

Der irische Physiker *O. J. Stone* führte 1891 den Ausdruck „Elektron“ für die Einheit der elektrischen Elementarladung ein, nachdem *Helmholtz* 1881 aufgrund der Untersuchungen von *Faraday* (1834) über die Elektrolyse postuliert hatte, daß die Elektrizität in kleinste Einheiten unterteilt ist, die sich wie Atome der Elektrizität verhalten. Die Identifizierung der Elektronen gelang um die Jahrhundertwende durch den Nachweis, daß die bei der elektrischen Entladung in verdünnten Gasen, bei der Ionisation von Luft durch α - und Röntgenstrahlung, beim β -Zerfall und bei der Photoemission (lichtelektrischer Effekt) sowie bei der thermischen Emission (thermoionischer Effekt) aus Metalloberflächen erzeugten negativen Teilchen gleiche Ladung und gleiche Masse haben. Die bei diesen Prozessen im Vakuum oder in hochverdünnten Gasen entstehenden Elektronen sind – von Stoßprozessen abgesehen – frei beweglich; sie werden jedoch durch Rekombinationsprozesse oder durch Reaktion mit einzelnen Molekülen (z. B. O_2) schnell abgefangen.

Wenn man aber die Elektronen in einer dichten Phase (gasförmige, flüssige oder feste Lösungsmittel) erzeugt, können sie sich durch ihre Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel stabilisieren, bevor sie fest in ein unbesetztes Orbital eines einzelnen Atoms oder Moleküls eingebaut werden, d. h. bevor sie eine chemische Reaktion eingehen. Je nach der Art der Wechselwirkungen, die von der Natur des Systems sowie von seiner Dichte und seiner Temperatur abhängen, können die Elektronen verschiedene Zustände durchlaufen, die sich teilweise miteinander im Gleichgewicht befinden. Am einen Ende der Reihe stehen die quasifreien Elektronen hoher Beweglichkeit – vergleichbar den Elektronen in Metallen. Wie diese sind die quasifreien Elektronen ungebunden oder delokalisiert, d. h. die Wellenfunktion des Elektrons, deren Quadrat

seine Aufenthaltswahrscheinlichkeit angibt, erstreckt sich über einen weiten räumlichen Bereich. Am anderen Ende der Reihe stehen die an das Lösungsmittel gebundenen oder lokalisierten Elektronen niedriger Beweglichkeit, deren Wellenfunktion sich über nur wenige Lösungsmittelmoleküle erstreckt. Ein Sonderfall des lokalisierten oder gebundenen Elektrons ist das solvatisierte Elektron, das in polaren Lösungsmitteln auftritt, in denen es – vergleichbar normalen Ionen – in einer Solvathülle eingefangen ist.

Als Sammelbegriff für die Elektronen, die durch Wechselwirkung mit einem Medium stabilisiert und nicht an einzelne Atome oder Moleküle gebunden sind, hat sich in der angelsächsischen Literatur der (recht unglückliche^[*]) Ausdruck „excess electrons“ eingebürgert, den wir hier mit „Überschußelektronen“ übersetzen (zusammenfassende Literatur und Tagungsberichte siehe^[1-13]). Da es sich im wesentlichen um Elektronen in Lösungen handelt, werden wir auch von gelösten Elektronen sprechen. Entsprechend der Definition gehören auch die Elektronen in metallischen und halbleitenden Systemen zu den Überschußelektronen.

In den nichtmetallischen Systemen sind die Überschußelektronen thermodynamisch nicht stabil; sie haben infolge von Rekombinationsreaktionen oder Reaktionen mit dem Lösungsmittel oder mit gelösten Stoffen eine begrenzte Lebensdauer, die – je nach Zustand des Systems – zwischen 10^{-15} s und mehreren Monaten variieren kann.

Überschußelektronen lassen sich in nahezu allen Systemen mit strahlenchemischen und photochemischen Methoden erzeugen. Man kann Überschußelektronen durch Ionisation des Lösungsmittels gewinnen^[14], z. B. nach



oder durch Ionisation gelöster Stoffe^[15], z. B. nach

[*] Excess bedeutet Überschuß – aber die Frage bleibt unbeantwortet, worauf sich dieser „Überschuß“ bezieht (Anmerkung der Redaktion).

[*] Prof. Dr. U. Schindewolf
Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
Kaiserstraße 12, D-7500 Karlsruhe



Daraus folgt unmittelbar, daß den Reaktionen der durch erzwungene Ionisation erzeugten Überschußelektronen bei allen strahlen- und photochemischen Prozessen eine hohe Bedeutung zukommt, z.B. auch bei Reaktionen, die biologische Strahlenschäden verursachen, und bei der Photosynthese.

Auch bei elektrischen Durchschlägen entstehen Überschußelektronen, deren Beweglichkeit und Lebensdauer die Güte eines Isolators bestimmen. Funkenbildung und Bogenentladungen, z. B. bei Hochspannungsschaltanlagen, lassen sich durch eine Atmosphäre verhindern, die schnell mit den Überschußelektronen reagierende Gase enthält (z. B. Schwefelhexafluorid).

Bei der erzwungenen Ionisation können Überschußelektronen in Konzentrationen bis maximal $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ erzeugt werden. Dagegen lassen sich in einigen polaren Lösungsmitteln, z. B. Ammoniak, in welchem sich die Alkali- und Erdalkalimetalle unter spontaner Bildung von Überschußelektronen lösen,



Konzentrationen bis zu 5 mol l^{-1} erzielen. In diesem schon seit 100 Jahren bekannten System^[16] kann durch Variation der Konzentration sehr bequem der Bereich vom Nichtmetall über den Halbleiter zum echten Metall



[vom lokalisierten (Index l) zum delokalisierten (f) Elektron] durchfahren werden^[17], der für die Halbleiterentwicklung von großer Bedeutung ist^[18].

Die Metall-Ammoniak-Lösungen sind metastabil, d. h. sie zersetzen sich langsam nach



bis zur Einstellung eines Gleichgewichts^[19], in dem die solvatisierten Elektronen noch bequem nachgewiesen werden können. Ein großtechnischer Prozeß zur Herstellung von schwerem Wasser durch Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak mit gelöstem Kaliumamid als Katalysator^[20] läuft unter Bedingungen ab, unter denen Überschußelektronen durch Umkehr der Reaktion (5) gebildet werden. Ihre Reaktivität gegenüber Pumpendichtungen usw. mußte beim Bau der Anreicherungsanlage berücksichtigt werden.

Die Metall-Ammoniak-Lösungen werden vielfach zur Reduktion organischer Verbindungen verwendet (Birch-Reaktion^[21]),



wobei das durch Anlagerung eines Elektrons entstehende Anion in einem Folgeschritt protoniert wird (Hydrierung). Die Radikalationen vieler Arene lassen sich bequem nach Reaktion (6) in Metall-Ammoniak-Lösungen^[22] und in Metall-Ether-Lösungen^[23] (z. B. Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan) herstellen, in denen ebenso wie in Aminen (z. B. Diethylamin) die quantitative Bildung von Metallanionen ($2e^- + M^+ \rightleftharpoons M^-$) beobachtet wird^[24]. Die Metallanionensalze konnten neuer-

dings durch Zugabe von Kationenkomplexbildnern, z. B. Kronenethern, auch kristallisiert erhalten werden^[24].

Schließlich werden auch bei der Schmelzflußelektrolyse vieler Metallsalze Überschußelektronen aus der Kathode in die Schmelze injiziert^[25], die sich mit den Kationen vereinigen und sie damit zum Metall reduzieren.

Die angeführten Beispiele zeigen, daß Überschußelektronen in vielen Bereichen der Physik, Chemie, Biologie und Technik als gewünschte oder als störende reaktive Teilchen auftreten und daß die Kenntnis ihrer Eigenschaften zum Verständnis oder zur Beherrschung der Prozesse notwendig ist.

Der Nachweis der Überschußelektronen und die Verfolgung ihrer Reaktionen gelingt durch Leitfähigkeits- oder durch Lichtabsorptionsmessungen, wobei ein zeitliches Auflösungsvermögen bis hinab zu wenigen ps (10^{-12} s)^[26, 27] und eine Nachweigrenze unterhalb $10^{-11} \text{ mol l}^{-1}$ ^[28] erreicht wird. In diesem Aufsatz wollen wir uns mit der elektrischen Beweglichkeit und der Lichtabsorption der Überschußelektronen beschäftigen. Diese Größen bilden die Grundlage eines Modells der Überschußelektronen, mit dem sich letztlich auch die extremen Unterschiede ihrer Reaktivität in verschiedenen Lösungsmitteln und gegenüber verschiedenen Substraten deutlich lassen. Zusätzlich werden wir den Nichtmetall-Metall-Übergang streifen, der durch die Wechselwirkung der Überschußelektronen miteinander bei hohen Konzentrationen bedingt ist.

2. Überschußelektronenmodell und Lokalisierungskriterium

2.1. Quasifreie und lokalisierte Elektronen

Die ersten beiden Abbildungen belegen die vorweggenommene Feststellung, daß die Überschußelektronen in verschiedenen Zuständen auftreten können. Abbildung 1 zeigt die durch Messung der Driftgeschwindigkeit im elektrischen Feld bestimmte Beweglichkeit von Elektronen in gasförmigem Helium bei 4.2 K in Abhängigkeit von der Dichte des Heliums^[29].

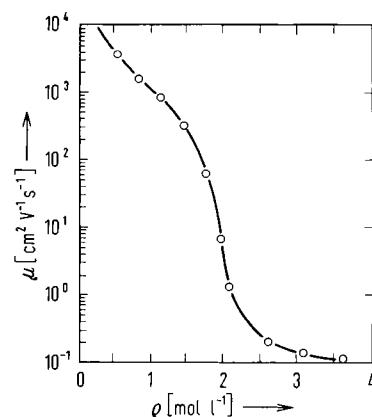


Abb. 1. Abhängigkeit der Beweglichkeit μ von Elektronen in gasförmigem Helium von dessen Dichte ρ bei 4.2 K [29].

Bei Dichteabnahme im engen Bereich zwischen 3 und 1 mol He je Liter (1 bis 0.3 atm) ergibt sich eine Zunahme der Beweglichkeit um vier Zehnerpotenzen, die den Übergang vom lokalisierten (aber nicht solvatisierten) Elektron niedriger Beweglichkeit zum delokalisierten Elektron hoher Beweglichkeit demonstriert (vgl. Abschnitt 3.2).

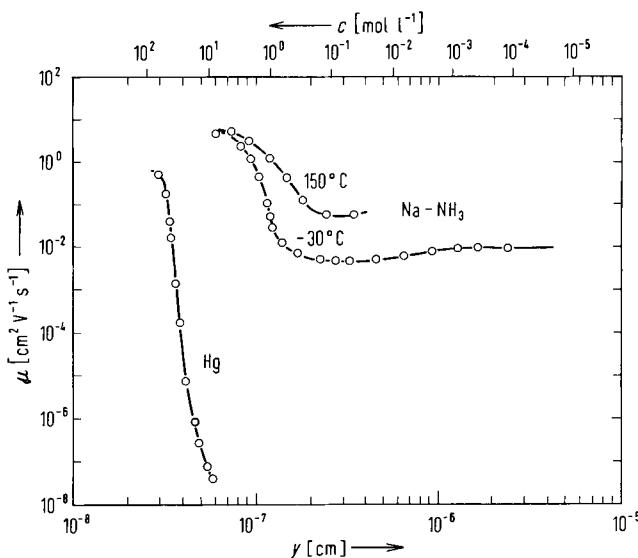


Abb. 2. Beweglichkeit μ von Elektronen in Natrium-Ammoniak-Lösungen bei -30 und 150°C [17, 30] und in überkritischem Quecksilber [31] bei 1550°C in Abhängigkeit vom mittleren Abstand γ der Metallatome (obere Skala: Metallkonzentration c).

In Abbildung 2 sind die durch konventionelle Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen mittleren Beweglichkeiten der Elektronen in Natrium-Ammoniak-Lösungen^[17, 30] und in überkritischem Quecksilber^[31] in Abhängigkeit vom mittleren Abstand der Metallatome aufgetragen. Bei großen Abständen (kleinen Metallkonzentrationen) haben die Überschusselektronen in Ammoniak – so wie die Ionen aller normalen Elektrolytlösungen – eine konzentrationsunabhängige niedrige Beweglichkeit: Hier liegen solvatisierte Elektronen vor. Bei Erniedrigung des mittleren Abstands unter 10\AA (Konzentrationssteigerung über 1 mol l^{-1}) ergibt sich ein Anstieg der Elektronenbeweglichkeit um drei Zehnerpotenzen, der den Übergang vom nichtmetallischen zum metallischen Zustand, d. h. wiederum von lokalisierten zu delokalisierten Elektronen, widerspiegelt (vgl. Abschnitt 4). Ein noch stärkerer Anstieg der mittleren Beweglichkeit ergibt sich beim Nichtmetall-Metall-Übergang in überkritischem Quecksilber, da hier im nichtmetallischen Bereich die Elektronen fest in den Quecksilberatomen gebunden sind und nicht als Überschusselektronen im Sinne unserer Definition auftreten. Beide Systeme weisen im metallischen Zustand Elektronenbeweglichkeiten auf, die denen der kompakten Metalle unter Normalbedingungen nahekommen; die Beweglichkeiten sind jedoch noch erheblich kleiner als im gasförmigen Helium bei niedrigen Drücken oder in manchen flüssigen Kohlenwasserstoffen und Edelgasen (in diesen Systemen bildet sich trotzdem keine metallische Leitfähigkeit aus, da genügend hohe Elektronenkonzentrationen nicht erreicht werden können (siehe Abschnitt 3.2).

2.2. Modelle

Die Überschusselektronen können also in jedem Medium – vereinfacht dargestellt – in zwei Extremzuständen auftreten, dem quasifreien oder delokalisierten Zustand hoher Beweglichkeit und dem gebundenen oder lokalisierten Zustand niedriger Beweglichkeit. Welchen Zustand sie einnehmen, hängt von ihren Energien ab, die sich mit dem Formalismus der Wellenmechanik abschätzen lassen^[32–34].

