

Über die Ladungsträgererzeugung in Lösungen, die Stickstoff-Heterocyclen enthalten

H. BÄSSLER und N. RIEHL

Physik-Department der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. **20 a**, 227–234 [1965]; eingegangen am 4. November 1964)

In preceding papers a model for the generation of charge carriers in organic liquids was developed. The activation energy of the dc-conductivity specific for one compound was said to be the sum of a resonance and a COULOMB part: $E_1 = E' + \frac{1}{2} E_T$ (the factor $\frac{1}{2}$ is due to bimolecular recombination). Measurements with aza-compounds show that E_1 is decreasing linearly with increasing calculated π -electron-density at the N-atom. This fact argues for electrons to be the majority charge-carriers. E' is the energy necessary to localize one electron at the N-atom for a short time, E_T is the further separation-energy. With charge-transfer-complexes formed by acridine with aromatic hydrocarbons, E' increases proportional to the electron-affinity of the hydrocarbons. For energetic reasons it can be assumed that the separated electron moves as a solvatised one through the liquid. An extrapolation shows that the proposed model holds for unsubstituted aromatic hydrocarbons too, but not for aliphatic ones. This is confirmed by experiments. Furthermore, arguments will be developed to distinguish between the conductivity specific for one compound and the conductivity due to impurities. In certain cases the impurity concentration can be estimated from the $\sigma(1/T)$ curve.

Für die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit organischer Flüssigkeiten findet man das Gesetz ¹

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right).$$

Die Aktivierungsenergie E_1 charakterisiert dabei eine bestimmte Molekülsorte. Der Anteil σ_1 überwiegt bei genügender Reinheit und höherer Temperatur (bezogen auf das Temperaturintervall der flüssigen Phase) den Anteil σ_2 . Dieser wird durch Komplexe zwischen Fremd- und Grundsubstanzmolekülen verursacht. Bei Carbonylverbindungen nimmt E_1 linear mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der Infrarotschwingung der Carbonylgruppe gemäß der Gleichung ab ^{2,3}:

$$E_1 = 8,7 \cdot 10^{-4} \tilde{\nu} - 0,9 \text{ (eV)}.$$

Da außerdem $\tilde{\nu}$ nahezu linear abnimmt mit zunehmender Anteiligkeit b^2 der polaren Grenzstruktur $\text{>C}^{\oplus} - \text{O}^{\ominus}$ am mesomeren Bindungszustand



kann man auf Linearität zwischen der Abnahme von E_1 mit steigenden b^2 schließen. Dies legt folgendes Modell für die Ladungsträgererzeugung nahe: Innerhalb eines Moleküls erfolgt durch Aufwendung der

„mesomeren“ Energie E' eine kurzzeitige Ladungstrennung, durch die eine negative Überschußladung am Sauerstoff lokalisiert wird. Durch weitere Zuführung der COULOMB-Energie E_{Coul} kann dieses Elektron vom positiven Molekülrest getrennt werden, so daß sich als gesamte Aktivierungsenergie $E_1 = E' + \frac{1}{2} E_{\text{Coul}}$ ergibt. In der vorliegenden Arbeit soll diese Modellvorstellung an Hand von Meßergebnissen an cyclischen Verbindungen, die Stickstoff als Heteroatom enthalten, überprüft werden.

I. Meßergebnisse

Eine Beschreibung der verwendeten Meßzelle findet sich in einer vorangegangenen Arbeit ⁴. Dort wird auch die Möglichkeit diskutiert, die für eine Substanz charakteristische Aktivierungsenergie E_1 in einem Lösungsmittel zu bestimmen, das mit der Substanz keine Komplexe bildet und dessen eigener E_1 -Wert höher liegt als der zu messende. Kann aber der E_1 -Wert einer Substanz in Lösung bestimmt werden, so ist damit auch die Möglichkeit gegeben, daß der früher ¹ als „Eigenleitung der Grundsubstanz“ gedeutete Hochtemperaturteil σ_1 einer „reinen Substanz“ spezifisch für eine Verunreinigung ist. Um hier eine eindeutige Unterscheidung zu treffen, können zweierlei Versuche angestellt werden:

¹ H. BÄSSLER, Phys. kondens. Materie **2**, 187 [1964].

² H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Physics Letters **12**, 101 [1964].

³ H. BÄSSLER u. N. RIEHL, Z. Naturforschg. **20 a**, 85 [1965].

⁴ H. BÄSSLER, Z. Naturforschg. **19 a**, 1389 [1964].






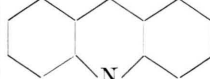
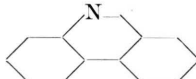
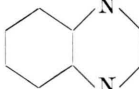
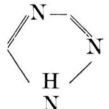

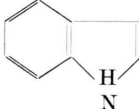

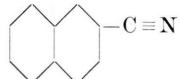
1. Fortschreitende Reinigung der Substanz bewirkt keine Erniedrigung bzw. Änderung von σ_{01} und E_1 . Ausreichende Reinigung wird allerdings nur durch das Zonenschmelzverfahren erzielt. Bei Flüssigkeiten ist dies nur unter großem apparativem Aufwand möglich. Zudem liegt in polaren Medien σ_2 beträchtlich höher als in unpolaren, da E_2 infolge der höhe-

ren Dielektrizitätskonstanten kleiner ist ⁵,

$$E_2 = e^2 / (2 \epsilon r),$$

d. h. σ_1 würde meist von σ_2 überdeckt werden. Außerdem erfolgt bei höher schmelzenden Substanzen leicht thermische Zersetzung.

