

über eine Sephadex-G-25 Säule mit Phosphatpuffer (pH 7.7, 0.1 M KCl) als Eluent entfernt. Für die Fluoreszenzmessungen (Digital Spectrofluorometer R-510, Fa. Shimadzu) werden von der so hergestellten Vesikellösung (1 mL) jeweils 200 µL abgenommen und mit Phosphatpuffer (pH 7.7, 0.1 M KCl) auf 1 mL verdünnt (0.2 mM DPPC). Dazu werden 2–10 µL, entsprechend 2×10^{-3} – 1×10^{-2} g L⁻¹ (ca. 4 bis 20 µM **1** bzw. **2a–d** und 1–5 µM Gramicidin D) in der Vesikellösung, einer Lösung der Kanalbildner **1**, **2a–d** oder Gramicidin D in Methanol gegeben; es wird 5 min gerührt. Danach wird durch HCl-Zugabe der pH-Wert der äußeren Lösung auf 6.7 abgesenkt und der Abfall der Fluoreszenz verfolgt. Wie Lichtstreuexperimente zeigen, werden die DPPC-Vesikel durch Konzentrationen bis zu 30 Mol-% an **1** oder **2a–d**, d. h. durch Konzentrationen, die über den in den Fluoreszenz- und Leitfähigkeitsmessungen angewandten liegen, nicht solubilisiert. Zudem wurde bei Raumtemperatur die kritische Micellkonzentration von **2c** über die Konzentrationsabhängigkeit der Oberflächenspannung zu 1.4×10^{-2} g L⁻¹ bestimmt.

C) Einzelkanalereignisse der Ionenkanalbildner in planaren Lipidmembranen: Die Präparation der planaren Lipidmembranen erfolgt nach der Lösungsmittelmethode.^[18] Hierbei wird in jedes der beiden Kompartimente der Messzelle 0.7 mL der Pufferlösung (1 M KCl, 1 M LiCl oder 1 M CsCl, jeweils steril filtriert, $T = 296$ K) gegeben. Auf diese Lösung tropft man jeweils 10 µL einer Lipidlösung (Sojabohnenlipidextrakt mit 20-proz. Phosphatidylcholin/Cholesterin (9:1, w/w; Avanti Polar Lipids Inc., Alabaster, USA), 4 mg mL⁻¹ in *n*-Pentan) auf. Anschließend wartet man 10 min, bis das Lösungsmittel verdampft ist. Durch Anheben und Absenken des Flüssigkeitsspiegels in der Messzelle bildet sich über der Öffnung des Teflonseptums spontan eine planare Lipidmembran mit einem Durchmesser von ca. 100 µm.

Die jeweiligen Kanalbildner werden in Form einer 0.5 mM Lösung in Ethanol in die beiden Kompartimente der Messzelle gegeben. Die Endkonzentration liegt bei 2.5–5 µM. Ungefähr 2–3 min nach der Zugabe der Kanalbildner können die ersten Einzelkanalereignisse detektiert werden.

Bei allen Versuchen beziehen sich die Spannungsangaben bezüglich des Vorzeichens auf die Seite der Membran, die über die Ag/AgCl-Elektrode mit der Spannungsquelle verbunden ist. Diese Seite wird als *cis*-Seite bezeichnet, die andere Seite der Membran entsprechend als *trans*-Seite. Ein positiver Strom entspricht einem Kationen-Transfer von der *cis*- zur *trans*-Seite und wird in der Datenaufzeichnung als Ablenkung „nach oben“ registriert.

Eingegangen am 25. Oktober 1999,
veränderte Fassung am 28. März 2000 [Z14178]

Wagner, K. Harms, U. Koert, S. Meder, G. Boheim, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2836–2839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2643–2646; h) J. de Mendoza, F. Cuevas, P. Prados, E. S. Meadows, G. W. Gokel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1650–1653; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1534–1537; i) Y. Kobuke, K. Morita, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *283*, 167–174.