Die Gesamtenergie E des Grundzustandes des Elektrons in einem Lösungsmittel ist additiv gegeben durch die Elektronenenergie E_e (kinetische und potentielle Energie), die aus der Schrödinger-Gleichung mit den dem Zustand angepaßten Randbedingungen folgt, und durch die Energieänderung E_m , die das Lösungsmittel durch Umstrukturierung infolge Wechselwirkung mit den Elektronen erfährt:

$$E = E_e + E_m \quad (8)$$

Da das quasifreie Elektron über einen weiten Bereich delokalisiert ist, seine Ladungsdichte also klein ist, wird die Lösungsmittelstruktur durch das Elektron nicht verändert, es gilt also $E_m = 0$. – Die Polarisation des Lösungsmittels (infolge Ladungsverschiebung innerhalb der Moleküle) durch das Elektron führt zu einem ortsunabhängigen anziehenden Polarisationspotential, das zusammen mit dem abstoßenden Potential der als starre Kugeln angenähernten, periodisch angeordneten Lösungsmittelmoleküle das in Abbildung 3a gezeichnete periodische Rechteckpotential ergibt. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit diesem Potential liefert die Wellenfunktion des delokalisierten Elektrons, deren periodischer Verlauf bestätigt, daß das Elektron über das ganze System delokalisiert ist, und seine Energie E_e (Summe aus kinetischer und potentieller Energie), die identisch ist mit der Energie V_0 der unteren Kante des Leitfähigkeitsbandes. Bei Überwiegen der negativen potentiellen Energie in stark polarisierbaren Flüssigkeiten kann die Gesamtenergie (gegenüber dem Elektron im Vakuum) negativ werden, d. h. beim Übergang eines Elektrons aus dem Vakuum in das Lösungsmittel wird Energie frei.

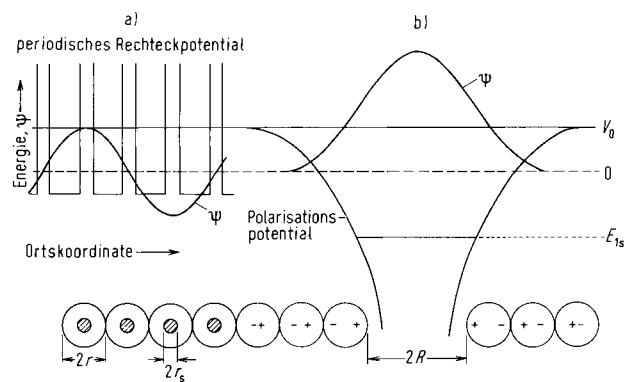


Abb. 3. Vereinfachte Darstellung der Energie und der Wellenfunktion ψ eines gelösten Elektrons (schematisch nach [33]): a) Quasifreie Elektronen im periodischen Kastenpotential der regelmäßig angeordneten Lösungsmittelmoleküle (als Kreise angedeutet mit schraffiertem gezeichnetem Streuerschnitt); das Elektron wird durch eine stehende Welle beschrieben, die sich über das gesamte Lösungsmittel erstreckt; die mittlere Elektronenergie ist V_0 (untere Kante des Leitfähigkeitsbandes). b) Lokalisiertes Elektron, im Hohlraum gebunden durch das Potentialsfeld der polarisierten Lösungsmittelmoleküle (durch $+$ – angedeutet). Die Wellenfunktion geht außerhalb des Hohlraums schnell gegen Null. Das Elektron hat die Energie E_{ls} des ls-Grundzustandes (r Molekülradius, r_s Streuradius des Moleküls, R Hohlraumradius).

Im lokalisierten Zustand ist das Elektron auf einen kleinen Raum mit folglich hoher Ladungsdichte fixiert. Die Abstoßungskräfte bewirken die Bildung eines Lösungsmittelhohlraums („bubble“, „cavity“), in den das Elektron eingeschlossen ist. Entscheidend ist das nunmehr ortsabhängige, vom polarisierten Medium ausgehende anziehende Polarisationspotential, das besonders in polaren Flüssigkeiten wegen der Orientierungspolarisation stark negativ wird; das insgesamt auf das Elektron einwirkende Potential fällt im Hohlrauminneren steil

ab und nähert sich außerhalb langsam dem V_0 -Wert des delokalisierten Zustands (Abb. 3 b).

Die wellenmechanische Behandlung resultiert in einer nach außen asymptotisch verschwindenden Wellenfunktion mit einem Maximum im Hohlraummittelpunkt, entsprechend der Voraussetzung, daß das Elektron im Hohlraum fixiert sein soll. Die kinetische Energie des im Hohlraum mit dem Radius R eingefangenen Elektrons steigt auch bei dem durch das anziehende Polarisationsfeld modifizierten Rechteckpotential in erster Näherung umgekehrt mit dem Quadrat des Hohlraumdurchmessers an; die Elektronenenergie E_e ist aber um die negative potentielle Energie des Elektrons im Polarisationsfeld kleiner als die kinetische Energie und kann bei starker Polarisation wiederum negativ werden ($a = 3 h^2/8 m$ für ein Elektron im Kugelkasten; h Planck-Konstante, m Elektronenmasse):

$$E_e \approx a/R^2 + E_{\text{pot}}(R) \quad (9)$$

Wegen der Strukturänderung des Lösungsmittels durch die Hohlraumbildung muß der zusätzliche positive Energiebetrag E_m in Gl. (8) berücksichtigt werden, der im wesentlichen durch die aufzuwendende Oberflächenarbeit (Oberflächenspannung $\gamma \times$ Hohlraumoberfläche) und Volumenarbeit (Druck $p \times$ Hohlraumvolumen) bei der Erzeugung des Hohlraums gegeben ist:

$$E_m = \gamma \cdot 4\pi R^2 + p \cdot 4\pi R^3/3 \quad (10)$$

E_m nimmt im Gegensatz zur Elektronenenergie E_e mit steigendem Radius R zu. Das Gegeneinanderwirken der beiden Terme E_e und E_m aus Gl. (9) und (10) führt in Gl. (8) zu einem Minimum der Gesamtenergie E bei einem bestimmten Hohlraumdurchmesser, der die stabilste Hohlraumgröße des lokalisierten Elektrons beschreibt.

2.3. Lichtabsorption

Da lokalisierte Elektronen – ähnlich wie z. B. in Wasserstoffatomen – auch höhere Energieniveaus einnehmen können, in denen sie noch immer lokalisiert sind und in die sie aus dem Grundzustand in einem erlaubten Übergang (hohe Übergangswahrscheinlichkeit) durch Lichtanregung überführt werden können, haben sie ein starkes Lichtabsorptionsvermögen. Theoretisch lässt sich die Lage des Absorptionsmaximums abschätzen, da auch die Energie der höher liegenden lokalisierten Zustände (2p, 3p...) auf dem Wege berechnet werden kann, der in Abschnitt 2.2 für den Grundzustand (1s) skizziert worden ist.

2.4. Ergebnisse und Lokalisierungskriterium

Die aus den Rechnungen unter Benutzung der bekannten Lösungsmitteleigenschaften (Elektronenstreuquerschnitt, Dichte, Polarisierbarkeit, statische Dielektrizitätskonstante, Oberflächenspannung) folgenden Gesamtenergien für die delokalisierten (V_0) und die lokalisierten Elektronen (Grundzustand 1s, erster angeregter Zustand 2p) in flüssigem Helium, Xenon, Wasser und Ammoniak sind in Abbildung 4 relativ zur Energie des ruhenden Elektrons im Vakuum aufgetragen. Die Energien sind teils positiv, teils negativ; die Energie des

gebundenen Grundzustands kann über oder unter der des quasifreien Zustands liegen.

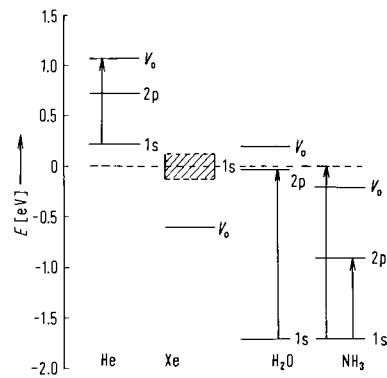


Abb. 4. Energieschema der Überschußelektronen in flüssigem Helium, Xenon, Wasser und Ammoniak relativ zum ruhenden Elektron im Vakuum. V_0 ist die untere Grenze des Leitfähigkeitsbandes (quasifreies Elektron), 1s und 2p bezeichnen die Energien der lokalisierten Elektronen im Grund- bzw. ersten angeregten Zustand. Die Solvationsenergie des Elektrons ist gleich der Energie des 1s-Zustandes. Die Pfeile beschreiben beobachtete optische Übergänge (Energiewerte aus [33]).

Der lokalisierte Zustand wird eingenommen, wenn seine Energie kleiner ist als die des delokalisierten Zustands; das Lokalisierungskriterium lautet also

$$E_{1s} < V_0 \quad (11)$$

Da in allen polaren Flüssigkeiten (Wasser, Alkohole, Ether, Ammoniak, Amine) wegen der starken Orientierungspolarisation der gebundene Zustand sehr tief liegt, ist bei ihnen das Lokalisierungskriterium immer erfüllt, d. h. in diesen Flüssigkeiten ist das Elektron gebunden, es befindet sich im solvatisierten Zustand. In den nichtpolaren Flüssigkeiten, in denen es keine Orientierungspolarisation gibt, liegt der gebundene Zustand höher. Der ungebundene Zustand sinkt jedoch mit steigender Polarisierbarkeit der Atome oder Moleküle des Lösungsmittels (in die Serie der Edelgase mit steigender Polarisierbarkeit und der damit verknüpften Abnahme der V_0 -Werte^[36] fügen sich Ammoniak und Wasser^[33] recht gut ein). Deshalb kann in den schweren Edelgasen mit hoher Polarisierbarkeit – ebenso wie in vielen Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen mit kugelförmigen Molekülen (Methan, Tetramethylsilan, Neopentan) – das Lokalisierungskriterium nicht mehr erfüllt werden; die Überschußelektronen werden delokalisiert bleiben. In den leichten Edelgasen Helium und Neon ist die Energie des delokalisierten Zustands jedoch so hoch, daß die Elektronen lokalisiert werden, obwohl hier

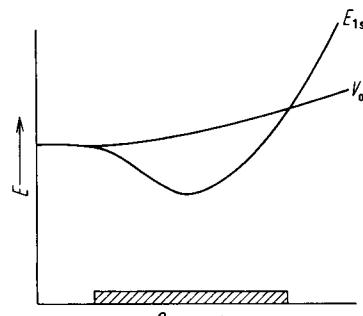


Abb. 5. Schematische Darstellung der Abhängigkeit der Energie des quasifreien Zustands (V_0) und des lokalisierten (E_{1s}) Elektrons von der Dichte ρ des Lösungsmittels. Nur im mittleren (schraffierten) Dichtebereich ist das Elektron lokalisiert ($E_{1s} < V_0$).

auch der lokalisierte Zustand eine positive Energie haben kann (positive Energie wie in Helium bedeutet, daß die Aufnahme eines Elektrons aus dem Vakuum Energiefuhr voraussetzt; umgekehrt wird bei der Solvatation in Ammoniak oder Wasser Energie frei).

Anschaulich (wenn auch nicht ganz korrekt) wiedergegeben folgt aus den beschriebenen Modellen, daß ein lokalisierter Elektron bei Erhöhung oder Verringerung der Lösungsmittel-dichte delokalisiert werden sollte (Abb. 5). Bei Erhöhung der Dichte, z. B. durch äußeren Druck, wird der Hohlraum komprimiert, so daß die Elektronenenergie nach Gl. (9) ansteigt und schließlich größer wird als V_0 ; das Lokalisierungskriterium (11) ist also nicht mehr erfüllt. Bei abnehmender Dichte ist eine Lokalisierung wegen mangelnder Wechselwirkung nicht mehr möglich. Das Elektron nimmt mehr oder weniger sprunghaft den Zustand eines Elektrons im Vakuum an.

Die in Abbildung 4 angegebenen Energiewerte sind teilweise experimentell bestätigt: V_0 -Werte der flüssigen Edelgase wie auch der flüssigen Kohlenwasserstoffe ergeben sich aus der Differenz der Energieschwellen der Elektronenemission (lichtelektrischer Effekt) aus einem Metall in die flüssige Phase und ins Vakuum^[35, 36]. Die Energiewerte der solvatisierten Zustände in Wasser^[37, 38] und Ammoniak^[39, 40] folgen aus der Solvationsenergie, die z. B. über Born-Haber-Kreisprozesse abgeschätzt werden kann. Die Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand (1 s) und dem ersten angeregten Zustand (2 p) der solvatisierten Elektronen sind aus der Lage ihres Lichtabsorptionsspektrums (siehe Abschnitt 5) abzulesen. Die Energiedifferenz zwischen lokalisiertem und delokalisiertem Zustand in Helium ergibt sich aus der Energieschwelle des inneren lichtelektrischen Effektes^[41] (Überführung des Elektrons aus dem gebundenen in den quasifreien Zustand durch Lichteinwirkung).

Auch die aus den Rechnungen folgenden Größen der Hohlräume (effektiver Radius; in Helium $\approx 15 \text{ \AA}$, in Ammoniak $\approx 3 \text{ \AA}$, in Wasser $\approx 0.5 \text{ \AA}$), in denen die Elektronen eingefangen sind, konnten experimentell bestätigt werden (aus der Beweglichkeit des lokalisierten Elektrons in flüssigem Helium^[42], aus der Dichte verdünnter Metall-Ammoniak-Lösungen^[43] bzw. aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten in Wasser^[44, 45]).

Alle angegebenen Zahlenwerte sind natürlich nur die Mittelwerte einer breiteren Verteilungsfunktion, da thermische Dichteschwankungen die regelmäßige Anordnung der Atome oder Moleküle der Flüssigkeit stören und sich damit fluktuirende Potentiale und fluktuirende Hohlraumformen und -größen ergeben; diese spiegeln sich z. B. in der Breite der Absorptionspektren der solvatisierten Elektronen wider (siehe Abschnitt 5).

3. Elektronenbeweglichkeiten und Diffusionskoeffizienten

Die Beweglichkeit $\mu [\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ der Elektronen wird nach der erzwungenen Ionisation durch ihre Driftgeschwindigkeit v im elektrischen Feld E ($v = \mu E$) oder in Systemen mit zeitlich unveränderlicher Elektronenkonzentration (Metalle, Metall-Lösungen) über die spezifische Leitfähigkeit σ gemessen ($\sigma = \mu c F$; c molare Konzentration des Metalls, F Faraday-Zahl).