2. Daher ist die Untersuchung der Lösung (relative Konzentration ca. 10^{-3}) der Substanz in einem genügend reinen, inerten Lösungsmittel mit höherem E_1 vorzuziehen. Aus dem Vergleich der $\sigma(1/T)$ -Kurven für reines Lösungsmittel und Lösung kann man eindeutig auf den E_1 -Wert des gelösten Stoffes schließen. Für σ_2 ist die DK des unpolaren Lösungsmittels bestimmend ($\epsilon \approx 2$, d. h. $E_2 \approx 0,4$ eV), so daß der Einfluß von Verunreinigungen des gelösten Stoffes auf σ_2 meist vernachlässigbar ist. Auf diese Weise wurden die Aktivierungsenergiewerte E_1 der Stickstoffverbindungen (siehe Tab. 1) und der unsubstituierten Kohlenwasserstoffe (Tab. 2) bestimmt (Meßfehler: $\Delta E_1 = \pm 0,01$ eV).

Substanz	Formel	E_1 (eV) Lösungsm.
Pyridin		0,50 Cyclohexan, n-Heptan
Chinolin		0,465 Heptan
Isochinolin		0,525 Dekalin, n-Heptan
Acridin		0,425 Dekalin, n-Heptan
Phenanthridin		0,48 Dekalin
Chinoxalin		0,52 Dekalin, n-Heptan 0,55 Naphthalin
1,2,4-Triazol		0,57 Dekalin
1,2-Pyrazol		0,47 Dekalin
Indol		ca. 0,87 Naphthalin, Cyclohexan
Anilin		ca. 0,87 Naphthalin
Azobenzol		0,47 Naphthalin
Cyannaphthalin		0,62 Naphthalin

Tab. 1. Aktivierungsenergie E_1 für verschiedene stickstoffhaltige Verbindungen.

Substanz	E_1 (eV)
Naphthalin	0,865
Diphenyl	0,87
Terphenyl	0,87
Diphenylhexatrien	0,86
Anthracen	0,86
Pyren	0,855
Perylen	0,845
Coronen	0,78

Tab. 2. E_1 -Werte für unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

Entgegen früheren Behauptungen konnte dagegen bei genügend reinen Proben von n-Hexan, n-Heptan und Cyclohexan kein σ_1 -Bereich mit der Aktivierungsenergie 0,87 eV der aromatischen Kohlenwasserstoffe sichergestellt werden. Insbesondere lag die an Cyclohexan in einer Druckkammer (unter Cyclohexan-Atmosphäre) bei 270 °C gemessene Leitfähigkeit um nahezu 3 Zehnerpotenzen unter dem für aromatische Kohlenwasserstoffe gemessenen Wert. Die Aktivierungsenergie betrug in diesem Temperaturgebiet etwa 0,5 eV, was auf das Vorliegen des σ_2 -Bereiches schließen läßt. Die Aktivierungsenergie für Eigenleitung scheint beträchtlich höher als 0,87 eV zu sein. „Reines“ Dekalin liefert zwar einen σ_1 -Ast der $\sigma(1/T)$ -Kurve mit $E_1 = 0,77$ eV, da aber σ_{01} um nahezu den Faktor 10^2 kleiner ist als für die in Tab. 4 genannten Kohlenwasserstoffe

⁵ H. VOGEL u. H. BÄSSLER, Z. Naturforschg. **19 a**, 1070 [1964].

($\sigma_{01} = 4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, Fehler: Faktor 2), scheint hier eine Verunreinigung aromatischen Charakters eine Eigenleitung des Dekalins vorzutauschen. (Im Temperaturintervall $25 \dots 60^\circ \text{C}$ findet auch FORSTER bei gesättigten Kohlenwasserstoffen keine Andeutung eines σ_1 -Bereiches⁶.) Die durch die Konstanten $E_1 = 0,87 \text{ eV}$, $\sigma_{01} \approx 3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmte einheitliche Leitfähigkeit flüssiger Kohlenwasserstoffe bei höheren Temperaturen tritt also nur bei aromatischen, unsubstituierten Kohlenwasserstoffen auf.