- [8] a) F. M. Menger, D. S. Davis, R. A. Persichetti, J.-J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2451–2452; b) F. M. Menger, *Bol. Soc. Chil. Quim.* **1990**, *35*(1), 33–38.
- [9] F. M. Menger, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1104–1118; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1086–1100.
- [10] K. Kano, J. H. Fendler, *Biochim. Biophys. Acta* **1978**, *509*, 289–299.
- [11] Zunächst wurden multilamellare Vesikel aus DPPC-Filmen gebildet: R. R. C. New, *Liposomes: A Practical Approach*, IRL Press, Oxford, **1990**; aus den multilamellaren Vesikeln wurden dann die unilamellaren Vesikel mit Hilfe des Membranextrusionsverfahrens hergestellt: R. C. MacDonald, R. I. MacDonald, B. P. M. Menco, K. Takeshita, N. K. Subbaro, L.-R. Hu, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, *1061*, 297–303.
- [12] F. M. Menger, P. Aikens, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 919–921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *32*, 898–900.
- [13] Die relative Aktivität der Ionenkanalbildner **1**, **2a–d** und Gramicidin D wurde in mehreren Messungen gut reproduziert.
- [14] P. Läger, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 939–956; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 905–922.
- [15] H. Schindler, *Methods Enzymol.* **1989**, *171*, 225–253.
- [16] An einer Membran aus Sojabohnenlecithin ohne Cholesterinzusatz wurden keine Kanalaktivitäten beobachtet. Ursache könnte eine höhere Beweglichkeit der Ionenkanalbildner in der Cholesterin enthaltenden Membran sein: P. L. Yeagle, *Biochem. Biophys. Acta* **1985**, *822*, 267–287. Möglich ist auch wie bei Amphotericin B eine spezifische Wechselwirkung von **2a**, **2c** und **2d** mit Cholesterin: D. E. Mickus, D. G. Levitt, S. D. Rychnosvsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 359–360.
- [17] P. K. Mandal, B. K. Seal, A. S. Basu, *Z. Phys. Chem. (NF)* **1973**, *87*, 295–307.
- [18] M. Montal, P. Müller, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1972**, *69*, 3561–3566.

Aluminiumfluorid als Speicher für atomaren Wasserstoff**

Gudrun Scholz,* Reinhard Stöber, Jan Alam Momand, Andrea Zehl und Jeannette Klein

Atomarer Wasserstoff H[•] lässt sich in einer geeignet präparierten AlF₃-Pulvermatrix bei Temperaturen $T \geq 300$ K über einen Zeitraum von Jahren stabilisieren (Abbildung 1). Die Wasserstoffatome entstehen dabei durch γ -Bestrahlung, wobei als H[•]-Vorstufen im Wesentlichen OH-Gruppen im Volumen der Kristallite fungieren. Erstmals ist es damit gelungen, die Stabilisierung der reaktiven H[•]-Atome in einem

- [1] B. Hille, *Ionic Channels of Excitable Membranes*, 2. Aufl., Sinauer, Sunderland, MA, USA, **1992**.
- [2] B. Eisenberg, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 117–123.
- [3] D. G. Nicholls, *Proteins, Transmitters and Synapses*, Blackwell, Oxford, **1994**.
- [4] a) *Membrane Protein Structure* (Hrsg.: S. H. White), Oxford University Press, New York, **1994**; b) A. Kreuz, P. J. Pfaffinger, C. F. Stevens, S. Choe, *Nature* **1998**, *392*, 945–948; c) D. A. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. L. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, R. MacKinnon, *Science* **1998**, *280*, 69–77.
- [5] a) U. Koert, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 20–26; b) G. W. Gokel, O. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 425–432.
- [6] a) K. S. Akerfeldt, J. D. Lear, Z. R. Wassermann, L. A. Chung, W. F. DeGrado, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 191–197; b) J. D. Lear, Z. R. Wassermann, W. F. DeGrado, *Science* **1988**, *240*, 1177–1181; c) N. Voyer, M. Robitaille, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6599–6600.
- [7] a) A. Nakano, Q. Xie, J. V. Mallen, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1287–1289; b) Y. Kobuke, K. Ueda, M. Sokabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7618–7622; c) M. J. Pregel, L. Jullen, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1695–1639; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1637–1639; d) K. Kaye, T. Fyles, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12315–12321; e) Y. Tanaka, Y. Kobuke, M. Sokabe, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 717–719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 693–695; f) G. Deng, M. Merritt, K. Yamashita, V. Janout, A. Sadownik, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3307–3308; g) H.