Der Diffusionskoeffizient $D [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$ folgt aus der Beweglichkeit über die Einstein-Beziehung

$$D = \mu k T / e \quad (12)$$

(k Boltzmann-Konstante, T Temperatur, e Elektronenladung; bei 300 K hat der Umrechnungsfaktor kT/e den Wert $2.585 \cdot 10^{-2} \text{ V}$). Die in den weiten Grenzen zwischen 10^4 und $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegenden Beweglichkeitswerte (Abb. 6 und 8; vgl. Abb. 1 und 2) haben zur Unterscheidung der quasifreien und der lokalisierten Elektronen geführt. Wir wollen getrennt die Elektronen in polaren Lösungsmitteln betrachten, in denen sie solvatisiert sind, und in unpolaren Flüssigkeiten, in denen außer den Grenzzuständen quasifreier und lokalisierte (aber nicht solvatisierter) Elektronen auch alle Zwischenstufen auftreten können.

3.1. Polare Lösungsmittel (Dielektrizitätskonstante > 4)

In den bisher untersuchten Alkoholen^[46], Ethern^[47] und Aminen^[47] sowie in Wasser^[48] und Ammoniak^[17] ist die Beweglichkeit der solvatisierten Elektronen im Durchschnitt zwei- bis fünfmal größer als die normaler positiver oder negativer Ionen^[49]. Sie steigt in erster Näherung mit abnehmender Viskosität η des Lösungsmittels, jedoch wird die Walden-Regel ($\mu \sim 1/\eta$) beim Übergang von einem Lösungsmittel zu einem

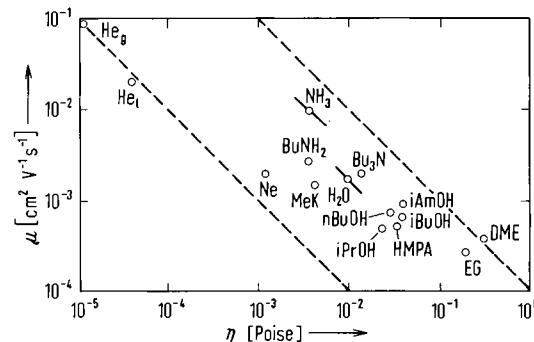


Abb. 6. Zusammenhang zwischen Beweglichkeit μ der lokalisierten Elektronen und Viskosität η des Lösungsmittels [29, 42, 46–48, 52]. Die linke gestrichelte Gerade folgt aus dem Stokesschen Gesetz mit $r = 15 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ (He_2 , He_1 Helium gasförmig bzw. flüssig, Ne Neon, NH_3 Ammoniak, H_2O Wasser, BuNH_2 Butylamin, MeK Methylethylketon, Bu_3N Tributylamin, iPrOH Isopropylalkohol, iAmOH Isoamylalkohol, iBuOH Isobutylalkohol, nBuOH *n*-Butylalkohol, HMPA Hexamethylphosphorimid, EG Ethylenglykol, DME Dimethoxyethan).

anderen nur bedingt befolgt, wie Abbildung 6 zeigt. Unterschiedliche Solvatstruktur infolge unterschiedlicher Struktur der Lösungsmittel oder der Lösungsmittelmoleküle läßt eine strenge Befolgung der Walden-Regel natürlich auch nicht erwarten. Bei Wasser^[50] und Ammoniak^[17] sind jedoch die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit von Elektronen und normalen Ionen einerseits und der Viskosität des Lösungsmittels andererseits bei entgegengesetzten Vorzeichen einander gleich (1.5 bis $2.2 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$), die Viskosität ist also hier ein entscheidender, die Beweglichkeit bestimmender Faktor.

Die gegenüber normalen Ionen erhöhte Beweglichkeit schließt jedoch eine normale Wanderung des Elektrons unter Mitnahme der Solvathülle (also Wanderung des gesamten Hohlraums nach Abb. 7a) aus. Das Elektron kann jedoch aus einem Hohlraum in einen benachbarten Lösungsbereich tunneln oder springen, wo es in einer flachen Potentialmulde

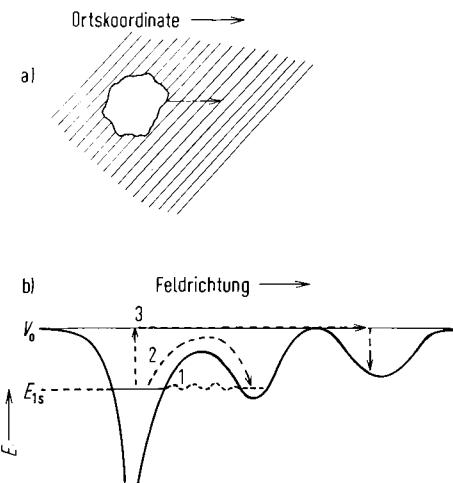


Abb. 7. Zur Veranschaulichung der Beweglichkeit eines lokalisierten Elektrons: a) Der Hohlraum mit dem Elektron wird durch das viskose Lösungsmittel gezogen; b) Tunnelprozeß (1) oder (Nah-)Sprung (2) des Elektrons aus seinem Potentialtopf in eine durch zufällige Orientierung der benachbarten Lösungsmittelmoleküle gebildete Potentialmulde oder (Weit-)Sprung (3) über das Leitfähigkeitsband in eine weiter entfernte Potentialmulde.

– durch zufällige günstige Orientierung der Lösungsmittelmoleküle gebildet – eingefangen und erneut solvatisiert wird^[51] (Abb. 7b).

Der ungefähr umgekehrt proportionale Zusammenhang zwischen Beweglichkeit und Viskosität ist auch bei diesen Prozessen zu erwarten, da die Wahrscheinlichkeit des Sprung- oder Tunnelprozesses von der Bildungswahrscheinlichkeit geeigneter Potentialmulden abhängt, die ihrerseits wie die Viskosität von der Beweglichkeit der Lösungsmittelmoleküle abhängt.

3.2. Unpolare Flüssigkeiten

Da die Messungen entsprechend den Zustandsbereichen der jeweiligen flüssigen Phasen bei weit auseinanderliegenden Temperaturen durchgeführt wurden, ist ein konsistenter Vergleich der Daten nur mit Vorbehalt möglich. Ein Trend ist

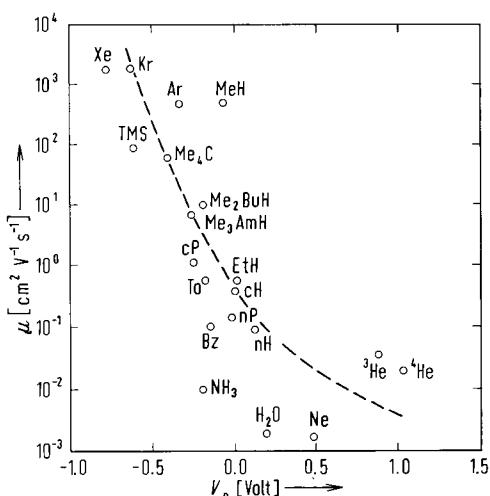


Abb. 8. Elektronenbeweglichkeit μ in Flüssigkeiten verschiedener V_0 -Werte dicht unterhalb der Siedetemperatur oder bei Raumtemperatur (μ -Werte aus [42, 52–55]; V_0 -Werte aus [35, 36]; Edelgase He, Ne, Ar, Kr, Xe; MeH Methan, TMS Tetramethylsilan, Me₄C Neopantan, Me₂BuH 2,2-Dimethylbutan, Me₃AmH 2,2,4-Trimethylpentan, cP Cyclopantan, cH Cyclohexan, EtH Ethan, nP n-Pantan, nH n-Hexan, To Toluol, Bz Benzol, NH Ammoniak, H₂O Wasser).

jedoch aus Abbildung 8 zu entnehmen: Die Beweglichkeiten nehmen mit steigender Energie des Leitfähigkeitsbandes V_0 ab.

Gruppe 1: In flüssigem Helium^[42] und Neon^[52] sind die Elektronen lokalisiert, da das Leitfähigkeitsband wegen der schwachen Polarisierbarkeit des Lösungsmittels bei hoher Energie liegt ($V_0 > E_{1s}$). Entsprechend sind die Elektronenbeweglichkeiten klein ($< 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Sie fügen sich noch grob in den durch die Walden-Regel gegebenen Zusammenhang (Abb. 6) ein.

Gruppe 2: Die Elektronenbeweglichkeiten in flüssigem Methan^[53] und flüssigem Argon, Krypton und Xenon^[54], wieder bei den Tripelpunkten, sind sehr groß ($> 4 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), vergleichbar denen in Halbleitern; sie deuten auf einen quasifreien Zustand der Elektronen hin, wie er in Lösungsmitteln mit tief liegendem Leitfähigkeitsband ($V_0 < E$) zu erwarten ist.

Gruppe 3: Für Elektronen in höheren flüssigen Kohlenwasserstoffen werden Beweglichkeiten angegeben, die zwischen den Extremwerten der lokalisierten und der quasifreien Elektronen liegen. Einige Regelmäßigkeiten lassen sich hier ablesen^[55]. Bei *n*-Alkanen nimmt die Beweglichkeit mit der Kettenlänge ab (Methan, Ethan bis Dodecan $4 \cdot 10^2$ bis $3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Bei isomeren Kohlenwasserstoffen ergibt sich eine Zunahme mit steigendem Verzweigungsgrad (z. B. von 0.09 auf $12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei den C₆-Kohlenwasserstoffen). Kugelförmige Moleküle wie Methan, Neopantan und Tetramethylsilan haben hohe Beweglichkeiten (um 80 bis 400 $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Bei den lokalisierten Elektronen der Gruppe 1, die in einem Lösungsmittelhohlraum eingeschlossen sind, können wir eine normale hydrodynamische Bewegung des Elektrons mit seinem Hohlraum durch die viskose Flüssigkeit annehmen (Abb. 7a). Aus der Beweglichkeit des Elektrons in flüssigem Helium wurde über das Stokessche Gesetz der hohe Wert für den Hohlraumradius abgeschätzt^[42], der zu dem Hohlraummodell des lokalisierten Elektrons geführt hat und der durch die Theorie als der Radius der stabilsten Anordnung bestätigt wurde^[33]. Ein Sprung- oder Tunnelprozeß wird also nicht angenommen.

Auf die nichtlokalisierten Elektronen der Gruppe 2 kann die Theorie der quasifreien Elektronen der Metalle angewendet werden^[56], nach der die als ebene Welle beschriebenen Elektronen in ihrer Bewegung durch Streuprozesse an Molekülen der flüssigen Phase behindert werden. Die mittlere freie Weglänge nimmt infolge der thermischen Bewegung der Streuzentren entsprechend der Theorie mit steigender Temperatur ab, so daß sich eine negative Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ergibt (negative Aktivierungsenergie, z. B. bei Methan^[53]).

Bei Gruppe 3 mit mittelgroßen Elektronenbeweglichkeiten dürfte der quasifreie Zustand energetisch relativ dicht über dem lokalisierten Zustand liegen (V_0 wenig größer als E_{1s}), so daß die Elektronen wie in Halbleitern durch thermische Aktivierung in den freien Zustand mit hoher Beweglichkeit übergehen, aus dem heraus ein Sprung in eine entfernte Potentialmulde möglich ist (Abb. 7b). Die experimentell gefundene Beweglichkeit ist dann angenähert durch das Produkt aus Beweglichkeit und relativer Gleichgewichtskonzentration der Elektronen im freien Zustand gegeben^[57]. Auch hier ist, wie bei den Sprüngen in benachbarte Potentialmulden, eine Temperaturabhängigkeit nach Arrhenius zu erwarten, da das

Gleichgewicht zwischen beiden Zuständen entsprechend temperaturabhängig ist.

Neue Experimente^[58] an Helium belegen ein solches Gleichgewicht nach Gl. (4), womit die extreme Zunahme der Elektronenbeweglichkeit bei schwach abnehmender Heliumdichte (Abb. 1) durch die Gleichgewichtsverschiebung in Richtung auf den delokalisierten Zustand zu deuten ist.

4. Nichtmetall-Metall-Übergang

Der Übergang vom nichtmetallischen zum metallischen Zustand durch Überführung der Elektronen aus dem lokalisierten Zustand mit niedriger Beweglichkeit in den quasifreien Zustand mit hoher Beweglichkeit gibt sich durch eine überproportionale Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Systems bei Erhöhung der Metallkonzentration zu erkennen. Beispiele hierfür sind die Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak^[12, 17, 30] sowie überkritisches Quecksilber^[31, 59]. Der Beweglichkeitsanstieg der Elektronen über mehrere Zehnerpotenzen in einem engen Konzentrationsbereich dieser Systeme (Abb. 2) ist charakteristisch für den Übergang. Der metallische Zustand mit spezifischen Leitfähigkeiten $> 10^2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich aber erst, wenn die quasifreien Elektronen hoher Beweglichkeit in großen Konzentrationen ($> 10^{21} \text{ cm}^{-3} \approx 1 \text{ mol l}^{-1}$) vorliegen, die in metallischen Systemen durch spontane Ionisation der Metallatome leicht erreicht werden. In den vorher besprochenen nichtmetallischen Lösungssystemen muß die zur Elektronenbildung führende Ionisation durch Energiedurchstrahlung erzwungen werden; dabei werden Elektronendichten von maximal 10^{16} cm^{-3} erreicht, so daß selbst in Xenon mit höchster Elektronenbeweglichkeit eine maximale Leitfähigkeit von nur $2 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ kurzzeitig erzielt werden kann.

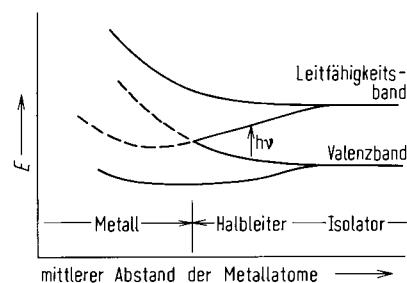


Abb. 9. Zur Veranschaulichung des Nichtmetall-Metall-Übergangs durch das Bändermodell (siehe Text).

