

# 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  $\pi$ -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<sup>1</sup>

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

Die Aktivierungsenergie  $E_1$  charakterisiert dabei eine bestimmte Molekülsorte. Der Anteil  $\sigma_1$  überwiegt bei genügender Reinheit und höherer Temperatur (bezogen auf das Temperaturintervall der flüssigen Phase) den Anteil  $\sigma_2$ . 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<sup>2,3</sup>:

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

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



kann man auf Linearität zwischen der Abnahme vor  $E_1$  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  $E_{\text{Coul}}$  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<sup>4</sup>. 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<sup>1</sup> als „Eigenleitung der Grundsubstanz“ gedeutete Hochtemperaturteil  $\sigma_1$  einer „reinen Substanz“ spezifisch für eine Verunreinigung ist. Um hier eine eindeutige Unterscheidung zu treffen, können zweierlei Versuche angestellt werden:

<sup>1</sup> H. BÄSSLER, Phys. kondens. Materie **2**, 187 [1964].

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

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

<sup>4</sup> H. BÄSSLER, Z. Naturforschg. **19 a**, 1389 [1964].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

**1.** Fortschreitende Reinigung der Substanz bewirkt keine Erniedrigung bzw. Änderung von  $\sigma_{01}$  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  $\sigma_2$  beträchtlich höher als in unpolaren, da  $E_2$  infolge der höhe-

ren Dielektrizitätskonstanten kleiner ist<sup>5</sup>,

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

d. h.  $\sigma_1$  würde meist von  $\sigma_2$  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  $\sigma_2$  ist die DK des unpolaren Lösungsmittels bestimmd ( $\varepsilon \approx 2$ , d. h.  $E_2 \approx 0,4$  eV), so daß der Einfluß von Verunreinigungen des gelösten Stoffes auf  $\sigma_2$  meist vernachlässigbar ist. Auf diese Weise wurden die Aktivierungsenergiwerte  $E_1$  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)<br>Lösungsm.               |
|----------------|--------|---------------------------------------|
| Pyridin        |        | 0,50<br>Cyclohexan,<br>n-Heptan       |
| Chinolin       |        | 0,465<br>Heptan                       |
| Isochinolin    |        | 0,525<br>Dekalin,<br>n-Heptan         |
| Acridin        |        | 0,425<br>Dekalin,<br>n-Heptan         |
| Phenanthridin  |        | 0,48<br>Dekalin                       |
| Chinoxalin     |        | 0,52<br>Dekalin,<br>n-Heptan          |
| 1,2,4-Triazol  |        | 0,55<br>Naphthalin                    |
| 1,2-Pyrazol    |        | 0,57<br>Dekalin                       |
| Indol          |        | ca. 0,87<br>Naphthalin,<br>Cyclohexan |
| Anilin         |        | ca. 0,87<br>Naphthalin                |
| Azobenzol      |        | 0,47<br>Naphthalin                    |
| Cyannaphthalin |        | 0,62<br>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  $\sigma_1$ -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  $\sigma_2$ -Bereiches schließen läßt. Die Aktivierungsenergie für Eigenleitung scheint beträchtlich höher als 0,87 eV zu sein. „Reines“ Dekalin liefert zwar einen  $\sigma_1$ -Ast der  $\sigma(1/T)$ -Kurve mit  $E_1 = 0,77$  eV, da aber  $\sigma_{01}$  um nahezu den Faktor 10<sup>2</sup> kleiner ist als für die in Tab. 4 genannten Kohlenwasserstoffe

<sup>5</sup> 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 vorzutäuschen. (Im Temperaturintervall 25 . . . 60 °C findet auch FORSTER bei gesättigten Kohlenwasserstoffen keine Andeutung eines  $\sigma_1$ -Bereiches<sup>6</sup>.) 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  $\pi$ -Elektron zur Wechselwirkung mit den übrigen fünf  $\pi$ -Elektronen der C-Atome zur Verfügung steht. Da infolge seiner um eine Einheit höheren Kernladung Stickstoff elektronegativer ist als Kohlenstoff, sind die sechs  $\pi$ -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

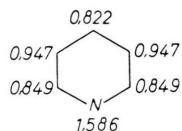


Abb. 1.  $\pi$ -Elektronenverteilung im Pyridin-Molekül.

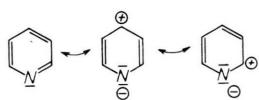


Abb. 2. Polare Grenzstrukturen des Pyridin-Moleküls.