II. Diskussion

a) Grundvorstellung

Wird im Benzolmolekül eine C–H-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt, so bleibt – grob betrachtet – das Bindungssystem des Rings erhalten. (Stickstoff besitzt den Elektronenzustand $1s^2 2s^2 2p^3$.) Ebenso wie die C–H-Gruppe bindet es seine beiden Ringnachbarn durch zwei sp^2 -Bastardbindungen, während das restliche π -Elektron zur Wechselwirkung mit den übrigen fünf π -Elektronen der C-Atome zur Verfügung steht. Da infolge seiner um eine Einheit höheren Kernladung Stickstoff elektronegativer ist als Kohlenstoff, sind die sechs π -Elektronen nicht mehr gleichmäßig über die Ringatome verteilt, vielmehr übt das N-Atom einen Elektronensog aus. Theoretische Berechnungen nach dem MO-Verfahren ergeben für Pyridin die in Abb. 1 gezeigte Elektronenverteilung. Qualitativ kann man die Anhäufung von Elektronen am N auch an Hand der Grenzstrukturen (siehe Abb. 2) verstehen. Es tritt also im

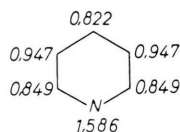


Abb. 1. π -Elektronenverteilung im Pyridin-Molekül.

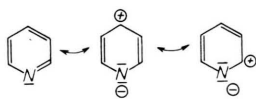


Abb. 2. Polare Grenzstrukturen des Pyridin-Moleküls.

Grundzustand eine gewisse Ladungstrennung innerhalb des Moleküls auf, die einen Gewinn an Mesomerieenergie bewirkt. Für eine Reihe weiterer Heterocyklen liegen ebenfalls Berechnungen der π -Elektronenverteilung im Molekül vor, allerdings nach zwei verschiedenen Methoden. Die Störungs-

theorie 1. Ordnung liefert nur Relativwerte⁷, die im Mittel noch mit 1,56 zu multiplizieren sind, um mit den nach dem MO-Verfahren ermittelten Absolutwerten⁸ übereinzustimmen. Durch Vergleich beider Methoden erhält man die in Tab. 3 zusammengestellten Werte.

Substanz	π -Elektronendichte am N
Pyridin	1,585
Chinolin	1,633
Isochinolin	1,560
Acridin	1,705
Phenanthridin	1,625
Chinoxalin	1,593

Tab. 3. π -Elektronendichte am N-Atom von Aza-Verbindungen.

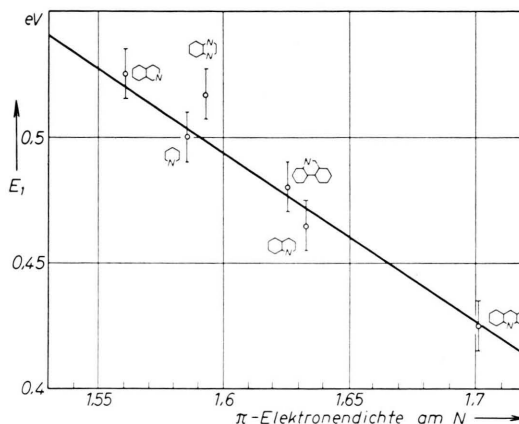


Abb. 3. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_1 von der π -Elektronendichte am N-Atom.

Abb. 3 zeigt, daß die gemessenen Aktivierungsenergiwerte E_1 linear mit der π -Elektronendichte $[\pi]$ am Stickstoff abnehmen. Die Geradengleichung lautet:

$$E_1 = -0,64[\pi] + 1,52 \text{ (eV)}. \quad (1)$$

Extrapolation der Geraden liefert:

$$E_1([\pi] = 1) = 0,88 \text{ eV}, \quad E_1([\pi] = 2) = 0,24 \text{ eV}.$$

Es ist somit nachgewiesen, daß der lineare Zusammenhang zwischen E_1 und $[\pi]$, auf den bei den Carbonsylverbindungen nur geschlossen wurde, tatsächlich besteht. Damit wird auch das aufgestellte Modell

⁶ E. O. FORSTER, J. Chem. Phys. **40**, 86 [1964].

⁷ H. C. LONGUET-HIGGINS u. C. A. COULSON, J. Chem. Soc., Lond. **1949**, 971.

⁸ C. A. COULSON u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **193**, 447 [1948].

für die Ladungsträgererzeugung bestätigt: Zur zeitweiligen Lokalisierung eines Elektrons am Stickstoffatom (Bildung des „kurzlebigen Ionenpaares“⁹) muß die Energie

$$E' = E_1 - E_1([\pi] = 2) = -k_1[\pi] + k_2 \quad (2)$$

aufgewendet werden. Für Heterocyclen mit einem N-Atom im Molekül gelten die Werte: $k_1 = 0,64$ eV, $k_2 = 1,28$ eV. Es ist k_1 ein Maß für die „Verschieblichkeit“ eines π -Elektrons im Molekül. Ist im Molekül ein zweites elektronegatives N-Atom vorhanden, so ist k_1 etwas kleiner. Dies dürfte der Grund dafür sein, daß Chinoxalin einen höheren E_1 -Wert liefert, als nach Gl. (1) zu erwarten ist.