Eine qualitative Deutung der Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit für Natrium-Ammoniak-Lösungen und für überkritisches Quecksilber ist leicht möglich^[60]. Im vereinfachten Bändermodell können wir die Energiezustände der Elektronen in Abhängigkeit von ihrem Abstand (Abb. 9) wiedergeben. Bei hohen Teilchenabständen sind die Elektronen in der Ammoniaksolvathülle bzw. in den Quecksilberatomen lokalisiert; sie befinden sich in den diskreten Energieniveaus des Valenzbandes (gebundener Zustand), das durch eine große Energiedifferenz vom Leitfähigkeitsband (quasifreier Zustand) getrennt ist. Bei Annäherung der Teilchen ergibt sich infolge Wechselwirkung der Elektronen miteinander, die durch Überlappung der Elektroneneigenfunktion beschrieben werden kann, eine Aufweitung der Bänder, die schließlich überlappen. Bei großen Teilchenabständen, also großer Energiedifferenz

zwischen Valenz- und Leitfähigkeitsband, verhält sich das System wie ein Isolator (Quecksilber) oder Elektrolyt (Metall-Ammoniak-Lösung). Elektronen können nicht aus dem Valenzband in das Leitfähigkeitsband gehoben werden. Abstandsverminderung erniedrigt die Energiedifferenz zwischen den beiden Bändern, Elektronen können thermisch in das Leitfähigkeitsband gehoben werden: Wir erhalten das Charakteristikum eines Halbleiters, dessen Leitfähigkeit mit der Temperatur steigt. Auch optische Überführung in das Leitfähigkeitsband ist möglich. Bei Bandüberlappung schließlich können die Elektronen ohne thermische Anregung in das Leitfähigkeitsband überreten; es ergibt sich metallische Leitfähigkeit. Bei fluiden Systemen wird der Übergang Nichtmetall-Metall durch die thermisch bedingten Dichteschwankungen jedoch verschmiert.

Verfeinerte Modelle^[18, 61] ermöglichen eine detailliertere, wenn auch noch nicht exakte Beschreibung des Übergangs. Eine nahezu quantitative Beschreibung des Verhaltens von Metall-Ammoniak-Lösungen gelang mit dem Percolation-Modell^[62], nach dem die Lösungen mittlerer Konzentration mikroskopisch inhomogen sind und sich aus zwei Arten von Bereichen (metallisch leitende, konzentrierte Lösung und elektrolytisch leitende, verdünnte Lösung) von jeweils konstanter Konzentration zusammensetzen. Der Nichtmetall-Metall-Übergang mit steigender Metallkonzentration würde sich durch steigende Volumenanteile der metallischen Phase ergeben, die schließlich zu metallischen Fäden quer durch die Lösung zusammentreffen (Abb. 10 von rechts nach links).

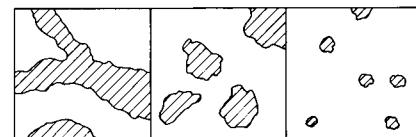


Abb. 10. Zur Veranschaulichung des Nichtmetall-Metall-Übergangs nach der Percolation-Theorie. Die Bereiche der Lösung mit hoher Metallkonzentrationen sind schraffiert (siehe Text).

Das Konzept wird durch die Öffnung der Mischungslücke der Metall-Ammoniak-Lösungen bei tiefen Temperaturen gestützt^[63]; im makroskopischen Gleichgewicht liegen tatsächlich eine verdünnte und eine konzentrierte Lösung nebeneinander vor. Ob sich das Percolation-Modell allgemein auf den Nichtmetall-Metall-Übergang anwenden läßt, ist zweifelhaft.

Beiden Modellen des Überganges (vgl. Abb. 9 und 10) liegt die Vorstellung zugrunde, daß – ähnlich wie für Helium gezeigt^[58] – die Elektronen in zwei Zuständen existieren können, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden. Im Falle der Metall-Ammoniak-Lösungen könnte man ein chemisches Gleichgewicht



zwischen solvatisierten Elektronen (e_s^-) mit i Ammoniakmolekülen in der Solvathülle und freien Elektronen (e_f^-) mit i freigesetzten Ammoniakmolekülen formulieren^[64]. Zusatz von Elektrolyten, z. B. Natriumiodid, die infolge Solvatation die Konzentration des freien Ammoniaks herabsetzen, sollte das Gleichgewicht (13) nach rechts, d. h. zu Gunsten des metallischen Zustandes, verschieben. Diese Verschiebung kann tatsächlich aus dem Einfluß von Elektrolyten auf die Mischungslücke geschlossen werden.

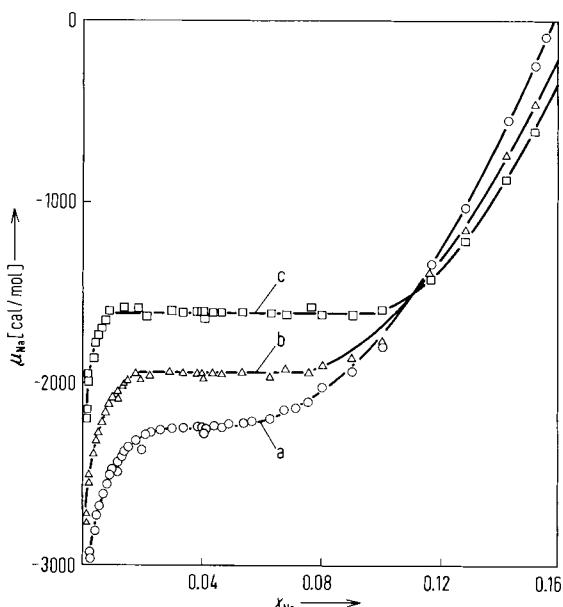


Abb. 11. Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials μ von in Ammoniak gelöstem Natrium, abgeleitet aus Dampfdruck-^[65] sowie EMK-Messungen ^[66] ($\mu_{\text{Na}, \text{fest}} = 0$; a –35°C, b –55°C, c –75°C; bei –35°C Löslichkeitsgrenze 254 g Na/kg NH₃ ≈ Natriummolenbruch $x_{\text{Na}} = 0.158$).

Die Thermodynamik des Nichtmetall-Metall-Überganges der Metall-Ammoniak-Lösungen kann aus Ammoniakdampfdruck-Messungen^[65] oder aus EMK-Messungen mit geeigneten elektrochemischen Zellen^[66] abgeleitet werden. In Abbildung 11 ist die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials des gelösten Natriums (relativ zu reinem festen Natrium: $\mu_{\text{Na}, \text{f}} = 0$) mit der Temperatur als Parameter aufgetragen. Deutlich sichtbar sind die Abweichungen vom idealen Verhalten im Bereich des Nichtmetall-Metall-Übergangs mit dem Plateau, das die Mischungslücke anzeigen. Dieses Plateau ist selbst bei Temperaturen oberhalb der Mischungslücke ($T > -41^\circ\text{C}$) noch angedeutet; es spiegelt die nach dem Percolation-Konzept erwarteten Inhomogenitäten der Lösungen wider. Die Auswertung der Daten zeigt, daß der Nichtmetall-Metall-Übergang mit einer Abnahme der Enthalpie und der Entropie des Systems verknüpft ist, und daß die Mischungslücke eine Konsequenz der Änderungen dieser thermodynamischen Funktion ist^[18].

5. Lichtabsorptionsspektren

Ein freies oder quasifreies Elektron kann durch einen normalen Lichtabsorptionsvorgang seinen Bewegungszustand oder seine Energie nicht ändern. Folglich können quasifreie Elektronen, wie sie in den schwereren Edelgasen und in vielen Kohlenwasserstoffen vorliegen, Licht nicht absorbieren. Ein gebundenes, lokalisiertes Elektron kann jedoch durch Aufnahme eines Lichtquants in einen höheren Energiezustand gehoben werden; starke Lichtabsorption ist möglich. (Die Lichtabsorption wird auf einen $1s \rightarrow 2p$ -Übergang des gebundenen Elektrons zurückgeführt, vgl. Abb. 4, für den die Theorie eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit vorhersagt^[33].)

Über die Absorptionsspektren der lokalisierten, besonders aber der solvatisierten Elektronen liegt umfangreiches experi-

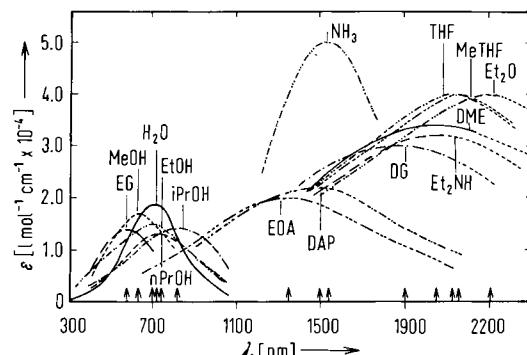


Abb. 12. Absorptionsspektren solvatisierter Elektronen in polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur (nach [67]) (H₂O Wasser, MeOH Methylalkohol, EtOH Ethylalkohol, iPrOH Isopropylalkohol, nPrOH *n*-Propylalkohol, EG Ethylenglykol, NH₃ Ammoniak (–33°C), EDA Ethylenediamin, DAP 1,3-Diaminopropan, Et₂NH Diethylamin, DG Diglyme, DME Dimethoxyethan, Et₂O Diethylether, THF Tetrahydrofuran, MeTHF Methyltetrahydrofuran).

mentelles Material vor. In Abbildung 12 sind Absorptionsspektren solvatisierter Elektronen in polaren Flüssigkeiten zusammengefaßt^[67]; alle Spektren zeichnen sich durch eine breite, strukturlose Bande aus. Aus Abbildung 12 können die Wellenlänge maximaler Lichtabsorption (λ_{max}), die Halbwertsbreite (ΔE) der Spektren und der dekadische Absorptionskoeffizient (ϵ) abgelesen werden. Zwischen λ_{max} und der Art der solvatisierenden Gruppen des Lösungsmittels besteht ein Zusammenhang: In Hydroxygruppen-haltigen Lösungsmitteln (Wasser^[68], normalen Alkoholen von Methanol bis Undecanol^[69]) liegt das Absorptionsmaximum um 700 nm (in verzweigten Alkoholen ist λ_{max} größer als in den entsprechenden *n*-Alkoholen^[69]), in Aminogruppen-haltigen (Ammoniak^[70, 71], Amine^[72]) zwischen 1200 und 1600 nm und in den Ethern^[72] schließlich zwischen 1900 und 2300 nm.

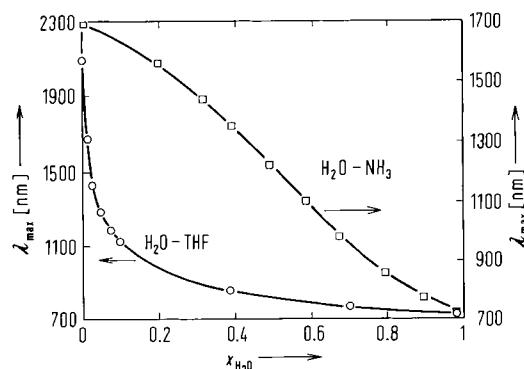


Abb. 13. Abhängigkeit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums in Wasser-Ammoniak-^[73] und in Wasser-Tetrahydrofuran-Mischungen^[72] vom Wassergehalt.

In Lösungsmittelgemischen liegen die Maxima der Spektren zwischen denen der reinen Komponenten (Abb. 13). In Wasser-Ammoniak-Mischungen verändert sich die Wellenlänge maximaler Lichtabsorption nahezu linear mit der Zusammensetzung^[73], was auf eine etwa gleiche Verteilung der beiden Molekülsorten in der Solvathülle und in der Lösung hindeutet. In Mischungen aus Komponenten, die sich stark in der Polarität unterscheiden, wird die stärker polare bevorzugt in die Solvathülle eingebaut; dies folgt z. B. daraus, daß bereits 3% Wasser in Tetrahydrofuran (THF) ausreichen, um das Absorptionsmaximum vom THF ausgehend bis zum Mittelwert zwischen den Maxima der beiden Lösungsmittel zu verschieben.

ben^[72]. Ähnliche Effekte werden in Alkohol-Kohlenwasserstoff-Mischungen beobachtet^[74].

Alle Versuche, einen einfachen Zusammenhang zwischen λ_{\max} und typischen makroskopischen Eigenschaften der Lösungsmittel (Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex, Oberflächenspannung, Polarisierbarkeit der Moleküle usw.) abzuleiten, blieben erfolglos. Da jedoch die Größe der von den Elektronen geschaffenen Hohlräume in entscheidender Weise die Energieniveaus der gelösten Elektronen bestimmt^[33] [vgl. Gl. (9)], könnte die unterschiedliche Lage der Absorptionsmaxima auf unterschiedliche Hohlraumgrößen rückschließen lassen. Eine entsprechende Auswertung^[67] aufgrund einer stark vereinfachten Theorie führt zu Hohlraumradien R in den Hydroxygruppen-haltigen Lösungsmitteln von 0.9 bis 1.5 Å, in den Aminogruppen-haltigen von 2.5 bis 3 Å und in den Ethern von 3.1 bis 4 Å.

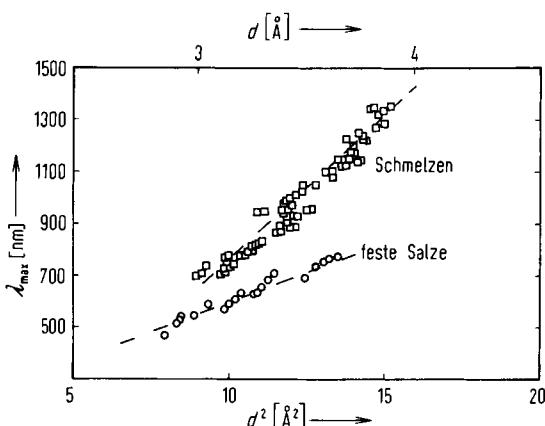


Abb. 14. Quadratischer Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter d als Maß für den Durchmesser der Anionenfehlstelle, in der die Überschußelektronen eingefangen sind, und der Wellenlänge λ_{\max} ihrer maximalen Lichtabsorption in festen [75] (20–400°C) und geschmolzenen [25] (500–1000°C) Alkalimetallhalogeniden und Mischungen dieser Salze.

Einen Zusammenhang zwischen λ_{\max} und geometrischen Faktoren ergaben die Untersuchungen an Alkalimetallhalogeniden sowohl in der festen^[75] als auch in der flüssigen^[25] Phase (Abb. 14), bei denen in guter Näherung der vom Hohlraummodell (siehe Abschnitt 2.2) geforderte quadratische Zusammenhang zwischen λ_{\max} und R besteht. Verschiebungen der Absorptionsmaxima durch Temperaturerhöhung zu längeren^[68, 71] und durch Druckerhöhung zu kürzeren Wellenlängen^[44, 71, 76] lassen sich daher nach diesem Modell auf die thermische Ausdehnung bzw. die Kompression des Hohlraums zurückführen.