[*] Dr. G. Scholz, Prof. Dr. R. Stöber, Dr. J. A. Momand, Dr. A. Zehl, Dr. J. Klein
Humboldt-Universität zu Berlin
Institut für Chemie
Hessische Straße 1–2, 10115 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7378
E-mail: gs@magneton.chemie.hu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Dr. E. Janata (HMI Berlin), Dr. B. Ziemer, Dr. M. Päch und Dr. J. Bartoll (HU Berlin) danken wir für die Unterstützung bei den Experimenten.

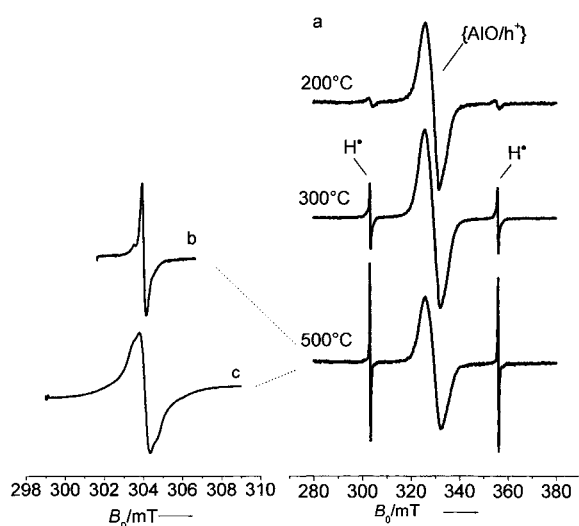


Abbildung 1. X-Band-ESR-Spektren (298 K) von getrappten H[•]-Atomen: a) in AlF₃-Pulverproben steigender Kristallinität, hergestellt aus β -AlF₃·3H₂O unter quasiisobaren Bedingungen^[1] bei den angegebenen Temperaturen; b, c) Niederfeldsignal der getrappten H[•]-Atome in AlF₃, hergestellt durch Tempern von β -AlF₃·3H₂O bei 500 °C (P_{MW} = 2 mW), Messtemperatur 298 K (b), 4,2 K (c); identische Skalierung der y-Achse.

Fluorid der Erdmetalle nachzuweisen. Voraussetzung für die Bildung und die Stabilisierung der H[•]-Atome ist eine spezielle Präparation von AlF₃ unter quasiisobaren Bedingungen,^[1] wobei sich in chemisch und thermisch kontrollierter Reaktion des α - sowie des β -Trihydrats von AlF₃ sowohl die notwendigen käfigartigen Strukturelemente als auch die H[•]-Spender bilden. Parallel zur Langzeitstabilität der eingeschlossenen (getrappten) H[•]-Atome ergeben sich auch vergleichsweise große Beträge für die Aktivierungsenergie ihrer Abreaktion. Darüber hinaus ist es bemerkenswert, dass die H[•]-Atome in den Festkörperproben eine Sondenfunktion erfüllen. Im Vergleich zu anderen paramagnetischen Dotierungen durch Übergangsmetallionen^[2–5] werden sie dem Anspruch als Sonde infolge der deutlich geringeren Matrixbeeinflussung besser gerecht. Beispielsweise gestatten sowohl das spektrale und spindynamische ESR-Verhalten als auch die zugehörigen, aus den Abreaktionskurven bestimmten, Aktivierungsenergien (Tabelle 1) eindeutige Rückschlüsse auf den Ordnungszustand der Matrix. Dieser hängt unmittelbar mit den Befunden von Thermoanalyse und Röntgenbeugung zusammen. Über derartige direkte Zusammenhänge wurde bisher bei getrappten H[•]-Atomen nicht berichtet.

Während zahlreiche Befunde zum Nachweis, zu chemischen Reaktionen und zur Spektroskopie des atomaren Wasserstoffs unter Tieftemperaturbedingungen ($4.2 \leq T \leq 100$ K) vorliegen, ist der direkte Nachweis des atomaren Wasserstoffs bei $T \geq 298$ K bis heute auf wenige Systeme beschränkt.^[6–23] Dabei handelt es sich bis auf eine Ausnahme um fluor- und sauerstoffhaltige Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sowie des Siliciums.^[24] Mit der Entdeckung des H[•]-Trapping durch Si₈O₁₂R₈-Verbindungen sowohl in fester Phase^[14, 18] als auch in Lösung^[18] ergab sich eine neue Dimension in der Physik und der Chemie des atomaren Wasserstoffs. Die unerwartet große Langzeitstabilität im Bereich von Jahren für die Festkörper und von Tagen bis

Tabelle 1. Aktivierungsenergien E_A und Geschwindigkeitskonstanten k für die thermisch induzierte Abnahme des H[•]-Signals in Aluminiumfluoriden.