Die zur völligen Trennung des lokalisierten Elektrons vom Muttermolekül nötige Energie beträgt

$$E_T = 2 E_1([\pi] = 2) = 0,48 \text{ eV.}$$

Der Wert stimmt etwa mit dem bei Carbonylverbindungen gefundenen überein ($\approx 0,4$ eV). In Analogie zur Niedertemperaturleitfähigkeit, bei der die Trennungsenergie erwiesenermaßen rein coulombisch ist⁵ [$E_2 = e^2/(2 \epsilon r)$], wurde E_T ebenfalls als COULOMB-Energie aufgefaßt³. Bei Annahme eines Hüpfmechanismus für die Ladungstrennung bedeutet das folgendes: Zur Abtrennung des lokalisierten Elektrons vom Muttermolekül muß eine verminderte Ionisierungsenergie I' zuzüglich der COULOMB-Energie aufgewendet werden, beim Einbau in das Elektronensystem des Nachbarmoleküls wird die durch Polarisationseffekte vergrößerte Elektronenaffinität $A' = A + E_p$ frei. Die gesamte Trennungsenergie beträgt

$$E_T = I' - A' + E_{\text{Coul}}. \quad (3)$$

Das Experiment liefert $E_T = E_{\text{Coul}}$, d. h. $I' = A'$. Da die Molekülniveaus sich in der Flüssigkeit nur geringfügig von denen im Gaszustand unterscheiden, können für die Abschätzung folgende Werte angenommen werden: $I \approx 9$ eV, $A \approx -1$ eV, $E_p \approx 2$ eV (die negative Ladung induziert am Nachbarmolekül eine entgegengesetzte positive), d. h. damit $I' = A'$ ist, müßte die Ionisierungsenergie infolge intramolekularer Ladungstrennung um etwa 8 eV gesenkt werden! Dieser hohe Wert kommt dadurch zustande, daß die untersten unbesetzten Niveaus der Neutralmoleküle sehr hoch liegen, d. h. $A < 0$ (vor allem bei Lösungsmittelmolekülen wie Heptan, Dekalin etc.).

Bei der Kleinheit von E_T , das man auch als Dissoziationsenergie des Excitons bezeichnen kann, ist es daher unwahrscheinlich, daß die Ladungsträger von Molekül zu Molekül hüpfen und dabei jeweils in das Elektronensystem des Moleküls eingebaut werden, bei dem sie sich gerade befinden. Es liegt vielmehr die Annahme nahe, daß in den untersuchten organischen Flüssigkeiten solvatisierte freie Elektronen existieren können, die nur durch Polarisationskräfte an die Grundsubstanzmoleküle gebunden sind. (Solvatisierte Elektronen treten beispielsweise bei der Lösung von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak auf.) Hinweise auf freie oder solvatisierte Elektronen wurden auch bei der Untersuchung von pulssierenden Strömen gefunden, die bei kontinuierlicher γ -Bestrahlung von n-Hexan auftraten¹⁰. Außerdem schlossen SENFTLEBEN und SCHNABEL¹¹ aus der gemessenen Korrelation zwischen Wärmeübergang und elektrischem Feld bei isolierenden Flüssigkeiten auf das Vorhandensein von solvatisierten Ladungsträgern.

Die Energiebilanz nach Gl. (3) lautet in diesem Fall:

$$E_T = I' - S + E_{\text{Coul}}. \quad (3)$$

Da die Solvationsenergie $S \gg A$ sein wird, ist die Bedingung $I' - S = 0$ viel eher erfüllbar als $I' - A' = 0$. Selbstverständlich läßt sich durch die Annahme solvatisierender Elektronen auch die Ladungstrennung im Bereich der Niedertemperaturleitfähigkeit σ_2 erklären, da es für die Fortbewegung eines Ladungsträgers unwesentlich ist, ob er durch ein Molekül oder durch einen Komplex gebildet wurde.

b) Einfluß von Assoziatbildung auf E_1

Ein weiteres Argument für den ursächlichen Zusammenhang zwischen E_1 und der π -Elektronendichte am N-Atom liefern die Messungen an Assoziaten von N-Heterocyclen mit unsubstituierten Aromaten. Acridin, dessen N-Atom eine negative Überschußladung von 0,705 Elementarladungen trägt, vermag mit Aromaten (z. B. Anthracen) schwache „charge-transfer-Komplexe“ zu bilden. Dabei wird die Überschußladung am Stickstoff teilweise zur CT-Komplexbildung „verbraucht“. Die Folge ist eine Verringerung der Elektronendichte am N, die nach unserem Bild eine Erhöhung der Aktivierungsenergie

⁹ N. RIEHL, *Ann. Phys., Lpz.* (6) **20**, 93 [1957].

¹⁰ A. H. SAMUEL, F. O. HALLIDAY, A. K. KEAST u. S. I. TAIMUTY, *Science* **144**, 839 [1964].

¹¹ H. SENFTLEBEN u. P. SCHNABEL, *Z. Phys.* **173**, 29 [1963].

E_1 bewirken müßte. Dieser Effekt wird auch beobachtet. (Siehe Abb. 4 und Tab. 4; es wurden jeweils etwa 6 mg Acridin zusammen mit 15 mg des Kohlenwasserstoffs in ca. 5 g Dekalin gelöst.)

