

Benordnung wie die für Metalle berechneten Verschiebungen⁹⁻¹¹. Eine ausführliche Veröffentlichung der Untersuchungen erscheint in Kürze¹².

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft danken wir für Unterstützung der Arbeit.

⁹ K. H. BENNEMANN u. L. TEWORT, Z. Naturforsch. **15**a, 772 [1960].

¹⁰ A. SEEGER u. E. MANN, J. Phys. Chem. Solids **12**, 326 [1960].

¹¹ L. A. GIRIFALCO u. V. G. WEIZER, J. Phys. Chem. Solids **12**, 260 [1960].

¹² H. PEISL, Z. angew. Phys. **14** [1962], im Erscheinen.

Solvatisierte Elektronen in eingefrorenen Lösungen

Von DIETRICH SCHULTE-FROHLINDE und KLAUS EIBEN

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Strahlenchemisches Laboratorium

(Z. Naturforsch. **17**a, 445–446 [1962]; eingegangen am 10. April 1962)

Solvatisierte Elektronen sind in wäßrigen Lösungen sehr kurzlebig¹⁻³. Versuche, in Analogie zum Verhalten von Ionenkristallen⁴⁻⁶, Elektronen durch Bestrahlen von reinem Eis zu stabilisieren, führten bisher zu keinem Erfolg.

Wir haben gefunden, daß stabile solvatisierte Elektronen entstehen, wenn eingefrorene genügend alkalische Lösungen bestrahlt werden. Zum Beispiel färbt sich eine glasig erstarrte 2-n. Natronlauge bei 77 °K unter Einwirkung von Co-60- γ -Strahlen tiefblau. Diese Farbe wird von den in der Matrix stabilisierten Elektronen verursacht. Das Absorptionsspektrum im sicht-

baren Bereich ist unabhängig von dem verwendeten Kation (Tab. 1). Das Elektron ist nicht am Metallion gebunden.

Das Absorptionsmaximum der solvatisierten Elektronen in flüssigem Methylamin⁷ liegt 30 m μ langwelliger als in eingefrorener Natronlauge. In festem Methanol dagegen liegt es 35 m μ kurzwelliger.

Das Elektronenresonanzspektrum bestrahlter, eingefrorener Natronlauge ist in Abb. 1 a dargestellt.

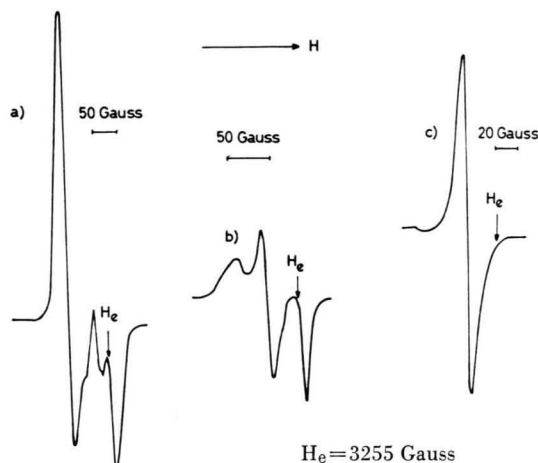


Abb. 1 a–c. Elektronenresonanzspektren von eingefrorenen Lösungen bei 77 °K. a) bestrahlte 2-n. Natronlauge (100 kV-Röntgen-Strahlen), b) bestrahltes Wasser^{8,9} (Co-60- γ), c) Lösung von Natrium in Ammoniak (unbestrahlt).

Das Spektrum ist stark asymmetrisch. Es resultiert aus der Überlagerung von mindestens einem Singlett und einem Dublett. Wir nehmen an, daß das Dublett vom Hydroxylradikal herrührt. Nach SIEGEL und Mitarbeitern^{8,9} tritt ein Dublett, welches dem Hydroxyl-

Lösungsmittel	Konzentration u. gelöster Stoff	$\lambda_{\max}$ (m μ)	Entfärbungstemperatur
Wasser	LiOH	blau *	100–110° K
Wasser	2-n. NaOH	575	100–110° K
Wasser	2-n. KOH	575	100–110° K
Wasser	2-n. CsOH	575	100–110° K
Methanol	2-n. CH ₃ ONa	540	100–110° K
Äthanol	2-n. C ₂ H ₅ ONa	580–590	100–110° K
n-Propanol	2-n. C ₃ H ₇ ONa	560	100–110° K
n-Butanol	2-n. C ₄ H ₉ ONa	570	100–110° K
s-Butanol	2-n. C ₄ H ₉ ONa	schwach blau	—
t-Butanol	2-n. C ₄ H ₉ ONa	keine Färbung	—
n-Amylalkohol	2-n. C ₅ H ₁₁ ONa	keine Färbung	—
Phenol	2-n. C ₆ H ₅ ONa	keine Färbung	—

Tab. 1. Absorptionsmaxima eingefrorener, Co-60- γ -bestrahlter Lösungen bei 77 °K.