Temperatur [°C] ^[a]	Temperaturzeit [h]	k ^[b,c] [g mol ⁻¹ min ⁻¹]	E_A [kJ mol ⁻¹]
200	1	0.00576 (80)	59.016
		0.02797 (110)	
300	1	0.01148 (150)	65.782
		0.08311 (200)	
400	1	0.01084 (200)	76.290
		0.06918 (250)	
500	1	0.03668 (250)	91.364
		0.11399 (280)	
500	10	0.02624 (250)	94.084
		0.08435 (280)	

[a] Die Ausgangssubstanz β -AlF₃·3H₂O wurde jeweils 1 oder 10 h im Q-Tiegel, und damit unter quasiisobaren Bedingungen, bei der angegebenen Temperatur getempert und anschließend einer γ -Bestrahlung unterworfen. [b] Bestimmt aus der Zeitabhängigkeit normierter Signalintensitäten. [c] Die Temperatur [°C] für die jeweilige Abreaktion ist in Klammern angegeben.

hin zu Wochen für die Lösungen gestattete eine detaillierte Analyse der chemischen und physikalischen Natur der stabilisierenden molekularen Struktureinheit Si₈O₁₂R₈.^[18] Diese Käfige erwiesen sich auch als geeignet für die Untersuchung der Hyperfeinkopplung des Myoniums.^[25]

Wird der atomare Wasserstoff hingegen im Aluminiumfluorid-Pulver (AlF₃/H[•]) getrappt, so ergeben sich bezüglich seines spektralen und kinetischen Verhaltens deutliche Unterschiede. Er zeichnet sich bei Raumtemperatur durch eine bemerkenswerte Stabilität aus und kann in den Produkten des thermischen Abbaus der Trihydrate nach γ -Bestrahlung zweifelsfrei nachgewiesen werden. Beim α -AlF₃·3H₂O-Edukt betrifft das den Temperaturbereich $250^\circ\text{C} \leq T \leq 550^\circ\text{C}$ und bei β -AlF₃·3H₂O den Bereich von $200^\circ\text{C} \leq T \leq 650^\circ\text{C}$. Drei typische X-Band-ESR-Spektren der getemperten und γ -bestrahlten AlF₃-Proben sind in Abbildung 1a dargestellt. Neben der für H[•] charakteristischen Hyperfeinstruktur ($^{1H}A = 50.9$ mT) ist im Zentrum dieser beiden Linien das Signal eines ebenfalls langlebigen paramagnetischen AlO/h⁺-Zentrums^[26] nachweisbar. Der Ordnungszustand der Matrix äußert sich zunächst spektral anhand der Linienbreite und -form der ESR-Wasserstoffsignale. Damit ergibt sich ein unmittelbarer Einfluss des Matrixzustandes auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der H[•]-Atome. Mit zunehmender Tempertemperatur wird die Linienbreite ΔB_{pp} der H[•]-Signale deutlich geringer und die Intensität nimmt gegenüber den AlO/h⁺-Zentren deutlich zu. Beide paramagnetischen Zentren profitieren aufgrund ihrer verschiedenen chemischen Natur in unterschiedlichem Maße von der zunehmenden Perfektionierung der AlF₃-Struktur. Zwischen der Korngröße der Pulverproben, dem durch Röntgenbeugung bestimmten amorphen Anteil und der Linienbreite der H[•]-Linien ergibt sich ein unmittelbarer Zusammenhang: Mit zunehmender Korngröße, abnehmendem amorphen Anteil und damit zunehmender Kristallinität der Proben verringert sich die Linienbreite (Abbildung 2a, b). In den amorphen Anteilen der Proben sind die Bindungslängen und -winkel