Die große Halbwertsbreite der Spektren kann mit dem Modell ebenfalls gedeutet werden. In der ungeordneten fluiden Phase mit thermischer Bewegung der Moleküle ist die Bildung von Hohlräumen einheitlicher Größe nicht zu erwarten, vielmehr dürfte sich eine zeitlich konstante, nach beiden Seiten abfallende Verteilung der Hohlraumgrößen um einen Mittelwert einstellen, wobei ein eingefangenes Elektron bei jeweils nur einer bestimmten, durch den Hohlraumradius gegebenen Wellenlänge absorbiert. Die Form der Absorptionsspektren ist damit indirekt ein Maß für die Verteilungsfunktion der Hohlraumgrößen^[77]. Diese Vorstellung wird besonders dadurch gestützt, daß die Exzesselektronenspektren in geschmolzenen Alkalimetallhalogeniden^[25] drei- bis viermal breiter als in festen Kristallen sind^[75], in denen die Überschußelektronen auf in ihrer Größe wohldefinierten Gitterplätzen eingefangen sind (F-Zentren).

Daß sich die Verteilungsfunktion bei einer Störung sehr schnell wieder einstellt, folgt aus Laserexperimenten im Pikosekundenbereich an verdünnten Natrium-Ammoniak-Lösungen^[27, 78]. Während eines sehr intensiven Laserblitzes mit einer Wellenlänge im Bereich des Absorptionsspektrums wird die Absorption bei allen Wellenlängen vermindert. Eine selektive Ausbleichung bei vorgegebener Wellenlänge gibt es hier also nicht. Unmittelbar nach dem Laserblitz ist die ursprüngliche Absorptionshöhe bei allen Wellenlängen wieder hergestellt. Diese Messungen beweisen nicht nur, daß sich die Hohlraumgrößenverteilung innerhalb weniger Pikosekunden einstellt (wie es molekularen Umorientierungen in der flüssigen Phase entspricht), sondern daß auch der angeregte Zustand im gleichen Zeitraum wieder in den Grundzustand übergeht^[79, 80].

In glasartig gefrorenen Lösungsmitteln, z. B. Tetrahydrofuran, in denen die Reorientierungsgeschwindigkeit der Moleküle stark erniedrigt ist, konnte jedoch eine bleibende selektive Ausbleichung beobachtet werden^[81]. Das bestätigt die Vorstellung, daß hier die Elektronen in Zuständen verschiedener Energie oder in Hohlräumen verschiedener Größe eingefangen sind und aus diesen selektiv angeregt werden können und daß sich eine Störung der Verteilungsfunktion nicht wieder ausgleicht.

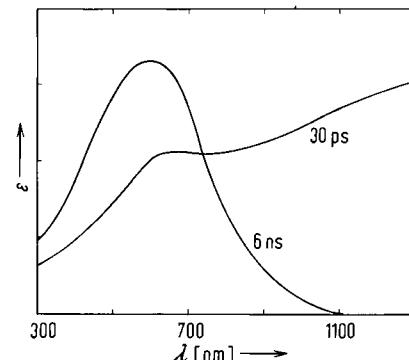


Abb. 15. Absorptionsspektren der Überschußelektronen in Propanol bei -12°C, 30 ps und 6 ns nach ihrer Erzeugung [82]. (Absorptionskoeffizient in willkürlichen Einheiten.)

Weitere Untersuchungen im Pikosekundenbereich geben Aufschlüsse über den zeitlichen Ablauf der Solvatation^[26, 82]. Abbildung 15 zeigt das Spektrum der Elektronen in Propanol bei -12°C, etwa 30 ps und 6 ns nach ihrer Erzeugung durch einen Radiolysepuls. Das Spektrum ist offensichtlich zeitabhängig: Das Elektron entsteht zunächst in einem Zustand mit einem Absorptionsmaximum oberhalb 1300 nm, geht aber nach kurzer Zeit in den Zustand mit dem Absorptionsmaximum bei 600 nm über (vgl. Abb. 12). Wir können diese Zeitabhängigkeit der Spektren deuten durch die Annahme, daß das Elektron zunächst in Lösungsmittelbereichen eingefangen wird, in denen durch zufällige Orientierung der Moleküle eine flache Potentialmulde vorliegt. Diese wird dann durch Umordnung der Moleküle unter dem Einfluß des Feldes des Elektrons vertieft, bis die zeitlich stabile Solvathülle (Hohlraum) aufgebaut ist. Die Relaxationszeit der Umwandlung vom schwach gebundenen bis zum solvatisierten Zustand, die in der Reihe Methanol, Ethanol, usw. bis Decanol von 11 auf 50 ps zunimmt^[83], ist in Einklang mit den durch dielektrische Messungen bestimmten Relaxationszeiten für die Umorientierung der Moleküle in diesen Flüssigkeiten.

Die Existenz des solvatisierten Zustandes der Elektronen ist nicht an eine kondensierte Phase gebunden. Auch in dampfförmigem Ammoniak und Wasser konnten die Absorptionsspektren der solvatisierten Elektronen aufgenommen werden; sie unterscheiden sich kaum von denen in kondensierter Phase. Die Solvatation der Elektronen setzt jedoch – wie in der Einleitung erwähnt – eine Mindestdichte der Dampfphase voraus. Optische Untersuchungen in überkritischem Ammoniak^[84] und Wasser^[85], in denen die Dichte beliebig variiert werden kann, zeigen die Existenzgrenze: Sie liegt in überkritischem Ammoniakdampf knapp unterhalb 0.1 g cm^{-3} , in überkritischem Wasserdampf um 0.01 g cm^{-3} . Bei kleineren Dichten reichen die Solvationskräfte nicht mehr aus; das Elektron kann nicht mehr lokalisiert werden und bleibt in einem quasifreien Zustand, ähnlich wie es aus Abbildung 1 für Heliumgas bei Dichteverminderung erfolgt.

Über die Absorptionsspektren einfacher Kohlenwasserstoffe, die lokalisierte Elektronen enthalten, ist nur wenig bekannt. Ihr Absorptionsmaximum liegt nach Messungen an Hexan, Cyclohexan, Methylcyclohexan sowie Isopentan^[86] etwas weiter im IR als das Absorptionsmaximum von Elektronen in Ethern. – Die Theorie lässt für die lokalisierten Elektronen in Helium eine Lichtabsorption im gleichen Bereich erwarten^[87] (vgl. Abb. 4).

6. Reaktionsgeschwindigkeiten

Am gründlichsten sind die Reaktionen gelöster Elektronen in wässrigen Systemen untersucht worden; in einem Tabellenwerk^[88] sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von nahezu 700 Substratmolekülen angegeben. Da jedoch nur für 16 dieser Reaktionen die Aktivierungsenergie bestimmt wurde, ist eine Auswertung der zwischen 10^7 und $10^{11} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ liegenden Geschwindigkeitskonstanten kaum möglich. Langsamere Reaktionen lassen sich in Wasser nicht untersuchen, weil die Lebensdauer der Elektronen durch ihre Reaktion mit den Wassermolekülen [Gl. (14)] auf 10^{-3} s begrenzt ist. Dieser Reaktion ist noch eine pseudo-bimolekulare Reaktion [Gl. (15)] überlagert, die bei höherer Elektronen-



Konzentration sehr schnell abläuft ($k = 5 \cdot 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$). In reinem Ammoniak, in dem die Gl. (14) analoge Reaktion



um viele Größenordnungen langsamer ist, lassen sich auch entsprechend langsame Reaktionen mit anderen Substraten verfolgen [die Gl. (15) analoge Reaktion ist in Ammoniak nicht beobachtet worden]. In unpolaren Lösungsmitteln haben sich Reaktionen mit noch größeren Geschwindigkeitskonstanten als in Wasser nachweisen lassen. Damit überstreichen die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Elektronen in verschiedenen Lösungsmitteln den Bereich von $k < 1$ bis $10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Die Konstanten k beschreiben jedoch nur pauschal die Geschwindigkeit, mit der die Elektronen z. B. durch die Anlagerungsreaktion



(A Elektronenacceptormolekül) aus der Lösung verschwinden, ohne mögliche komplexe Mechanismen zu berücksichtigen.

Die bisher vorliegenden Befunde zeigen, daß die Reaktionen vom Lösungsmittel stark abhängen:

1. über seine Viskosität oder seine anderen Eigenschaften, die die Beweglichkeit oder die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen beeinflussen
2. über seinen Einfluß auf die Eigenschaften oder die Reaktivität der Elektronen und der Substrate
3. über seine Dielektrizitätskonstante, die bei Reaktionen mit Ionen die Coulomb-Wechselwirkung verändert
4. über seine Teilnahme an Folgereaktionen.

Im folgenden werden diese vier Punkte an Beispielen besprochen, wobei die recht spärlichen kinetischen Befunde in nicht-wässrigen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen mit herangezogen werden.

6.1. Diffusionskontrollierte Reaktionen

Wenn die eigentliche Reaktion, also die chemische Umwandlung der beiden Reaktionspartner, schneller abläuft als die Diffusionsprozesse, in denen die Partner zusammengeführt oder wieder getrennt werden, dann sprechen wir von diffusionskontrollierten Reaktionen^[89]. Bei diesen ist die bimolekulare Geschwindigkeitskonstante k_d durch die Summe der Diffusionskoeffizienten D der beiden Reaktanden und durch den Stoßabstand σ gegeben, in welchem die Reaktion erfolgen kann:

$$k_d = 4\pi N_L D \sigma / 1000 [\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}] \quad (18)$$

(N_L Loschmidt-Zahl). Der Diffusionskoeffizient der Substratmoleküle kann gegenüber dem der relativ schnell wandernden Elektronen vernachlässigt werden. Der Diffusionskoeffizient der Elektronen folgt über Gl. (12) aus ihrer Beweglichkeit.

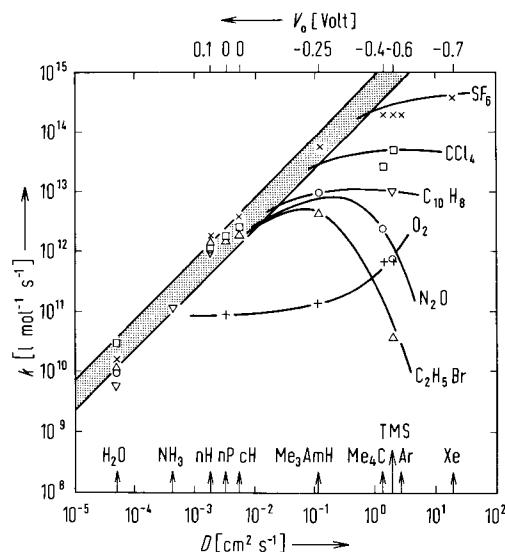


Abb. 16. Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten k einiger Reaktionen von Überschußelektronen und ihren Diffusionskoeffizienten D in mehreren Lösungsmitteln. Die Reaktanden sind rechts, die Lösungsmittel unten aufgeführt. Der schraffierte Bereich gilt für diffusionskontrollierte Reaktionen nach Gl. (18) mit dem Stoßabstand $\sigma = 3 \cdot 10^{-8}$ bis $1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ (Daten aus [88, 90, 91]); am oberen Rand sind die V_0 -Werte der Lösungsmittel angegeben (H_2O Wasser, NH_3 Ammoniak, nH *n*-Hexan, nP *n*-Pentan, cH Cyclohexan, Me_3AmH 2,2,4-Trimethylpentan, Me_4C Neopentan, TMS Tetramethylsilan, Ar Argon, Xe Xenon; C_{10}H_8 Naphthalin).

In Abbildung 16 ist der mit Gl. (18) berechnete Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante diffusionskontrollierter Reaktionen der Elektronen und ihren Diffusionskoefzienten für Stoßabstände zwischen $3 \cdot 10^{-8}$ und $1 \cdot 10^{-7}$ cm schraffiert eingezeichnet. Außerdem enthält Abbildung 16 die experimentellen Daten einiger ausgewählter Reaktionen in mehreren Lösungsmitteln^[88, 90, 91]. Die Reaktionen, deren Geschwindigkeitskonstanten im schraffierten Bereich liegen, sind ohne Zweifel diffusionskontrolliert; bei diesen Reaktionen sind die individuellen Eigenschaften des Lösungsmittels, des Reaktionspartners und der Elektronen (solvatisiert bis quasifrei) ohne Einfluß auf die Reaktivität.

6.2. Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktivität

Bei allen Reaktionen in Abbildung 16 ergeben sich jedoch in Flüssigkeiten mit hoher Beweglichkeit der Elektronen (vgl. Abb. 8) Abweichungen von Gl. (18); die Geschwindigkeitskonstanten nehmen ab. Wir kommen also hier in den Bereich, in dem nicht mehr die Diffusionsprozesse, sondern die anderen Reaktionschritte geschwindigkeitsbestimmend sind.

Eine Abschätzung mag die Grenzen etwas präzisieren. Die Reaktion findet bei Annäherung der Teilchen auf den Stoßabstand σ statt, der nach den Diffusionsgesetzen in der Zeit

$$\tau_D = \sigma^2 / 2D \quad (19)$$

durchwandert wird. Bei den diffusionskontrollierten Reaktionen muß die Zeit τ_R , in der die eigentliche Reaktion abläuft, kleiner sein als τ_D , die Reaktion muß also, wenn z.B. $\sigma = 5 \cdot 10^{-8}$ cm und $D = 1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ sind, in weniger als 10^{-15} s abgelaufen sein.

Es ist leicht ersichtlich, daß Umorientierungen, um das Substratmolekül in eine reaktive Konfiguration zu bringen, in solch kurzer Zeit nicht möglich sind. Nur durch einen Tunnelprozeß sind derartig schnelle Vorgänge zu erklären, und es gibt hinreichende Argumente dafür, daß die Überschußelektronen über Tunnelprozesse reagieren^[71]. Damit erhebt sich die Frage, warum nicht alle Reaktionen so schnell sind, wie es die Diffusionsvorgänge erlauben, und warum manche Reaktionen bis zu 10^{15} mal langsamer sein können.