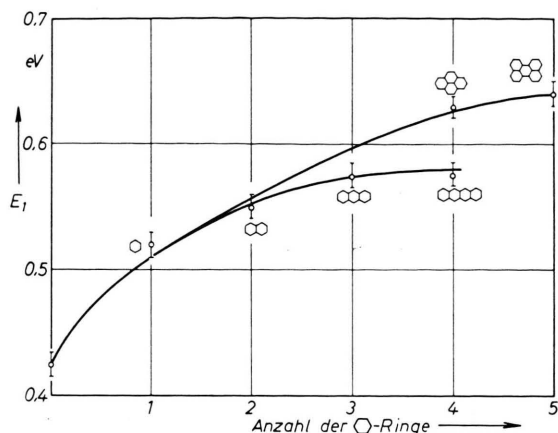


Abb. 4. E_1 für verschiedene Acridin-Kohlenwasserstoff-Komplexe.

Akzeptor	E_1 (eV)	$A_{\text{exp.}}^{12}$ (eV)	$A_{\text{extrap.}}$ (eV)
<i>Donator: Acridin</i>			
—	0,425		
Benzol	0,52	— 0,54	
Naphthalin	0,55	0,65	
Diphenyl	0,54	0,41	
Anthracen	0,575	1,19	
Tetracen	0,58	ca. 1,50	
Pyren	0,63		$2,7 \pm 0,3$
Perylen	0,64		$2,9 \pm 0,3$
<i>Donator: Pyridin</i>			
—	0,50		
Benzol	0,57		

Tab. 4. E_1 -Werte sowie Elektronenaffinität A der Kohlenwasserstoffe für verschiedene Komplexe zwischen Heterocyclen und Kohlenwasserstoffen. Letzte Spalte: Extrapolierte A -Werte.

Aus Abb. 5 ist ersichtlich, daß E_1 , wie erwartet, mit zunehmender Elektronenaffinität der Kohlenwasserstoffe ansteigt. Durch Extrapolation der Geraden erhält man die in Tab. 4 erwähnten Werte für die Elektronenaffinität von Pyren und Perylen. Es ist offensichtlich, daß A schwächer zunimmt, wenn an Naphthalin die weiteren Benzolringe in linearer Kette angelagert werden. Da in diesem Fall ein Benzolkern maximal zwei Nachbarn besitzt, ist die Konjugationswechselwirkung geringer als bei den vernetzten Molekülen Pyren und Perylen. Aus der

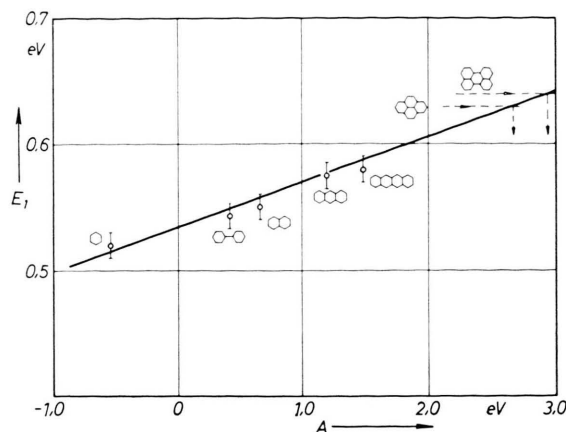


Abb. 5. Acridin-Kohlenwasserstoff-Komplexe: Abhängigkeit der Acridin-Aktivierungsenergie von der Elektronenaffinität des Komplexpartners.

Erhöhung von E_1 bei Assoziatbildung kann allerdings nach Abb. 3 nicht qualitativ auf die Verringerung der π -Elektronendichte am N-Atom geschlossen werden, da infolge der Elektronen-akzeptierenden Wirkung der Kohlenwasserstoffe die Konstante k_1 in Gl. (2) klein sein kann.

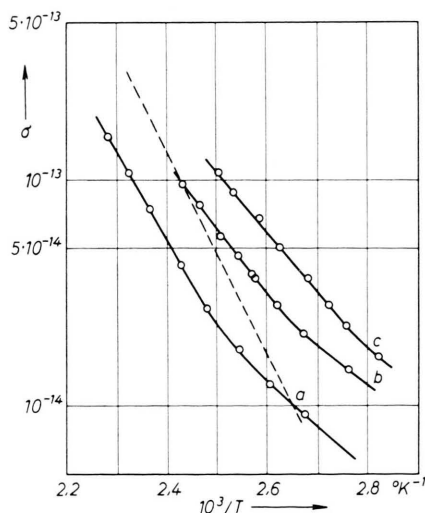


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. a) „reines“ Dekalin, b) Acridin-Anthracen-Komplex in Dekalin gelöst, c) Acridin-Naphthalin-Komplex in Dekalin gelöst. Gestrichelt: unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

An dieser Stelle kann auch eine kleine Korrektur an der eingangs erwähnten Additivität von σ_1 und σ_2 eingefügt werden. Wie aus Abb. 6 ersichtlich, erfolgt der Übergang von σ_1 zu σ_2 zu rasch, als daß $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ streng gültig sein kann. Es gilt vielmehr

$$\sigma = \begin{cases} \sigma_1 + \sigma_2 & \text{für } T < T_{\text{Ü}} \\ \sigma_1 & \text{für } T > T_{\text{Ü}} \end{cases}$$

¹² N. S. HUSH u. I. A. POPLE, Trans. Faraday Soc. **51**, 600 [1955].