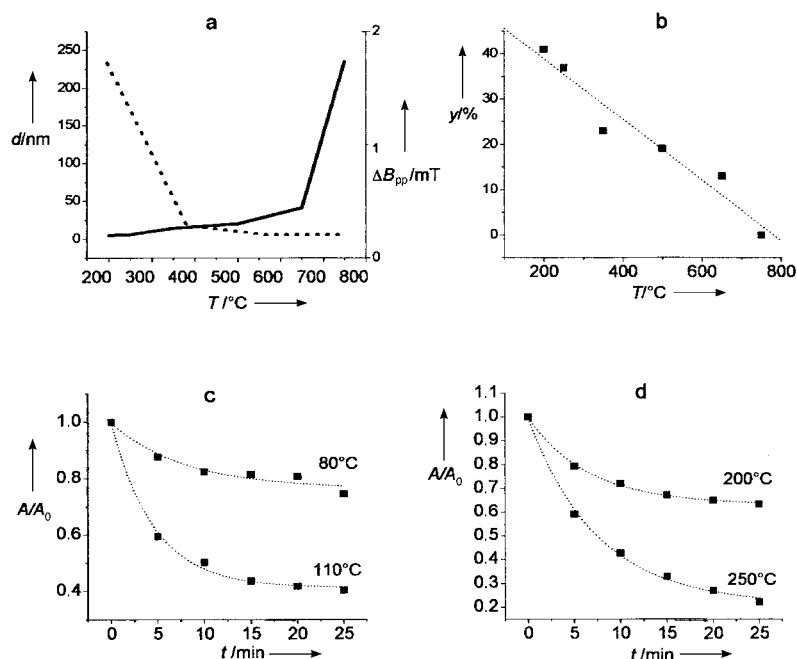


Abbildung 2. Temperversuche mit $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: a) Einfluss der Tempertemperatur auf die Korngröße d der Produkte (—) sowie auf die Linienbreite ΔB_{pp} (••••) des Niederfeldsignals getrappter H^\bullet -Atome; b) normierter amorpher Anteil y in den getemperten $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -Proben in Abhängigkeit von der Tempertemperatur; c) zeitlicher Verlauf der Abreaktion der H^\bullet -Atome in AlF_3 bei 80 und 110 °C Messtemperatur als Funktion der normierten Amplituden A/A_0 ; Tempertemperatur 200 °C; d) zeitlicher Verlauf der Abreaktion der H^\bullet -Atome in AlF_3 bei 200 und 250 °C Messtemperatur als Funktion der normierten Amplituden A/A_0 ; Tempertemperatur 400 °C.

statistisch verteilt, was sich unmittelbar auf die Spinkopplungsparameter der getrappten H^\bullet -Atome auswirkt. ESR-Untersuchungen bei verschiedenen Frequenzen (S-, X-, Q-Band; d.h. bei 3,8, 9,5 und 34 GHz) ergaben, dass sich diese statistischen Effekte im Wesentlichen in den Verteilungen der anisotropen Hyperfeinkopplungen widerspiegeln. Unter chemischem Aspekt erscheint eine Modifizierung der s-Elektronendichte des H-Atoms infolge differenzierter abstoßender Wechselwirkung in der käfigartigen Substruktur (siehe Abbildung 3d) wahrscheinlicher als eine Verteilung der g -Komponenten, die von den vergleichsweise hoch liegenden angeregten Zuständen abhängt.^[27] Spin-Flip-Übergänge^[28] sind im Vergleich zu denen im $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{R}_8$ -Käfig weniger gut spektral auflösbar (siehe Abbildung 1b^[18]). Offensichtlich sind die individuellen Linienbreiten in AlF_3 infolge der Wechselwirkung mit den unmittelbar benachbarten ^{19}F -Kernen wesentlich größer. Die Spinrelaxation (Mikrowellensättigung bei $T \leq 10$ K) der getrappten H^\bullet -Atome unterscheidet sich ebenfalls deutlich von der im $\text{Si}_8\text{O}_{12}\text{R}_8$ -Käfig. Beim $\text{AlF}_3/\text{H}^\bullet$ tritt eine Sättigungsverbreiterung infolge magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den ^{19}F -Kernen im Spektrum auf (Abbildung 1b, c). Diese Verbreiterung ist begleitet von nur geringen Änderungen der Signalamplituden.