Zur Erklärung der unterschiedlichen Reaktivität der Elektronen gegenüber einem Substrat in verschiedenen Lösungsmitteln oder gegenüber verschiedenen Substraten in einem Lösungsmittel wollen wir die vereinfachte Theorie des Ladungsübergangs, z. B. Elektrode/Elektrolyt bei normalen Redoxreaktionen, heranziehen, der als Tunnelprozeß formuliert wird^[92]. Bei den Reaktionen der Elektronen bedeutet dies, daß das Elektron aus der Lösung in ein unbesetztes Orbital des Acceptor-moleküls hineintunnelt^[93, 94]. Da der Tunnelprozeß schnell verläuft, können sich die molekularen oder atomaren Konfigurationen im System während des Elektronenüberganges nicht ändern, ähnlich wie bei Elektronenanregung eines Moleküls, dessen geometrischer Zustand zunächst auch unverändert bleibt (vertikaler Übergang entsprechend dem Frank-Condon-Prinzip). Das negative Molekülion entsteht also nicht in seinem stabilsten Zustand, sondern in der Gleichgewichtskonfiguration des neutralen Moleküls, aus der es unter Energieabgabe in die Gleichgewichtskonfiguration des Ions übergeht. Auch der Lösungsbereich, in dem das Überschußelektron eingefangen war, orientiert sich unter Abgabe der Energie E_m [Gl. (10)] in seinen Normalzustand um. Da der Tunnelpro-

zeß nur zwischen Zuständen gleicher Energie erfolgen kann (vereinfacht als Resonanz deutbar), wird also die Reaktionsenergie ΔH erst nach dem Elektronenübergang frei.

Der Übergang kann natürlich nur stattfinden, wenn das Acceptor-molekül ein freies Orbital in dem Energienbereich zur Verfügung hat, in dem sich das zu übertragende Überschußelektron befindet. Aus der Theorie des Tunnelprozesses folgt recht anschaulich, daß die Übergangswahrscheinlichkeit bei vorgegebener Energie E multiplikativ gegeben ist durch einen von Höhe und Breite des Potentialwalls abhängigen Tunnelwahrscheinlichkeitsfaktor $v(E)$ und die beiden Faktoren $D_b^b(E)$ und $D_u^A(E)$, die die Dichte der besetzten Zustände des gelösten Elektrons bzw. die Dichte der unbesetzten Zustände des Acceptor-moleküls A bei der Energie E beschreiben. Um die Übergänge bei allen nur möglichen Energien zu erhalten, ist das Integral über den gesamten Energienbereich zu bilden. Abgesehen von konstanten Faktoren folgt^[93]

$$k \sim \int_{-\infty}^{\infty} v(E) D_b^b(E) D_u^A(E) dE \quad (20)$$

In Abbildung 17 sind zur Veranschaulichung schematisch die Energiezustandsdichten der delokalisierten Elektronen (durch die relativ scharfen V_0 -Werte beschrieben) in n-Hexan (a), 2,2,4-Trimethylpentan (b) und Tetramethylsilan (c) sowie die Dichten der freien Energiezustände einiger Acceptor-moleküle 1 bis 3 eingezeichnet, die sich aus den Elektronenaffinitäten und Lösungsenergien der Moleküle abschätzen lassen und die zumindest in den Kohlenwasserstoffen kleiner Dielektrizitätskonstante lösungsmittelunabhängig sind.

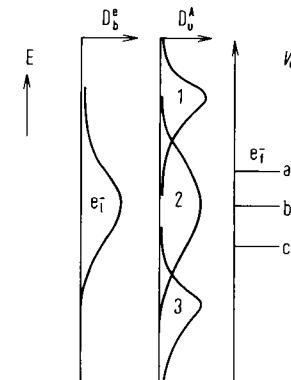


Abb. 17. Schematische Darstellung [93, 94] der Dichtefunktionen der besetzten Zustände $D_b^b(E)$ eines lokalisierten Elektrons e^-_b (links), freier Elektronen e^- (V_0 -Werte für Lösungen in a Cyclohexan, b 2,2,4-Trimethylpentan und c Tetramethylsilan; rechts) und der unbesetzten Zustände $D_u^A(E)$ von drei Arten von Acceptor-molekülen (1 Ethylbromid und Distickstoffoxid, 2 Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelhexafluorid, 3 Sauerstoff).

Schwefelhexafluorid und Tetrachlorkohlenstoff (Fall 2 in Abb. 17) haben breite Maxima der $D_u^A(E)$ -Funktion im Bereich der V_0 -Werte aller Kohlenwasserstoffe. Hier ergeben sich so hohe Reaktivitäten, daß die Grenzen diffusionskontrollierter Reaktionen erreicht werden. Die $D_u^A(E)$ -Funktionen von Ethylbromid und Distickstoffoxid (Fall 1) sind schmäler und zu höherer Energie verschoben; es folgt eine Abnahme der Geschwindigkeit mit abnehmendem V_0 -Wert (vgl. obere Skala in Abb. 16). Bei Sauerstoff (Fall 3) mit tiefliegender Verteilungsfunktion nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit abnehmendem V_0 zu.

Mit abnehmender Temperatur werden die $D_u^A(E)$ -Kurven nach unten^[93], die V_0 -Werte der meisten Kohlenwasserstoffe

nach oben verschoben^[35]. In den Fällen langsamer Reaktion, in denen das D_u^A -Maximum oberhalb des V_0 -Wertes liegt, ergibt sich folglich bei Temperaturniedrigung eine bessere Überlappung der Energiezustände und damit eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit (negative Aktivierungsenergie), wie sie für Distickstoffoxid und Ethylbromid in Tetramethylsilan gefunden wird^[90]. Aber auch andere Effekte können eine Rolle bei der Temperaturabhängigkeit spielen, z. B. Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen lokalisierten und freien Elektronen nach Gl. (4) mit abnehmender Temperatur zugunsten lokalisierter Zustände, aus denen wegen kleinerer Energie und breiterer Energiedichte Reaktionen möglich sind, die wegen mangelhafter Überlappung aus dem freien Zustand nicht erfolgen können.

Bei Reaktionen solvatisierter Elektronen sind die Unterscheidungen weniger scharf, weil ihre Dichtefunktionen erheblich breiter sind (links in Abb. 17) und sich damit auch bei Molekülen 1 oder 3 mit tiefer oder höher liegenden Dichtefunktionen noch Überlappungen ergeben. Da außerdem die Grenze diffusionskontrollierter Reaktionen der solvatisierten Elektronen ohnehin erheblich niedriger liegt, kommen unterschiedliche Tunnelwahrscheinlichkeiten oder Reaktivität gegenüber Substratmolekülen wie Sauerstoff, Ethylbromid oder Schwefelhexafluorid nicht mehr zum Tragen. Bei nicht oder nur langsam mit solvatisierten Elektronen reagierenden Substraten (Stickstoff oder Methan bzw. Benzol) können wir aber wohl meist voraussetzen, daß die freien Orbitale (wie bei Molekül 1 in Abb. 17) zu hoch liegen.

Ohne in Details zu gehen, sei noch eine Besonderheit der Reaktion von Elektronen in polaren Lösungsmitteln erwähnt. Die Elektronen entstehen bei erzwungener Ionisation zunächst in einem energetisch höheren, schwächer gebundenen oder sogar quasifreien Zustand, aus dem sie innerhalb weniger ps in den solvatisierten Zustand übergehen (vgl. Abb. 15). Entsprechend der höheren Energie reagieren die quasifreien Elektronen mit Partnern, deren Verteilungsfunktion höher liegt, schneller (Aceton), und mit solchen, deren Verteilungsfunktion niedriger liegt (H^+ -Ionen), langsamer als solvatisierte Elektronen. Damit kann das unterschiedliche Verhalten z. B. von Aceton und Protonen^[95] auf die strahlenchemische Ausbeute solvatisierter, also optisch nachweisbarer Elektronen hinreichend erklärt werden^[93].

Die in so weiten Grenzen variierenden Geschwindigkeitskonstanten der Überschuselektronen in fluiden Phasen lassen sich also einerseits durch die um wenigstens fünf Zehnerpotenzen variierenden Elektronenbeweglichkeiten, andererseits durch die von Lösungsmittel zu Lösungsmittel und von Substrat zu Substrat verschiedenen Tunnelwahrscheinlichkeiten des Elektrons deuten, die von der Überlappung der Energieabstände abhängen.

Die Kinetik der Elektronenreaktionen kann natürlich auch über die Theorie des Übergangszustandes interpretiert werden, nach der die Geschwindigkeitskonstante der bimolekularen Reaktionen von der Aktivierungsentropie ΔS^+ und von der Aktivierungsenthalpie ΔH^+ ($\approx E_a$ Aktivierungsenergie) abhängt^[89]:

$$k = \frac{RT}{N_L \cdot h} e^{\Delta S^+ / R} \cdot e^{-\Delta H^+ / RT} \quad (21)$$

(R Gaskonstante, h Planck-Konstante).

Da von einigen Ausnahmen abgesehen die Aktivierungsenergien der bisher untersuchten Reaktionen von Elektronen im Bereich von 2 bis 5 kcal mol⁻¹ liegen^[88], muß für die um viele Zehnerpotenzen variierende Geschwindigkeitskonstante die Aktivierungsentropie verantwortlich sein^[71, 73], also die Differenz der Entropien des aktivierte Komplexes und der Ausgangsstoffe: $\Delta S^+ = S^+ - S_e - S_A$. Bei hohen Reaktionsgeschwindigkeiten ist hiernach die Aktivierungsentropie stark positiv; der allgemeine Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit führt damit zurück zum Bild der Tunnelwahrscheinlichkeit, die von den Elektronendichtefunktionen abhängt.

Thermodynamische Abschätzungen belegen, daß die Entropie der solvatisierten Elektronen in Ammoniak um etwa 13 cal K⁻¹ mol⁻¹ größer ist als in Wasser^[38, 40]. Daraus folgt, daß bei Konstantsetzung aller anderen Größen die Aktivierungsentropie der nicht diffusionskontrollierten Reaktionen in Ammoniak um etwa 13 cal K⁻¹ mol⁻¹ stärker negativ ist als in Wasser und damit allgemein die Geschwindigkeiten der Reaktionen von Elektronen in Ammoniak etwa um den Faktor Tausend kleiner sein sollten als in Wasser. Unterschiede der Geschwindigkeitskonstanten in dieser Größenordnung sind tatsächlich für nicht diffusionskontrollierte Reaktionen von Elektronen mit Neutralmolekülen in Wasser und in Ammoniak^[96] beobachtet worden.

Nach der Theorie des Übergangszustands ist die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{d \ln k}{dp} = - \frac{\Delta V^+}{RT} \quad (22)$$

durch das Aktivierungsvolumen gegeben^[89], das aus der Differenz der Volumina des aktivierte Komplexes und der Ausgangsstoffe folgt: $\Delta V^+ = V^+ - V_e - V_A$.

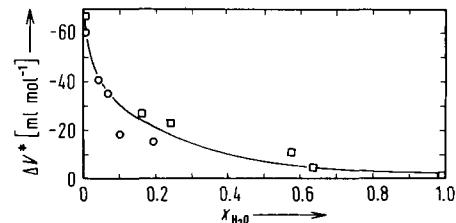


Abb. 18. Aktivierungsvolumen ΔV^+ der Reaktion solvatisierter Elektronen mit Wasser (□) [73] und mit Acetonitril (○) [96] in Wasser-Ammoniak-Mischungen.

In Wasser und Alkoholen werden nur geringe Druckabhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten gefunden, d. h. die Aktivierungsvolumina betragen nahezu Null^[44, 45, 97]; in Ammoniak werden dagegen einzelne Reaktionen durch Druck stark beschleunigt^[73, 96] (bis zum 15fachen bei 1000 atm), das Aktivierungsvolumen beträgt bis zu -65 ml mol^{-1} ; die Werte in Wasser-Ammoniak-Mischungen liegen dazwischen (Abb. 18). Die Aktivierungsvolumina spiegeln mit umgekehrten Vorzeichen den Raumbedarf der Überschuselektronen infolge der Hohlraumbildung wider, der ja – wie aus den Absorptionsspektren in Verbindung mit der Theorie folgt – in Ammoniak sehr groß ($R \approx 3 \text{ Å} \approx V_e \approx 68 \text{ ml mol}^{-1}$), in Wasser relativ klein ($R < 1 \text{ Å} \approx V_e < 3 \text{ ml mol}^{-1}$) ist und in den Mischungen dazwischen liegt. Die kinetischen Messungen bestätigen damit das Hohlraummodell (siehe Abschnitt 2.2).

6.3. Einfluß der Dielektrizitätskonstante bei Reaktionen mit Ionen

Für die Reaktionen der Elektronen mit Ionen führt die Theorie des Übergangszustandes zu einem Term, der von der Dielektrizitätskonstante ϵ abhängt^[89] und der die elektro-

$$\ln k = \ln k_\infty + \frac{N_L Z_A e^2}{\epsilon R T r^{\ddagger}} \quad (23)$$

statische Wechselwirkung berücksichtigt (k_∞ Geschwindigkeitskonstante der gleichen Reaktion im Medium mit unendlich großer Dielektrizitätskonstante, Z_A Zahl der Ladungen des ionischen Reaktionspartners, r^{\ddagger} Radius des aktivierte Komplexes). Es folgt, daß die Reaktionen mit positiven Ionen ($Z_A > 0$) mit zunehmender Dielektrizitätskonstante wegen abnehmender Anziehung der entgegengesetzt geladenen Teilchen verlangsamt und die mit negativen Ionen ($Z_A < 0$) wegen abnehmender Abstoßung entsprechend beschleunigt werden. Die Auftragungen in Abbildung 19 für einige Reaktionen in

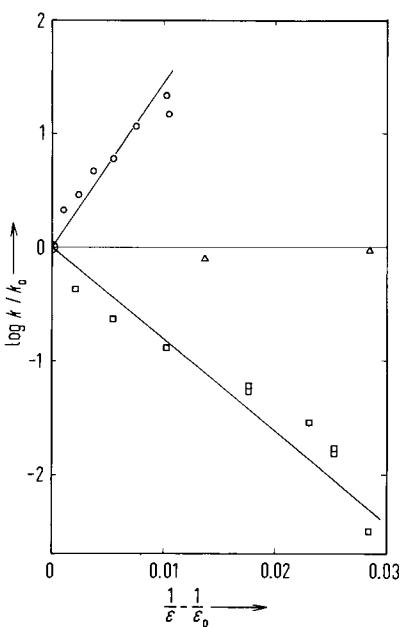


Abbildung 19. Logarithmische Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion solvatisierter Elektronen mit Aceton, Nitrat- und Zink(II)-Ionen vom Kehrwert der Dielektrizitätskonstante ϵ in Wasser-Ethanol-Mischungen [98]: (Δ) Aceton ($Z_A=0$); (□) NO_3^- ($Z_A=-1$); (○) Zn^{2+} ($Z_A=2$) (ϵ_0 Dielektrizitätskonstante von Wasser, k_0 Geschwindigkeitskonstante der betrachteten Reaktionen in Wasser).