(T_{ii} = reinheitsabhängige Übergangstemperatur zwischen σ_1 und σ_2). Für den Fall, daß die Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels vernachlässigbar ist, bietet sich folgende Erklärung an: Bei Komplexen treten zwei Prozesse auf, die die potentiellen Ladungsträger liefern: 1. Charge-transfer-Übergang eines Elektrons vom Donator zum Akzeptor (ohne merklichen Energieaufwand). 2. Anregung des Donators (Energieaufwand E'). Die Zahl der „kurzlebigen Ionenpaare“ beträgt dann

$$n' = N \exp(-E'/kT) + wN. \quad (4)$$

(N = Konzentration der Komplexe, w = Wahrscheinlichkeit, daß am Akzeptor ein Elektron „ablösbereit“ lokalisiert wird.) Eigenleitung des Donators setzt ein, wenn $\exp(-E'/kT) \geq w$ ist. Wird aber dem Donator auf diese Weise ein Elektron entzogen, so wirkt er innerhalb des Komplexes nicht mehr als Donator, das heißt, w sinkt beträchtlich ab, es wird bei geringer Temperaturerhöhung $\sigma_2 \ll \sigma_1$. Wenn $T = T_{ii}$, muß $\exp(-E'/kT) \approx w$ sein. Daraus ergibt sich für die in Tab. 3 erwähnten Acridin-Kohlenwasserstoff-Komplexe im Mittel $w \approx 10^{-5}$ (siehe Tab. 5). Es ist also w wesentlich kleiner als die Anteiligkeit der polaren Struktur ($DA \longleftrightarrow D^+A^-$) am Grundzustand des Komplexes (ca. 10^{-2}). Allerdings hängt w noch vom Assoziationsgrad der Komplexkomponenten in der Lösung ab.

Akzeptor	T_{ii} (°C)	w
Donator: Acridin		
Benzol	75	$6 \cdot 10^{-5}$
Naphthalin	103	$6 \cdot 10^{-5}$
Anthracen	100	$3 \cdot 10^{-5}$
Tetracen	97	$2 \cdot 10^{-5}$
Pyren	112	$8 \cdot 10^{-6}$
Perylen	107	$5 \cdot 10^{-6}$

Tab. 5. „Ionizität“ w einiger Acridin-Kohlenwasserstoff-Komplexe.

An Hand der Größen w , der Konzentration N sowie der geschätzten Beweglichkeit ($\mu \approx 10^{-3}$ nach LEBLANC¹³) kann man σ_2 nach der Formel berechnen

$$\sigma_2 = e N w \mu \exp(-E_2/kT). \quad (5)$$

Für den Komplex Acridin-Anthracen in Dekalin gelten die Werte: $N = 3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $w = 2,5 \cdot 10^{-5}$,

$$\exp(-E_2/kT_{ii}) = 5,5 \cdot 10^{-6}.$$

Dies ergibt $\sigma_2(T = T_{ii}) = 6 \cdot 10^{-14} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$; der Meßwert lautet: $\sigma_2(T = T_{ii}) = 2 \cdot 10^{-14}$. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Man kann das Verfahren benutzen, um nach (5) die Verunreinigungskonzentration von „reinem“ Dekalin (siehe Abb. 6 – diese Dekalinprobe wurde nicht nachgereinigt!) abzuschätzen. Mit den Werten $T_{ii} = 120^\circ \text{C}$, $E' = 0,54 \text{ eV}$, $E_2 = 0,39 \text{ eV}$, $\sigma_2(T = T_{ii}) = 1,7 \cdot 10^{-14}$, N (Moleküldichte des Dekalins) $= 4 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, erhält man die relative Verunreinigungskonzentration $c = 0,02$. Man

kann noch auf einem anderen Weg zu diesem Ergebnis kommen: Für den σ_1 -Bereich der untersuchten Dekalinprobe erhält man $\sigma_{01} = 8 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Nimmt man an, daß die „reine Verunreinigung“ dasselbe σ_{01} besitzt wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe (naheliegender, da die Verunreinigung aromatischen Charakter besitzen muß), so erhält man $c = \frac{\text{Dekalin}}{\text{Kohlenw.}} = 2,5 \cdot 10^{-2}$. Die Übereinstimmung dieser auf ganz verschiedene Weise erhaltenen Ergebnisse spricht für die Richtigkeit des Modells, insbesondere für die Ähnlichkeit der Mechanismen, die σ_1 und σ_2 erzeugen.