Die AlF_3 -Matrix ist offensichtlich in der Lage (siehe auch $\text{CaF}_2/\text{H}^\bullet$ ^[7, 17]) die H^\bullet -Atome aufgrund der Pauli-Abstoßung über einen weiten Temperaturbereich gut zu stabilisieren.^[29] Ausschnitte aus den Strukturen von CaF_2 und AlF_3 sowie die Strukturen lokaler Käfige, die zur Aufnahme von H^\bullet -Atomen

befähigt sind, sind in Abbildung 3a–d dargestellt. Der zeitliche Verlauf des Abbaus der H^\bullet -Signale im AlF_3 (Abbildung 2c, d) verdeutlicht die direkte Abhängigkeit der kinetischen Parameter der getrappten H^\bullet -Atome vom Ordnungszustand der Matrix. Während bei der bei 200 °C getemperten Probe (amorpher Anteil 41 %) H^\bullet -Atome und deren Abreaktion oberhalb 110 °C nicht mehr beobachtet werden können, sind die H^\bullet -Atome in der bei 400 °C getemperten Probe (amorpher Anteil 20 %) thermisch wesentlich stabiler und die Abreaktion kann bei Temperaturen bis zu 250 °C verfolgt werden (Abbildung 2c, d). Unter makroskopischem Aspekt lässt sich dieser Befund mit der allgemeinen Erfahrung in Einklang bringen, dass amorphe sowie strukturell nicht perfekte Systeme eine größere chemische Reaktivität aufweisen. Als Nebenbedingung ist hier jedoch zu berücksichtigen, dass bei höheren Temperaturen stabilisierte H^\bullet -Atome eine *symmetrische* Umgebung verlangen, die aufgrund der abstoßenden Wechselwirkungen verhindert, dass die H^\bullet -Atome chemische Reaktionen eingehen oder den Käfig verlassen können. Die experimentellen Abreaktionskurven (ESR-Intensitäts-Zeit-Profile, Abbildung 2c, d) konnten sinnvoll nur auf der Basis eines Geschwindigkeitsgesetzes 2. Ordnung ausgewertet werden und führten zu den in Tabelle 1 zusammen-

gestellten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien. Es wird deutlich, dass die Matrices mit dem höchsten amorphen Anteil die niedrigsten Aktivierungsenergien lie-

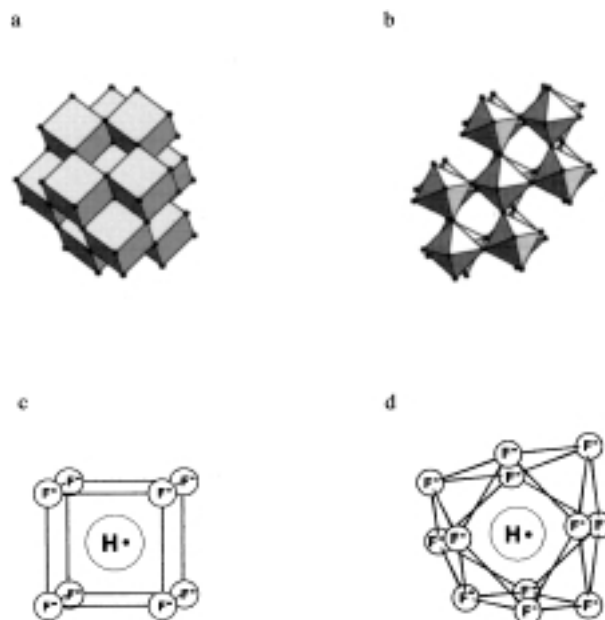


Abbildung 3. Ausschnitte aus den Strukturen von a) CaF_2 (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$) und b) $\alpha\text{-AlF}_3$ (Raumgruppe $R\bar{3}c$); Strukturen lokaler, aus F-Atomen gebildeter Käfige, die sich für die Aufnahme von H^\bullet (unter Berücksichtigung des van-der-Waals-Radius von H^\bullet) eignen: c) in CaF_2 : $R_{\text{F-F}} = 2,709$ (benachbart), 4,709 Å (diagonal); d) in $\alpha\text{-AlF}_3$: $R_{\text{F-F}} = 2,541$, 3,065, 4,105, 5,032 Å.

fern. Damit stützen die experimentellen Befunde im Unterschied zu denen mit molekularen Fallen^[18] die Annahme der Beteiligung auch weiter entfernter Strukturelemente an der Stabilisierung von H[•] sowie eine hinreichende Mobilität potentieller Reaktionspartner für die H[•]-Abreaktion.