Ethanol-Wasser-Mischungen (Dielektrizitätskonstante 17 bis 80) bestätigen den durch Gl. (23) gegebenen Zusammenhang^[98]. Auch in Ammoniak-Wasser-Mischungen ändern sich die Reaktionsgeschwindigkeiten der Elektronen mit Ionen im gleichen Sinne^[96].

6.4. Beteiligung des Lösungsmittels an Folgereaktionen

In einigen Fällen wurden in Ammoniak-Wasser-Mischungen Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten von der Mischungszusammensetzung beobachtet (Abb. 20), die sich mit den bisher erläuterten Vorstellungen nicht deuten lassen. Beispielsweise sind die Reaktionen der solvatisierten Elektronen mit Acetonitril^[96], Benzol^[99], Fluorbenzol^[100] in reinem

Ammoniak äußerst langsam. Der Zusatz einiger Mol-% Wasser oder Methanol führt jedoch zu einer starken Erhöhung der Geschwindigkeit, die sich bei weiterer Wasserzugabe dem Wert für reines Wasser nähert.

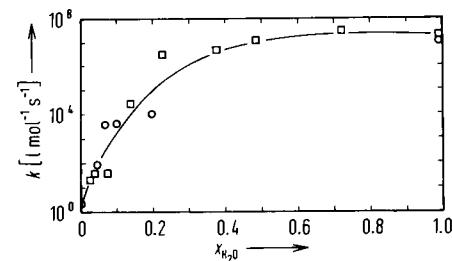


Abbildung 20. Geschwindigkeitskonstante k der Reaktion von solvatisierten Elektronen mit Benzol (□) [99] und mit Acetonitril (○) [96] in Wasser-Ammoniak-Mischungen.

Der gefundene Zusammenhang deutet auf eine komplizierte Kinetik hin, die durch das Reaktionsschema



beschrieben wird; die Elektronenanlagerungsreaktion ist als Gleichgewichtsschritt zu formulieren; das Radikal anion geht eine Folgereaktion mit dem Protonendonator Wasser^[101] ein (Ammoniak mit seiner über 10^{14} fach kleineren Dissoziationskonstante kann mit den A^- -Ionen nicht oder nur sehr langsam reagieren). Das Reaktionsschema [Gl. (24) und (25)] vermag mit dem Konzept des quasistationären Zustandes, nach dem die gefundene Geschwindigkeitskonstante durch

$$k = \frac{k_1 \cdot k_3 [\text{H}_2\text{O}]}{k_2 + k_3 [\text{H}_2\text{O}]} \quad (26)$$

gegeben ist^[89], die Abhängigkeit in Abbildung 20 nahezu quantitativ zu beschreiben. – Da die Elektronenanlagerung exotherm ist, das Gleichgewicht (24) also mit abnehmender Temperatur nach rechts verschoben wird, wird auch die in Einzelfällen bei Ammoniakmischungen gefundene negative Aktivierungsenergie (bei Fluorbenzol^[100]) verständlich.

7. Chemische Gleichgewichte

Ungestörte chemische Gleichgewichte lassen sich nur in solchen Lösungsmitteln untersuchen, die sich weder mit den Überschußelektronen noch mit ihren Reaktionsprodukten umsetzen. Das sind im wesentlichen Ammoniak und seine Derivate sowie einige Dialkylether, in denen sich die Alkalimetalle unter Bildung von solvatisierten Elektronen lösen (thermodynamisch sind alle diese Systeme instabil; die hohe Lebensdauer der Überschußelektronen beruht auf kinetischen Hemmungen). Für reaktive Lösungen, in denen die Elektronen und meist auch deren Anlagerungsprodukte eine kurze Lebensdauer haben, ist die Gleichgewichtskonstante K ($K = k_1/k_2$) für Reaktion (24) nur für wenige Beispiele durch Bestimmung von k_1 und k_2 erhalten worden. Entsprechend der hohen Reduktionskraft der Überschußelektronen (Standardpotential in Ammoniak $-1.95 \text{ V}^{[19, 102]}$, in Wasser $-2.75 \text{ V}^{[37]}$) liegen

die meisten Gleichgewichte so weit auf der rechten Seite, daß sie nur in wenigen Fällen direkt oder indirekt erfaßt werden können.

Die aus den Standardpotentialen berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen der Elektronen mit dem Lösungsmittel



liegen in der Größenordnung von 10^4 bzw. 10^{32} atm $^{1/2}$ 1 mol $^{-1}$. Diese Werte belegen die Instabilität der Elektronenlösungen (die Gleichgewichtskonzentrationen der Elektronen in beiden Systemen mit 1 M Base und 100 atm Wasserstoff betragen etwa 10^{-5} bzw. 10^{-33} mol/l). Das Gleichgewicht im Ammoniak wird durch Druck nach rechts verschoben^[103], das in Wasser ist nahezu druckunabhängig^[45]; aus den Daten der Druckabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstante

$$\frac{d \ln K}{dp} = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (29)$$

folgt wieder, daß die Elektronen in Ammoniak einen sehr hohen, in Wasser einen vernachlässigbaren Raumbedarf haben. Da beide Reaktionen stark exotherm sind ($\Delta H \approx -15$ ^[19] bzw. -50 kcal mol $^{-1}$ ^[38]), werden ihre Gleichgewichte mit zunehmender Temperatur nach links verlagert.

Quantitative Angaben über die Gleichgewichte nach Reaktion (24) sind nur für einige Arene (Styrol, Naphthalin, Phenanthren, Triphenylen) in einigen Kohlenwasserstoffen (*n*-Hexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Tetramethylsilan) durch kinetische Messungen gewonnen worden^[91]. Folgende Gesetzmäßigkeiten können abgelesen werden: Die Elektronenanlagerung ist mit einer Abnahme der freien Enthalpie, der Enthalpie und der Entropie verknüpft. Demnach ist die Gleichgewichtskonstante größer als 1 ($\Delta G^0 = -RT \ln K$) und steigt mit abnehmender Temperatur ($d \ln K/dT = \Delta H^0/RT^2$). ΔG^0 (= $G_A^0 - G_c^0$) wird mit steigender Elektronenaffinität der Arene und mit steigender Energie der Elektronen in den Lösungsmitteln (beschrieben durch ihren V_0 -Wert) stärker negativ. Die Entropieabnahme drückt die stärkere Lokalisierung des Elektrons beim Übergang aus der Lösung auf das Arenmolekül aus (Delokalisierung entspricht Unordnung, die durch die Entropie beschrieben wird) und hängt damit auch von der Größe der Moleküle ab.

Durch Messungen der beschriebenen Art sind im Prinzip die thermodynamischen Größen der Überschußelektronen zugänglich; es stehen jedoch noch nicht genügend Daten zur Verfügung.

8. Ungelöste Probleme

Die bisher gefundenen Eigenschaften der gelösten Elektronen lassen sich durch die Theorie qualitativ deuten. Die bisweilen quantitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment sollte jedoch nicht überbewertet werden, da die Theorie in vielen Fällen den experimentellen Befunden angepaßt wurde. Die ersten ab-initio-Rechnungen^[104, 105] haben jedoch die gleichen Werte wie die Experimente geliefert und dabei

zusätzliche Informationen über die Struktur der Solvathülle der solvatisierten Elektronen gegeben.

Viele Probleme sind noch nicht gelöst. Es fehlt eine überzeugende Theorie für das diamagnetische Dimer, ein aus zwei paramagnetischen solvatisierten Elektronen unter Spinkompensation gebildetes Elektronenpaar^[106], das in Metall-Ammoniak-Lösungen mäßiger Konzentration vorherrscht und dessen Absorptionsspektrum und Beweglichkeit sich nur unwesentlich von denen der solvatisierten Elektronen unterscheiden. Ungeklärt ist ebenfalls, ob die relative Stabilität des Dimers verantwortlich dafür ist, daß keine pseudo-bimolekulare Reaktion der Elektronen in Ammoniak abläuft, deren Analogon in Wasser [Reaktion (15)] die Lebensdauer der Elektronen [zusammen mit Reaktion (14)] entscheidend begrenzt.

Die Lichtabsorption der solvatisierten Elektronen gibt eine weitere Frage auf: Sind in dem breiten Absorptionsspektrum, das auf einen 1s-2p-Übergang zurückgeführt wurde, auch Übergänge zu höheren Niveaus (3p, 4p...) verborgen^[106], wie sie z. B. bei den Wasserstoffatomen beobachtet werden, oder ist die Breite der Spektren ausschließlich durch die breite Hohlraumgrößenverteilungsfunktion gegeben, wie in Abschnitt 5 beschrieben? Auch Übergänge zu höheren s-Niveaus sollten zu beobachten sein, allerdings nur durch Zwei-Photonen-Absorption^[106].

Die durch die Beweglichkeitsmessungen in flüssigem Helium nachgewiesenen gebundenen oder lokalisierten Überschußelektronen sollten auch durch ihre Lichtabsorption erkennbar sein^[87].

Photoleitfähigkeitseffekte der lokalisierten Elektronen, wie sie in Helium oder einigen Gläsern beobachtet worden sind, treten in Ammoniak mit Sicherheit nicht auf^[107], obwohl entsprechend kurzwelliges Licht einen äußeren Photoeffekt verursacht^[108] (Überführung des Elektrons aus der Lösung in die Gasphase). – Im überkritischen Wasser und Ammoniak verlieren die Elektronen bei Verringerung der Dichte ihre Solvathülle. Haben die so entstandenen nichtlokalisierten Elektronen eine höhere Beweglichkeit und eine andere chemische Reaktivität als die solvatisierten Spezies?

Da die gelösten Elektronen in Ammoniak wegen der sehr hohen Wasserstoffüberspannung bequem elektrochemisch erzeugt werden können^[109], sollten die Elektrodenkinetik dieser Reaktion und die durch die gelösten Elektronen bewirkten elektrochemischen Reduktionen untersucht werden; dabei ist ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und den energetischen Eigenschaften der Substratmoleküle zu erwarten. In wässrigen Systemen sind solche Untersuchungen nicht möglich, da die Wasserstoffüberspannung kleiner als in Ammoniak ist und die Wasserstoffbildung lange vor der Elektronenbildung einsetzt.

Die Liste ungelöster Probleme kann beliebig verlängert werden; sie dürfte umfangreicher als die der gelösten Probleme sein. Die Bearbeitung der ungelösten Probleme lohnt sich sicherlich, nicht nur, weil akademische Fragen dadurch beantwortet werden, sondern – wie in der Einleitung erwähnt – weil auch andere chemische, biologische und sogar technische Aspekte davon berührt werden, ja, weil sogar neue technische Prozesse resultieren können. In der Vergangenheit^[110] konnten neue chemische Verfahren entwickelt werden, die aus Grundlagenuntersuchungen über das physikalische Verhalten gelöster Elektronen hervorgingen: ein Verfahren zur Vernichtung von Cyanidabfällen^[111], die in Metallhüttereiern noch immer in Mengen von mehreren tausend Tonnen pro Jahr entstehen,

und ein Verfahren zur Anreicherung von schwerem Wasser^[20], das als Neutronenmoderator in Kernkraftwerken mit Natururan als Brennstoff dient. Ein neuartiger Prozeß zur Anreicherung des Lithiumisotops der Masse 6, das zusammen mit Deuterium als Brennstoff in der erhofften Kernfusionstechnik benötigt wird (Summenreaktion $D + ^6Li \rightarrow 2^4He + 21\text{ MeV}$), ist im Entwicklungsstadium.

Prof. Dr. R. Ahlrichs und Dr. P. Krebs danke ich für ausführliche und hilfreiche Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie bin ich für die finanzielle Unterstützung der hier erwähnten eigenen Arbeiten dankbar.

Eingegangen am 2. November 1977 [A 250]