Das Verfahren, aus Gl. (5) die Verunreinigungskonzentration zu berechnen, ist allerdings auf die Fälle beschränkt, bei denen der Eigenleitungsanteil der Grundsubstanz vernachlässigt werden kann. Ist dies nicht der Fall, so tritt in Gl. (4) noch der Term $N_0 \exp(-E'_0/kT)$ hinzu (wobei $N_0 \gg N$ und $E'_0 > E'$), so daß normalerweise E' nicht mehr identifizierbar ist.

c) Extrapolation der durch Gl. (1) definierten Geraden

Extrapoliert man die Gerade, die die π -Elektronendichte mit der Aktivierungsenergie E_1 verknüpft, zu $[\pi] = 1$, d. h. an keinem Atom ist eine Überschußladung vorhanden, wie es im Benzolmolekül realisiert ist, so erhält man

$$E_1([\pi] = 1) = 0,88 \pm 0,02 \text{ eV} \quad (\text{siehe Abb. 7}).$$

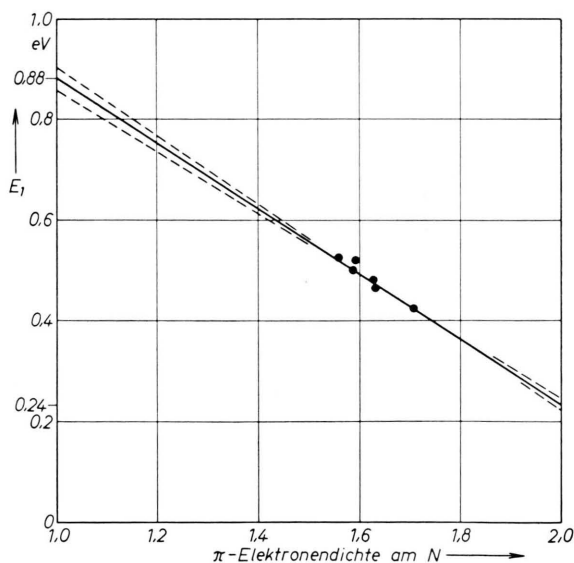


Abb. 7. Extrapolation der $E_1([\pi])$ -Geraden.

Innerhalb der Fehlergrenzen ist dies der für aromatische Kohlenwasserstoffe gemessene Wert (siehe Tab. 2). Diese verblüffende Übereinstimmung erhärtet die naheliegende Annahme, daß auch bei aromatischen Kohlenwasserstoffen die Ladungs-

¹³ O. H. LEBLANC JR., J. Chem. Phys. **30**, 1443 [1959].

trägererzeugung nach dem unter II a skizzierten Mechanismus erfolgt. Die innerhalb des Moleküls erfolgende Ladungsträgertrennung erfordert die Energie $E' = E_1 - \frac{1}{2} E_T$. Da die Polarisierbarkeit der π -Elektronen mit wachsender Molekülgröße und Vernetzung des π -Elektronensystems zunimmt, ist zu erwarten, daß auch k_1 [siehe Gl. (2)] bei zunehmender Ringanzahl etwas ansteigt und somit E_1 leicht abnimmt. Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß dieser Effekt tatsächlich auftritt. (Früher wurden diese Abweichungen als Meßungenauigkeiten betrachtet. Der jüngst für das 7-ringige Coronen gefundene Wert $E_1 = 0,78$ liegt aber außerhalb der Fehlergrenzen und spricht für einen realen Effekt.)

Insbesondere ist das Versagen der Theorie bei gesättigten Verbindungen (z. B. Heptan) ein Kriterium für ihre Anwendbarkeit auf mesomere Verbindungen.

Der E_1 -Wert eines Moleküls ist charakteristisch für das Atom höchster π -Elektronendichte im Molekül. In Indol oder Anilin ist der Stickstoff positiviert (Ladungsverteilung siehe Abb. 8), da infolge ver-

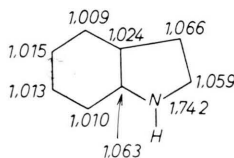


Abb. 8. π -Elektronenverteilung im Indol-Molekül.

änderter Bastardisierung das nicht-bindende $2s^2$ -Elektronenpaar an der Konjugation beteiligt ist. Die Mesomerie verursacht in diesen Fällen also einen Elektronenpump in den Ring hinein. (Ohne mesomeren Effekt wäre am N die Elektronendichte 2,0 vorhanden.) Gemäß Gl. (1) wäre daher für Indol $E_1 \approx 0,85$ eV zu erwarten ($[\pi] \approx 1,03$ an den C-Atomen des Ringes!). Tatsächlich kann für Indol und Anilin keine Abweichung von E_1 gegenüber dem Wert für Kohlenwasserstoffe beobachtet werden (Fehlergrenzen maximal $\pm 0,1$ eV). Eine exakte Bestimmung des E_1 -Wertes in C_6Cl_6 -Lösung scheitert an der ungenügenden thermischen Stabilität von Indol.