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

theorie 1. Ordnung liefert nur Relativwerte<sup>7</sup>, die im Mittel noch mit 1,56 zu multiplizieren sind, um mit den nach dem MO-Verfahren ermittelten Absolutwerten<sup>8</sup> übereinzustimmen. Durch Vergleich beider Methoden erhält man die in Tab. 3 zusammengestellten Werte.

| Substanz      | $\pi$ -Elektronendichte am N |
|---------------|------------------------------|
| Pyridin       | 1,585                        |
| Chinolin      | 1,633                        |
| Isochinolin   | 1,560                        |
| Acridin       | 1,705                        |
| Phenanthridin | 1,625                        |
| Chinoxalin    | 1,593                        |

Tab. 3.  $\pi$ -Elektronendichte am N-Atom von Aza-Verbindungen.

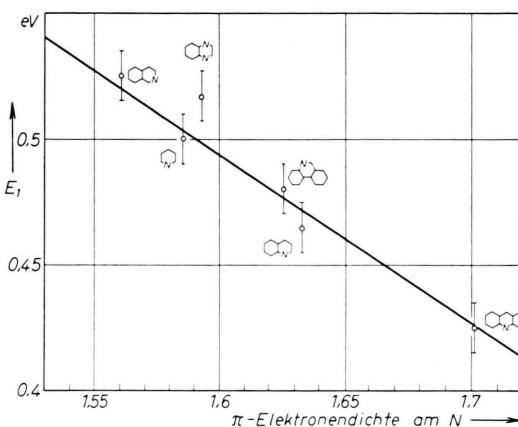


Abb. 3. Abhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_1$  von der  $\pi$ -Elektronendichte am N-Atom.

Abb. 3 zeigt, daß die gemessenen Aktivierungsenergiewerte  $E_1$  linear mit der  $\pi$ -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 Carbonylverbindungen nur geschlossen wurde, tatsächlich besteht. Damit wird auch das aufgestellte Modell

<sup>6</sup> E. O. FORSTER, J. Chem. Phys. **40**, 86 [1964].

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

<sup>8</sup> 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 Ionenpaars“<sup>9</sup>) 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  $\pi$ -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 ist<sup>5</sup> [ $E_2 = e^2/(2 \epsilon r)$ ], wurde  $E_T$  ebenfalls als COULOMB-Energie aufgefaßt<sup>3</sup>. 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 intramolekulärer 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.).

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

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

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 pulsierenden Strömen gefunden, die bei kontinuierlicher  $\gamma$ -Bestrahlung von n-Hexan auftraten<sup>10</sup>. Außerdem schlossen SENFTLEBEN und SCHNABEL<sup>11</sup> 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  $\sigma_2$  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  $\pi$ -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

<sup>11</sup> 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.)

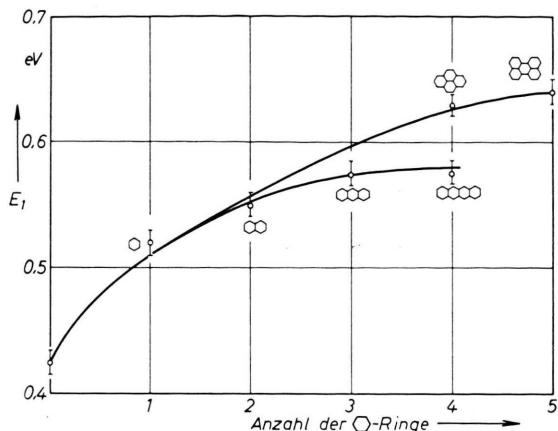


Abb. 4.  $E_1$  für verschiedene Acridin-Kohlenwasserstoff-Komplexe.

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

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

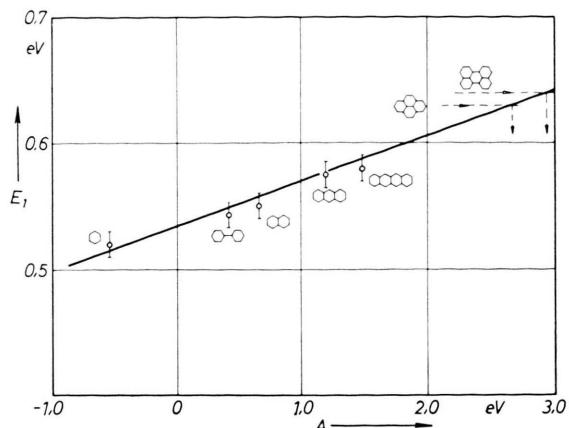


Abb. 5. Acridin-Kohlenwasserstoff-Komplexe: Abhängigkeit der Acridin-Aktivierungsenergie von der Elektronenaffinität des Komplexpartners.