¹ J. WEISS, Ann. Rev. Phys. Chem. **4**, 143 [1953].

² E. HAYON u. J. WEISS, Proc. 2. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva **29**, 80 [1958].

³ J. WEISS, Nature, Lond. **186**, 751 [1960].

⁴ L. D. LANDAU, Phys. Z. USSR **3**, 664 [1933]; **9**, 158 [1936].

⁵ Siehe N. F. MOTT u. R. R. GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, Clarendon Press, Oxford 1948.

⁶ S. I. PEKAR, in "Investigations on the Electronic Theory of Crystals", Moskau-Leningrad 1951.

* Mit LiOH konnte beim Einfrieren der Lösung kein durchsichtiges Glas erhalten werden.

⁷ H. LINSCHITZ, M. G. BERRY u. D. SCHWEITZER, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 5833 [1954].

⁸ S. SIEGEL, L. H. BAUM, S. SKOLNIK u. J. M. FLOURNOY, J. Chem. Phys. **32**, 1249 [1960].

⁹ S. SIEGEL, J. M. FLOURNOY u. L. H. BAUM, J. Chem. Phys. **34**, 1782 [1961].

radikal zugeordnet wird, bei der Bestrahlung von reinem Eis auf (Abb. 1 b). Das Singlett deuten wir als Signal des freien Elektrons. Gestützt wird diese Deutung durch den Vergleich mit den ESR-Spektren des solvatisierten Elektrons in flüssigen und festen Lösungen von Natrium in Ammoniak. In Ammoniak zeigt das solvatisierte Elektron ebenfalls ein Singlett. Die Linien-

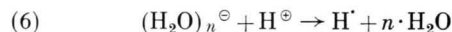
breite beträgt in flüssigem Ammoniak 0,02 Gauss¹⁰, in festem Ammoniak bei 77 °K dagegen 11 Gauss (Abb. 1 c).

Die Signale des ESR-Spektrums verschwinden beim Erwärmen des alkalischen Eises auf über 100 °K. In der Nähe dieser Temperatur beginnen OH-Radikale im Eis zu diffundieren⁹.

Wir nehmen an, daß die solvatisierten Elektronen nach folgendem Schema gebildet werden:

- | | | | | |
|-----|--|---|--|---|
| (1) | H_2O |  | $\text{H}_2\text{O}^\oplus + e_{E_{\text{kin}}}^\ominus$ | Primärionisation E_{kin} = kinetische Energie, |
| (2) | $e_{E_{\text{kin}}}^\ominus$ | $\longrightarrow$ | $e^\ominus + W$ | Thermalisierung des Elektrons; W = Wärme, |
| (3) | $e^\ominus + n \cdot \text{H}_2\text{O}$ | $\longrightarrow$ | $(\text{H}_2\text{O})_n^\ominus$ | Einfang des Elektrons durch eine geeignete Anordnung von n Wassermolekülen, |
| (4) | $\text{H}_2\text{O}^\oplus$ | $- \longrightarrow$ | $\text{H}^\oplus + \cdot\text{OH}$ | Zerfall des positiven Wasserradikations, |
| (5) | $\text{H}^\oplus + \text{OH}^\ominus$ | $\longrightarrow$ | H_2O | Neutralisierung der Wasserstoffionen. |

Durch die feste Matrix sind bis auf die Reaktionen (4) und (5) alle chemischen Sekundärreaktionen eingefroren, so daß die durch den Primärschritt (1) gebildeten Elektronen unmittelbar fixiert werden können. Offenbar ist das freie Elektron in der eingefrorenen Lösung relativ unbeweglich. Zu seiner Stabilisierung ist es notwendig, die besser beweglichen $\text{H}^\oplus$ -Ionen abzufangen, damit nicht nach (6)



die Bildung eines Wasserstoffradikals einsetzt.

Das Abfangen der $\text{H}^\oplus$ -Ionen kann auch durch $\text{Cl}^\ominus$ und andere Anionen geschehen. Am stärksten wirksam als Fänger für $\text{H}^\oplus$ ist nach unseren Ergebnissen jedoch das Hydroxylanion.

Die ESR-Spektren haben wir im Institut für Strahlenbiologie des Kernforschungszentrums Karlsruhe aufgenommen. Wir danken Herrn Prof. Dr. K. G. ZIMMER und Herrn Dr. A. MÜLLER für ihre freundliche Hilfe.

¹⁰ C. A. HUTCHISON u. R. C. PASTOR, J. Chem. Phys. **21**, 1959 [1953].

BERICHTIGUNG

Zu I. DIETRICH, Bestimmung der Energielücke des supraleitenden Tantals mit Hilfe des Tunneleffekts, Band **17 a**, 94 [1962].

Die Abbildungen 4 und 5 sind im Druck vertauscht worden.