Als günstig für das Langzeit-H[•]-Trapping in AlF₃ haben sich H[•]-Spender erwiesen, die im Volumen der Kristallite lokalisiert sind. Dafür schafft die Entwässerung von AlF₃-Hydraten unter quasiisobaren Bedingungen^[1] geeignete Voraussetzungen. Oberflächlich mit D₂O behandelte (entwässerte) AlF₃-Proben gaben zwar die typischen Signale getrappter D[•]-Atome, jedoch mit einer Intensität von 3–5 % der gleichzeitig getrappten H[•]-Atome. Weiterhin konnte festgestellt werden, dass reine, kristalline Proben von CaF₂ sowie von Na₃AlF₆ nach γ -Bestrahlung bei 300 K keine nachweisbaren Anteile von H[•] gaben. Im Unterschied dazu lieferten die entsprechenden OH-verunreinigten Pulver unter gleichartigen Bedingungen intensive ESR-Signale getrappter H[•]-Atome. Generell sinkt mit steigendem Anteil beweglicher H₂O-Moleküle, OH-Gruppen oder H-Brücken-Strukturen in der Probe die Ausbeute an H[•] bei Raumtemperatur erheblich. In der α - sowie der β -AlF₃·3H₂O-Probe konnten bei $T \geq 300$ K keine H[•]-Atome getrappt werden. Im Bereich tieferer Temperaturen hingegen ($T \leq 100$ K) können H[•]-Atome auch in solchen Fällen immer noch in gut nachweisbaren Konzentrationen stabilisiert werden.^[26] Eine weitere Unterstützung erfährt dies durch die für die Hydrate von Calciumsulfat erhaltenen Ergebnisse: Bei Raumtemperatur konnte H[•] nur im Hemihydrat (CaSO₄·0.5H₂O) getrappt werden.^[8, 11] Zum Dihydrat liegen bisher keine derartigen Befunde vor.

Die Konzentration der gebildeten und stabilisierten Wasserstoffatome hängt generell von der Art und Konzentration der inkorporierten Übergangsmetallionen ab. Am Beispiel von AlF₃ konnte gezeigt werden, dass z.B. bei Fe³⁺-Konzentrationen oberhalb von 0.1 Mol-% die schnelle Rekombination von Strahlendefekten an Effektivität gewinnt und damit zunehmend das Trapping reaktiver Spezies verhindert.

Experimentelles

Als Untersuchungsmethode wurde die Multifrequenz-ESR-Spektroskopie (S-, X-, Q-Band) in Kombination mit der Thermoanalyse, gezielten chemischen Experimenten und der Röntgenbeugung gewählt. Für die zweifelsfreie Detektion von getrappten H[•]-Atomen ist die ESR die Methode der Wahl. Im X-Band konnte der Temperaturbereich von $4.2 \leq T \leq 600$ K zur Charakterisierung von H[•] genutzt werden, d.h., es resultierte ein Beobachtungsfenster von über 500 Grad. Die ESR-Spektroskopie liefert hier anhand des spezifischen Hyperfeinmusters (Abbildung 1) einen einfachen und direkten Nachweis der H[•]-Atome. Alle ESR-Untersuchungen wurden im μ W-Bereich oder deutlich unterhalb der Mikrowellensättigung durchgeführt (max. 2 mW). Zur γ -Bestrahlung wurde eine ⁶⁰Co-Quelle genutzt und durchschnittlich eine Dosis von 100 kGy angewandt. Die Proben wurden thermisch in einem Ofen unter Verwendung eines Labyrinth-Pt-Tiegels (Q-Tiegel) präpariert.^[1] Die Ausgangssubstanzen (α - und β -AlF₃·3H₂O) wurden jeweils 1 h bei Temperaturen zwischen 50 und 800 °C getempert. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in mehrfacher Hinsicht reproduziert. Es wurde von verschiedenen AlF₃-Chargen ausgegangen, die auf unterschiedliche Weise synthetisiert wurden. Sowohl α - als auch β -AlF₃·3H₂O führen bei geeigneter thermischer Behandlung zu Produkten, die nach γ -Bestrahlung die H[•]-Atome einfangen können. Unterschiede bestehen hinsichtlich Ausbeute und chemischem sowie spindynamischem Verhalten der getrappten H[•]-Atome.