- [1] G. Lepoutre, M. J. Sienko: Solutions Métal-Ammoniac. Coll. Weyl I, Lille 1963. Benjamin, New York 1964.
- [2] Solvated Electron. Adv. Chem. Ser. 50 (1965).
- [3] U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 165 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 190 (1968).
- [4] J. J. Lagowski, M. J. Sienko: Metal-Ammonia Solutions. Coll. Weyl II, Ithaca, N. Y. 1969. Butterworths, London 1970.
- [5] A. K. Pikav: The Solvated Electron in Radiation Chemistry. Moskau 1969; Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1971.
- [6] K. Eiben, Angew. Chem. 82, 652 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 619 (1970).
- [7] E. J. Hart, M. Anbar: The Hydrated Electron. Wiley Interscience, New York 1970.
- [8] Solvatisierte Elektronen in flüssigen und festen Lösungen, Herrenalb 1971; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 607–736 (1971).
- [9] J. Jortner, N. R. Kestner: Electrons in Fluids. Coll. Weyl III, Tel Aviv 1972. Springer, Berlin 1973.
- [10] Electrons in Fluids. Coll. Weyl IV, East Lansing 1975. J. Phys. Chem. 79, 2789–3079 (1975).
- [11] L. Kavan, B. C. Webster: Electron-Solvent and Anion-Solvent Interactions. Elsevier, Amsterdam 1976.
- [12] J. C. Thompson: Electrons in Liquid Ammonia. Clarendon Press, Oxford 1976.
- [13] Electrons in Fluids. Banff, Alberta 1976. Can. J. Chem. 55, 1801–2277 (1977).
- [14] D. Schulte-Frohlinde, K. Eiben, Z. Naturforsch. A 17, 445 (1962); M. S. Matheson in [2], dort S. 45.
- [15] G. Stein in [2], dort S. 230.
- [16] W. Weyl, Ann. Phys. 197, 601 (1863).
- [17] C. A. Kraus, W. W. Lucasse, J. Am. Chem. Soc. 43, 749, 2529 (1921); 44, 1941 (1922).
- [18] N. F. Mott: Metal-Insulator Transitions. Taylor and Francis, London 1974.
- [19] E. J. Kirschke, W. L. Jolly, Science 147, 45 (1965); Inorg. Chem. 6, 855 (1967).
- [20] S. Walter, U. Schindewolf, Chem.-Ing. Tech. 37, 1185 (1965).
- [21] A. J. Birch, J. Chem. Soc. 1944, 430; H. Smith: Organic Reactions in Liquid Ammonia. Vieweg, Braunschweig/Interscience, New York 1963.
- [22] E. Brunner, F. Dörr, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 68, 468 (1964).
- [23] J. R. Bolton, Mol. Phys. 6, 219 (1963).
- [24] J. L. Dye in [9], dort S. 77; Sci. Am. 237, Nr. 7, S. 92 (1977); J. L. Dye, C. W. Andrews, S. E. Mathews in [10], dort S. 3065.
- [25] W. Schmitt, U. Schindewolf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 584 (1977).
- [26] M. J. Bronskill, W. B. Taylor, R. K. Wolff, J. W. Hunt, Rev. Sci. Instrum. 41, 333 (1970).
- [27] P. M. Rentzepis in [9], dort S. 103.
- [28] P. Krebs in [10], dort S. 2941.
- [29] J. L. Levine, T. M. Sanders, Phys. Rev. Lett. 8, 159 (1962); Phys. Rev. 154, 138 (1967).
- [30] S. Hahne, U. Schindewolf in [10], dort S. 2922.
- [31] F. Hensel, Angew. Chem. 86, 459 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 446 (1974).
- [32] B. E. Springett, J. Sortner, M. Cohen, J. Chem. Phys. 48, 2720 (1968).
- [33] J. Jortner in [8], dort S. 696.
- [34] J. Jortner, A. Gaathon in [13], dort S. 1801.
- [35] R. A. Holroyd, R. L. Russel, J. Phys. Chem. 78, 2128 (1974); R. A. Holroyd, S. Tames, A. Kennedy, ibid. 79, 2857 (1975).
- [36] W. Tauchert, H. Jungblut, W. F. Schmidt in [13], dort S. 1860.
- [37] J. H. Baxendale, Radiat. Res. Suppl. 4, 139 (1964).
- [38] J. Jortner, R. M. Noyes, J. Phys. Chem. 70, 770 (1966).
- [39] J. Jortner, J. Chem. Phys. 30, 839 (1959).
- [40] G. Lepoutre, A. Demortier in [8], dort S. 647.
- [41] J. A. Northby, T. M. Sanders, Phys. Rev. Lett. 18, 1184 (1967).
- [42] H. T. Davis, S. A. Rice, L. Meyer, Phys. Rev. Lett. 9, 81 (1962).
- [43] E. Huster, Ann. Phys. 5, Folge 33, 477 (1938).
- [44] U. Schindewolf, H. Kohrmann, G. Lang, Angew. Chem. 81, 496 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 512 (1969).
- [45] R. H. Hertz, Farhataziz, E. M. Hansen, J. Chem. Phys. 56, 4485 (1972); 57, 2959 (1972).
- [46] A. V. Rudnev, A. V. Vannikov, N. A. Bakh, Khim. Vys. Energ. 6, 473 (1972).
- [47] A. V. Vannikov, E. I. Maltsev, V. I. Zolotarevski, A. V. Rudnev, Int. J. Radiat. Phys. Chem. 4, 135 (1972).
- [48] K. H. Schmidt, W. L. Buch, Science 151, 70 (1966).
- [49] W. F. Schmidt in [11], dort S. 213.
- [50] G. C. Barker, P. Fowles, D. C. Sammon, B. Stringer, Trans. Faraday Soc. 66, 1498 (1970).
- [51] K. G. Breitschwerdt, H. Radscheit in [8], dort S. 644; in [9], dort S. 315.
- [52] R. J. Loveland, P. G. Lecomber, W. E. Spear, Phys. Lett. A 39, 225 (1972).
- [53] G. Bakale, W. F. Schmidt, Z. Naturforsch. A 28, 511 (1973); M. G. Robinson, G. R. Freeman, Can. J. Chem. 52, 440 (1974).
- [54] L. S. Miller, S. Howe, W. E. Spear, Phys. Rev. 166, 871 (1968).
- [55] W. F. Schmidt in [13], dort S. 2197.
- [56] M. H. Cohen, J. Lekner, Phys. Rev. 158, 305 (1967); J. Lekner, ibid. 158, 130 (1967).
- [57] R. M. Minday, L. D. Schmidt, H. T. Davies, J. Chem. Phys. 54, 3112 (1971).
- [58] K. W. Schwarz, B. Prasud, Phys. Rev. Lett. 39, 878 (1976).
- [59] F. Hensel in [8], dort S. 619; in [9], dort S. 355.
- [60] Siehe z. B. C. Kittel: Introduction to Solid State Physics. Wiley, New York 1966.
- [61] N. F. Mott in [10], dort S. 2915.
- [62] M. H. Cohen, J. Jortner in [10], dort S. 2900.
- [63] M. J. Sienko in [1], dort S. 23.
- [64] S. Hahne, P. Krebs, U. Schindewolf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80, 804 (1976); in [13], dort S. 2211.
- [65] U. Schindewolf, M. Werner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 1008 (1977); P. R. Marshall, J. Chem. Eng. Data 7, 399 (1962).
- [66] K. Ichikawa, J. C. Thompson, J. Chem. Phys. 62, 4958 (1975); M. Werner, U. Schindewolf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.
- [67] L. M. Dorfman, F. Y. Jou in [9], dort S. 447.
- [68] E. J. Hart in [4], dort S. 413.
- [69] R. R. Hertz, G. A. Kenney-Wallace, J. Phys. Chem. 78, 514 (1974).
- [70] W. H. Koehler, J. J. Lagowski, J. Phys. Chem. 73, 2329 (1969).
- [71] U. Schindewolf in [4], dort S. 199; R. Vogelgesang, U. Schindewolf in [8], dort S. 651.
- [72] L. M. Dorfman, F. Y. Jou, R. Wageman in [8], dort S. 681.
- [73] R. Olinger, U. Schindewolf in [8], dort S. 693.
- [74] J. R. Brandon, R. F. Firestone, J. Phys. Chem. 78, 792 (1974).
- [75] E. Mollwo, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 236, 97 (1931).
- [76] R. R. Hertz, Farhataziz, E. M. Hansen, J. Chem. Phys. 55, 4974 (1971).
- [77] D. C. Walker in [13], dort S. 1987.
- [78] D. Huppert, P. M. Rentzepis, W. S. Struve in [10], dort S. 2850.
- [79] G. A. Kenney-Wallace, D. C. Walker in [8], dort S. 634.
- [80] J. Belloni, M. Clerc, P. Goujon, E. Saito in [10], dort S. 2848.
- [81] J. E. Willard in [10], dort S. 2966.
- [82] W. J. Chase, J. W. Hunt in [10], dort S. 2835.
- [83] G. A. Kenney-Wallace in [13], dort S. 2009.
- [84] R. Olinger, U. Schindewolf, A. Gaathon, J. Jortner in [8], dort S. 690; R. Olinger, S. Hahne, U. Schindewolf, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 349 (1972).
- [85] A. Gaathon, G. Czapski, J. Jortner, J. Chem. Phys. 58, 2648 (1973).
- [86] J. H. Baxendale, E. J. Rasburn, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 70, 705 (1974); J. H. Baxendale, C. Bell, P. Wardman, ibid. 69, 776 (1973).
- [87] I. Webman, J. Jortner in [9], dort S. 423.
- [88] M. Anbar, M. Bambeeck, A. B. Ross: Selected Specific Rates of Reactions of Transients from Water in Aqueous Solution. 1. Hydrated Electrons. US Department of Commerce, Report NSRDS-NBS 43, 1973.
- [89] Siehe z. B. A. A. Frost, R. G. Pearson: Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen. Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [90] A. O. Allen, R. A. Holroyd, J. Phys. Chem. 78, 796 (1974); A. O. Allen, T. E. Gangwer, R. A. Holroyd, ibid. 79, 25 (1975).
- [91] R. A. Holroyd, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 81, 298 (1977).
- [92] H. Gerischer, Z. Phys. Chem. NF 26, 223 (1960).
- [93] A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 78, 1078 (1974); 79, 129 (1975).
- [94] A. Henglein in [13], dort S. 2112.
- [95] R. K. Wolff, M. J. Bronskill, J. W. Hunt, J. Chem. Phys. 53, 4211 (1970).
- [96] U. Schindewolf, P. Wünschel in [13], dort S. 2159; P. Wünschel, Dissertation, Universität Karlsruhe 1977.
- [97] G. Freeman, Can. J. Chem. 54, 1177 (1976).

- [98] F. Barat, L. Gilles, B. Hickel, B. Lesigne, J. Phys. Chem. 77, 1711 (1973).
 [99] B. Neumann, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1977.
 [100] E. San Roman, P. Krebs, U. Schindewolf, Chem. Phys. Lett. 49, 98 (1977).
 [101] S. Gordon, K. H. Schmidt, E. J. Hart, J. Phys. Chem. 81, 104 (1977).
 [102] H. A. Laitinen, C. J. Nyman, J. Am. Chem. Soc. 70, 2241 (1948).
 [103] K. W. Böddeker, G. Lang, U. Schindewolf, Angew. Chem. 81, 118 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 138 (1969).
 [104] M. D. Newton in [10], dort S. 2795.
 [105] B. C. Webster in [10], dort S. 2809.
 [106] N. R. Kestner in [11], dort S. 1.
 [107] R. A. Ogg, J. Am. Chem. Soc. 68, 155 (1946).
 [108] P. Delahay in [11], dort S. 115.
 [109] D. Postl, U. Schindewolf in [8], dort S. 662.
 [110] U. Schindewolf in [9], dort S. 485.
 [111] U. Schindewolf, E. Wolfbeiß, Chem.-Ing.-Tech. 48, 63 (1976).

Porengrößen von Festkörpern

Von István Halász und Kornél Martin^[*]

Professor Hermann Hartmann gewidmet

Ein neues, einfaches und schnelles Verfahren, das auf der Methode der Ausschluß-Chromatographie beruht, ermöglicht bei Festkörpern wie Silicagelen die Bestimmung des Porenvolumens, der spezifischen Oberfläche, des Volumens der geschlossenen Poren sowie der Parendurchmesser-Verteilung für Parendurchmesser zwischen 10 Å und 4000 Å. Die Ergebnisse stimmen gut mit denen der klassischen Methoden (Kapillarkondensation, Quecksilber-Porosimetrie) überein.

1. Einleitung

Die Bestimmung der Porengrößenverteilung von Katalysatoren, Adsorbentien und anderen technisch bedeutenden Festkörpern ist eine wichtige, aber häufig mit großem Zeitaufwand verbundene Aufgabe. Zunächst sollen kurz die Grundlagen der klassischen Methoden wie Kapillarkondensation und Quecksilber-Porosimetrie diskutiert werden.

Ist die Sorptionsisotherme von Stickstoff an Festkörpern bei der Temperatur seines atmosphärischen Siedepunktes^[1] bekannt, so lässt sich, unter Voraussetzung von Kapillarkondensation, der dem relativen Druck p/p_0 entsprechenden adsorbierten Masse (Volumen) ein Parendurchmesser ϕ ^[**] zuordnen. Ohne Berücksichtigung der vor dem Beginn der Kapillarkondensation adsorbierten Schicht kann ϕ nach

$$\phi[\text{Å}] = \frac{8.28}{\lg(p_0/p)} \quad (1)$$

berechnet werden; p_0 ist der Dampfdruck und p der jeweilige Gleichgewichtsdruck des Stickstoffs^[2]. Berücksichtigt man auch die Adsorptionsschicht, so erhöht sich der nach Gl. (1) berechnete ϕ -Wert druckabhängig z.B. um 9 Å (bei $p/p_0=0.2$) oder um 40 Å (bei $p/p_0=0.9$)^[2]. Mit der Zunahme des relativen Druckes p/p_0 nimmt jedoch die Meßgenauigkeit ab, so daß man praktisch mit dieser Methode nur Parendurchmesser zwischen 20 Å und 200 Å (höchstens bis 400 Å) bestimmen kann.

[*] Prof. Dr. I. Halász, Dr. K. Martin^[**]
 Angewandte Physikalische Chemie der Universität
 D-6600 Saarbrücken

[**] Ständige Adresse: Tungsram Forschungsinstitut, Budapest (Ungarn)
 [***] Es wird hier und im folgenden willkürlich vorausgesetzt, daß die Poren zylinderförmig sind.

Der Vergleich der Adsorptionsisothermen eines porenlösen Festkörpers und einer mikroporösen Substanz ($\phi < 20 \text{ Å}$) – die „t-Methode“ – ermöglicht die annähernde Bestimmung der Mikroporengrößen-Verteilung^[3].

Bei der Quecksilber-Porosimetrie wird das Eindringen von Quecksilber in den Festkörper unter Druck verfolgt^[4, 5]. Mit einer empirischen Näherungsformel lässt sich der Parendurchmesser ϕ nach Gl. (2) als Funktion des angelegten Druckes p berechnen:

$$\phi[\text{Å}] = \frac{150\,000}{p[\text{atm}]} \quad (2)$$

Aus apparativen Gründen können zur Zeit nur Parendurchmesser bestimmt werden, die größer als 75 Å sind. Da die Messungen bis zu 2000 atm Druck erfordern, werden die Meßergebnisse verfälscht, falls das Material während der Messung zusammenbricht.

Zur Aufstellung der vollständigen Parendurchmesser-Verteilung müssen bei jedem Präparat die Kapillarkondensation und die Quecksilber-Porosimetrie angewendet werden, deren Meßbereiche sich partiell überlappen. Die dazu erforderlichen Apparaturen sind kostspielig, ihre Wartung ist aufwendig, außerdem sind allein für die Messungen an einer Probe bis zu 30 Arbeitsstunden erforderlich. Schwierig bei diesen klassischen Methoden ist oft die einwandfreie Bestimmung der Parendurchmesser-Verteilung von feinkörnigen Festkörpern (mittlerer Teilchendurchmesser $d_p < 20 \mu\text{m}$).

Die spezifische Oberfläche und der mittlere Parendurchmesser (nicht aber die Parendurchmesser-Verteilung) von porösen Materialien können auch durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung^[6, 7] bestimmt werden.

Im folgenden soll ein neues Verfahren zur Bestimmung der Parendurchmesser-Verteilung von Festkörpern mit der