Die Messung an Indol scheidet auch die Möglichkeit aus, daß positive Teilladungen im Molekül die Aktivierungsenergie bestimmen. In Pyridin beträgt

die maximale positive Ladung eines C-Atoms im Ring $+0,15$ e. Falls der gegenüber Kohlenwasserstoffen um $0,37$ eV verminderte E_1 -Wert auf diese positive Ladung zurückzuführen wäre, müßte bei Indol, dessen stark elektronegativer Stickstoff $+0,25$ e trägt, E_1 noch wesentlich stärker erniedrigt sein¹⁴.

d) Beziehungen zwischen E_1 und der Elektronenaffinität

Bei der Deutung der Leitfähigkeit von Lösungen könnte man auch folgende Standpunkte einnehmen:

1. Die Ladungsträgererzeugung spielt sich ohne merklichen Energieaufwand an der Elektrode ab. Für die wandernden Ladungsträger fungieren die gelösten Moleküle als Traps. Die gemessene Aktivierungsenergie entspricht dann der Trap-Tiefe. In diesem Fall müßte aber E_1 mit der Elektronenaffinität A des gelösten Stoffes (bzw. der Grundsubstanz, wenn diese die Leitfähigkeit σ_1 bestimmt) linear zunehmen. (Die Ionisierungsenergie eines negativen Moleküls ist gleich A vermindert um Polarisations-

Substanz	E_1 (eV)	A (eV)
Naphthalin	0,865	0,65
Anthracen	0,86	1,19
Perylen	0,845	ca. 2,9
Pyridin	0,50	ca. -0,5
Chloranil	0,61	1,35
Trinitrobenzol	ca. 0,47	0,6

Tab. 6. Vergleich zwischen E_1 und Literaturwerten der Elektronenaffinität¹⁵ A .

oder Solvationsenergien.) Aus Tab. 6 ist aber ersichtlich, daß zwischen E_1 und A keinerlei Relation besteht. (Zwar ist den Absolutwerten von A kein großes Gewicht beizumessen, doch ist der Gang der A -Werte z. B. bei Kohlenwasserstoffen sichergestellt.) Außerdem ist A eine Eigenschaft des ganzen Moleküls, die durch Substituenten nur modifiziert wird, während E_1 gerade spezifisch für eine Gruppe im Molekül ist und vom Restmolekül nur beeinflusst wird. Ferner müßte die Beweglichkeit von photoelektrisch injizierten Überschußladungsträgern ebenfalls die Aktivierungsenergie E_1 besitzen, da deren Bewegung durch dieselben Traps bestimmt werden müßte. Das Experiment^{13, 16} liefert aber für n-Hexan $E_\mu = 0,14$ eV, für geschmolzenes Pyren $E_\mu \approx 0,05$ eV.

¹⁴ Normale p-Leitung ist bei Flüssigkeiten, wo das Bändermodell nicht anwendbar ist, nicht möglich. Positive Ladungsträger können nur als positive Molekülionen existieren.

¹⁵ G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961, p. 183.

¹⁶ O. H. LeBLANC JR., J. Chem. Phys. 37, 916 [1962].

2. Die gemessene Aktivierungsenergie E_1 könnte gleich der Energie sein, um an der Elektrode einen Ladungsträger zu injizieren. Dagegen sprechen eigene Messungen der Strom-Feldstärke-Charakteristik sowie der Dickenabhängigkeit des Stromes¹, ferner von FORSTER⁶ durchgeführte Messungen des Potentialverlaufs bei stationärem Stromdurchgang in Benzol, Heptan und dgl. Ein wesentliches Argument dagegen liefern neue eigene Messungen, über die in Kürze berichtet werden soll¹⁷.

III. Anwendungsmöglichkeiten

Gleichung (1) gibt die Möglichkeit, für Heterocyclen mit einem N-Atom die absolute π -Elektronendichte am N zu bestimmen. Für höhere Heterocyclen mit annähernd konstantem k_1 -Wert [siehe Gl. (2)] können Relativwerte angegeben werden. Zum Beispiel wurde für Pyrazin $E_1 = 0,66$ eV gemessen. Nach Abb. 7 entspricht dies der π -Elektronendichte 1,34. Unter Zugrundelegung einer Geraden, die durch den Punkt $E_1([\pi] = 2) = 0,24$ eV und den Meßwert für Chinoxalin (2 N-Atome im Molekül) festgelegt ist,

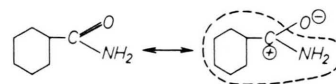
erhält man $[\pi] = 1,40$. Nimmt man an, daß sich im Pyrazin die Einflüsse beider N-Atome addieren, so ergibt die Abschätzung an Hand der π -Elektronenverteilung von Pyridin, daß an jedem N-Atom des Pyrazins tatsächlich die π -Elektronendichte 1,40 vorhanden ist.

Es ist jetzt auch gerechtfertigt, bei Carbonylverbindungen aus der Proportionalität von E_1 und der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ der IR-Carbonylbande^{3,4} direkt auf die Überschußladung am Sauerstoff zu schließen. Man erhält in Einheiten der Elementarladung:

$$[\pi] = -\frac{\tilde{\nu}}{700} + 2,7 \quad (1600 \leq \tilde{\nu} \leq 1800 \text{ cm}^{-1}) \quad \text{bzw.}$$

$$[\pi] = -\frac{E_1}{0,62} + 1,23 \quad (0,48 \leq E_1 \leq 0,65 \text{ eV}).$$

Für Benzamid ergibt sich $[\pi] = 0,4 e_0$, d. h. von den beiden Grenzstrukturen



ist die polare mit ca. 40% am Bindungsgrundzustand beteiligt.

¹⁷ H. BÄSSLER, P. MAYER u. N. RIEHL, erscheint demnächst in Z. Naturforsch.