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

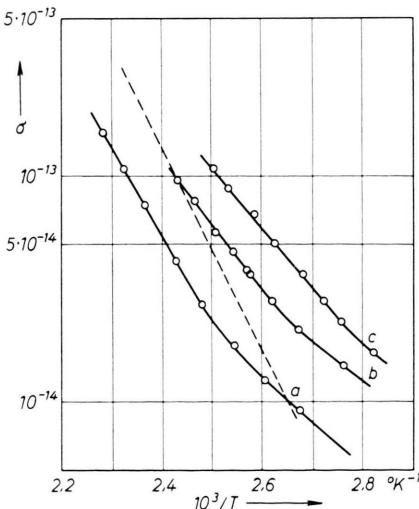


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. a) „reines“ Dekalin, b) Acridin-Anthracen-Komplex in Dekalin gelöst, c) Acridin-Naphthalin-Komplex in Dekalin gelöst. Gestrichelt: unsubstituierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

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

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

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

( $T_{ii}$  = reinheitsabhängige Übergangstemperatur zwischen  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$ ). 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 „abköpfbereit“ 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) | $w$               |
|-------------------------|---------------|-------------------|
| <i>Donator: Acridin</i> |               |                   |
| 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 Komplexkonzentration  $N$  sowie der geschätzten Beweglichkeit ( $\mu \approx 10^{-3}$  nach LEBLANC<sup>13</sup>) kann man  $\sigma_2$  nach der Formel berechnen

$$\sigma_2 = eNw\mu \exp(-E_2/kT). \quad (5)$$

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  $\sigma_1$ -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  $\sigma_{01}$  besitzt wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe (naheliegend, 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  $\sigma_1$  und  $\sigma_2$  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  $\pi$ -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

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

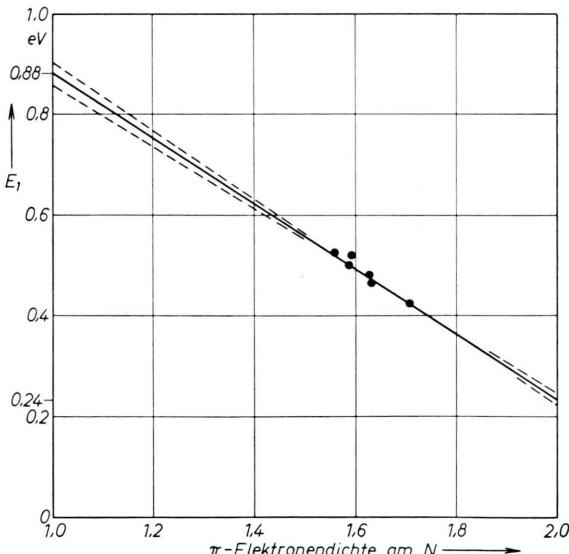


Abb. 7. Extrapolation der  $E_1([\pi])$ -Geraden.

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-

<sup>13</sup> 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  $\pi$ -Elektronen mit wachsender Molekülgröße und Vernetzung des  $\pi$ -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  $\pi$ -Elektronendichte im Molekül. In Indol oder Anilin ist der Stickstoff positiviert (Ladungsverteilung siehe Abb. 8), da infolge ver-

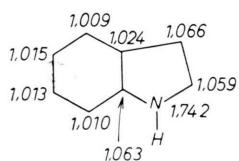


Abb. 8.  $\pi$ -Elektronenverteilung im Indol-Molekül.

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 sein<sup>14</sup>.

#### 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  $\sigma_1$  bestimmt) linear zunehmen. (Die Ionisierungsenergie eines negativen Moleküliums 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 Elektronenaffinität<sup>15</sup>  $A$ .

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<sup>13, 16</sup> liefert aber für n-Hexan  $E_u = 0,14$  eV, für geschmolzenes Pyren  $E_u \approx 0,05$  eV.

<sup>14</sup> G. BRIEGLB, Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin 1961, p. 183.

<sup>16</sup> O. H. LEBLANC JR., J. Chem. Phys. 37, 916 [1962].

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

**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 Stromes<sup>1</sup>, ferner von FORSTER<sup>6</sup> 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 soll<sup>17</sup>.

### III. Anwendungsmöglichkeiten

Gleichung (1) gibt die Möglichkeit, für Heterocyclen mit einem N-Atom die absolute  $\pi$ -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  $\pi$ -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,

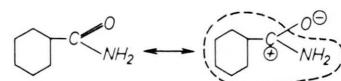
erhält man  $[\pi] = 1,40$ . Nimmt man an, daß sich im Pyrazin die Einflüsse beider N-Atome addieren, so ergibt die Abschätzung an Hand der  $\pi$ -Elektronenverteilung von Pyridin, daß an jedem N-Atom des Pyrazins tatsächlich die  $\pi$ -Elektronendichte 1,40 vorhanden ist.

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

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

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

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



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

<sup>17</sup> H. BÄSSLER, P. MAYER u. N. RIEHL, erscheint demnächst in Z. Naturforschg.