Eingegangen am 22. Dezember 1999 [Z14446]

- [1] G. Scholz, R. Stösser, S. Sebastian, E. Kemnitz, J. Bartoll, *J. Phys. Chem. Sol.* **1999**, 60, 153–162.
- [2] G. Scholz, *J. Solid State Chem.* **1998**, 139, 27–36.
- [3] G. Scholz, R. Stösser, T. Grande, S. Aasland, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1997**, 101, 1291–1296.
- [4] R. Stösser, G. Scholz, *Appl. Magn. Res.* **1997**, 12, 167–181.
- [5] R. Stösser, G. Scholz, *Appl. Magn. Res.* **1998**, 15, 449–468.
- [6] E. Duval, J. Serughetti, R. Louat, *Solid State Comm.* **1970**, 8, 1155–1158.
- [7] S. L. Sligar, H. Blum, *Phys. Rev. B* **1971**, 3, 3587–3592.
- [8] H. Kon, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 573–574.
- [9] R. G. Bessent, W. Hayes, J. W. Hodby, P. H. S. Smith, *Proc. R. Soc. London A* **1969**, 309, 69–90.
- [10] B. Welber, *Phys. Rev. A* **1964**, 136, 1408–1412.
- [11] A. M. Belongov, A. G. Grammakov, A. S. Serdjuk, S. A. Suppé, *Proc. Colloq. AMPERE* **1970**, 16, 943.
- [12] N. Papp, K. P. Lee, *J. Magn. Reson.* **1975**, 19, 245–249.
- [13] L. E. Iton, J. Turkevich, *J. Phys. Chem.* **1978**, 82, 200–214.
- [14] R. Sasamori, Y. Okane, T. Isobe, Y. Matsuda, *Science* **1994**, 265, 1691–1693.
- [15] K. Ogoh, S. Takaki, C. Yamanaka, M. Ikeya, E. Ito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1996**, 65, 844–847.
- [16] R. A. B. Devine, K. Hübner, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 7281–7283.
- [17] J. L. Hall, R. T. Schumacher, *Phys. Rev.* **1962**, 127, 1892–1912.
- [18] M. Päch, R. Stößer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, 101, 8360–8365.
- [19] F. Hill, G. Lehmann, *Z. Naturforsch. A* **1978**, 33, 1484–1486.
- [20] J. M. Baker, A. Cox, A. J. O'Connell, R. C. C. Ward, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, 3, 6189–6193.
- [21] Y. Ueda, Y. Kazumata, M. Nishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1977**, 16, 1743–1745.
- [22] A. V. Egranov, V. V. Otroshok, B. P. Chernyago, *Phys. Status Solidi B* **1991**, 167, 451–458.
- [23] A. V. Egranov, *Phys. Status Solidi B* **1993**, 179, 323–327.
- [24] LiF:OH⁻,^[6] CaF₂,^[7, 13, 17] CaSO₄·0.5H₂O,^[8, 11] BaF₂,^[9, 10] BaSO₄,^[11] SiO₂-Oberfläche,^[12] Si₃O₂R₈-Käfige,^[14, 18] SiO₂-Hochdruckmodifikationen,^[15, 16] NaAl₃(OH)₄(PO₄)₂,^[19] Li₂O,^[20, 21] LiF:H[•], Mg²⁺,^[22, 23]
- [25] H. Dilger, E. Roduner, R. Scheuermann, J. Major, M. Schefzik, R. Stößer, M. Päch, D. G. Fleming, *Phys. Condens. Matter* **1999**, im Druck.
- [26] R. Stösser, J. Bartoll, L. Schirrmeister, R. Ernst, R. Lück, *Appl. Radiat. Isot.* **1996**, 47, 1489–1496.
- [27] P. J. Bruna, G. H. Lushington, F. Grein, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 258, 427–430.
- [28] Als Satelliten an den Hyperfeinlinien der H[•]-Atome erkennbar.^[18]
- [29] F. J. Adrian, *J. Chem. Phys.* **1960**, 32, 972–981.