

NEJDŮLEŽITĚJŠÍ VÝSLEDKY

ze světa vědy za rok 1986

Nachr. Chem. Tech. Lab., 35 (1987) Nr. 2

berechnen, die ein Reaktor bei Drücken zwischen 1 bis 300 at und Temperaturen zwischen 375 und 500 °C liefert. Vor diesem Hintergrund erhalten Experimente zur Herstellung und zum Studium von Modellkatalysatoren unter UHV-Bedingungen immer mehr Bedeutung. Ein instruktives Beispiel ist die Präparation eines Au/Ru(001)-Systems und seine Adsorption von CO [C. Harendt, K. Christman, W. Hirschwald und J. C. Vickermann, Surf. Science 165, 413 (1986)]. Die statistische Oszillation der Temperatur und CO₂-Konzentration bei der Oxidation von CO in einem adiabatischen Festbett-Reaktor (Pt/γ-Al₂O₃) wurde von H. U. Onken und E. Wicke [Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 976 (1986), Chem. Eng. Science 41, 1681 (1986)] untersucht.

In diesem Zusammenhang muß auch auf ein neues Modell zum oszillatorischen Verhalten in geschlossenen Systemen hingewiesen werden [P. Gray und S. K. Scott, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 985 (1986)].

Die Eigenschaften von Phasengrenzflächen in kondensierten Systemen können auch makroskopische Eigenschaften solcher Systeme entscheidend beeinflussen. Biologische Membranen, micellare Lösungen, Kolloide und Elektroden sind hierfür die bekanntesten Beispiele. Im Vergleich zur Oberflächenforschung ist das experimentelle Instrumentarium zur Untersuchung von Phasengrenzflächen in Lösung eingeschränkt. Das Bestreben, hier Abhilfe zu schaffen, ist unverkennbar.

Zur Untersuchung der Ordnung und der Dynamik in Membranen hat sich die Mehrpuls-NMR-Spektroskopie als besonders geeignet erwiesen [K. Müller, P. Meier und G. Kothe, Progr. NMR Spektrosk. 17, 211 (1985)]. Mit ihr wird eine Zeitauflösung bis in den Pikosekundenbereich erreicht. Ihre Leistungsfähigkeit wurde an deuterierten Phospholipidmembranen dokumentiert [P. Meier, E. Ohmes und G. Kothe, J. Chem. Phys. 85, 3598 (1986)], wo es nicht nur gelingt, die gegenseitige Anordnung der Phospholipide (1,2-Dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholin) in den verschiedenen Phasen zu ermitteln, sondern auch die Geschwindigkeit von intramolekularen Isomerisierungen (z. B. *trans-gauche* τ ~ 10⁻¹⁰s) in den Ketten und ihre Aktivierungsenergien (*trans-gauche* 9 < E₁ < 14 kJ · mol⁻¹) zu erfassen.

Auch an dieser Stelle ist über Erfolge der Tunnelelektronenmikroskopie zu berichten, die zur Untersuchung von Phasengrenzflächen in kondensierten Systemen einsetzbar ist. So wurden erstmals Goldoberflächen in

einkristallinen Phasengrenzfläche in kondensierter Phase stehende Röntgenwellenfelder erzeugt werden. Ändert man den Reflexionswinkel des einfallenden Röntgenstrahls, so können die Knotenflächen des Wellenfelds parallel zur Oberfläche verschoben werden. Da die Intensität der charakteristischen Röntgenfluoreszenz von der Intensität des E-Felds am Ort eines Atoms abhängig ist, kann aus der Winkelabhängigkeit der Röntgenfluoreszenz auf die Lage bestimmter Atome in der Phasengrenzfläche geschlossen werden. Mit dieser Methode wurde die Grenzfläche Metall/Elektrolyt erfolgreich untersucht [G. Materlik, Z. Phys. B 61, 405 (1985); G. Materlik, J. Zegenhagen und W. Kelhoff, Phys. Rev. B 32, 5052 (1985); M. J. Bedzyk, D. Bilderback, J. White, H. P. Abound und M. G. Bonnarito, J. Phys. Chem. 90, 4926 (1986)]. Auch Experimente, die Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt mit in situ-EXAFS-Messungen zu untersuchen, scheinen erfolgversprechend; wie mit einer Dünnschichtzelle an einem mit Iod belegtem Pt(111)-Kristall in CuSO₄/H₂SO₄ gezeigt wurde. Bei streifenförmigem Einfall des Röntgenstrahls konnte das EXAFS-Spektrum von Iod beobachtet und damit ein Pt-I-Abstand von 2,64 Å bestimmt werden. Auch die Unterpotentialabscheidung von Cu auf Au(111) wurde damit untersucht [G. G. Gordon II, O. R. Melroy, G. L. Borges, D. L. Reisner, H. D. Abouna, P. Chandrasekar und L. Blum, J. Electroanal. Chem. 210, 311 (1986)]. Die beiden letztgenannten Methoden wurden auf der Diskussionstagung der Bunsen-Gesellschaft zum Thema „Struktur und Dynamik der Phasengrenzfläche Festkörper/Elektrolyt“ vorgestellt. Diese von H. Gerischer und D. M. Kolb betreute Konferenz bot einen ausgezeichneten Überblick über experimentelle und theoretische Ansätze zum besseren Verständnis dieser Phasengrenzfläche. Zwei generelle Tendenzen fielen ins Auge: die Bemühungen der Theorie, die makroskopische Goüy-Chapman-Beschreibung der Phasengrenzfläche durch eine Theorie auf mikroskopischer Ebene zu ergänzen, und die Anwendung von typischen Methoden der Oberflächenforschung zur ex situ-Untersuchung der Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt [D. M. Kolb, J. Vac. Sci. Technol. A 4, 1294 (1986); D. M. Kolb und J. Schneider, Electrochim. Acta 31, 929 (1986)]. Daneben kam die zunehmende Bedeutung der Grenzfläche Halbleiter/Elektrolyt und organischer Elektrolyte zum Ausdruck, was u. a. mit dem weiter steigenden

Elektroanal. Chem. 198, 269 (1986)]. Durch Adsorption kann die Phasengrenzfläche Elektrode/Elektrolyt modifiziert werden; dabei können in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration und Potential verschiedene Phasen des Adsorbats auftreten, die ineinander überführt werden können. Ein instruktives Beispiel ist das System Cumaria an Hg in wäßrigem Elektrolyt [F. G. Thomas, Cl. Buess-Hermann und L. Gierst, J. Electroanal. Chem. 214, 597 (1986)]. J. W. Schultz und L. Elfenthal [J. Electroanal. Chem. 204, 153 (1986)] geben eine Übersicht über Redoxreaktionen an Oxidelektroden, wobei besonders der Zusammenhang zwischen Austauschstromdichte und Halbleiterdaten hervorgehoben wird. Eine apparative Entwicklung, die zum Studium von Phasenübergängen in der Doppelschicht von Interesse ist, erlaubt es gleichzeitig, sowohl die Elektrolytleitfähigkeit zu messen als auch die Differentialthermoanalyse durchzuführen. [E. Kirova-Eisner, A. Brestorisky, F. Reshef, M. Brand und E. Gileadi, J. Electrochem. Soc. 133, 555 (1986)].

Der Einfluß des elektrischen Felds auf die Absorptionsspektren der adsorbierten Moleküle und ihre Protonierung kann mit Modulationsreflexionsspektroskopie erkannt werden [W. J. Plieth, P. Schmidt und P. Keller, Electrochim. Acta 31, 1001 (1986); P. Schmidt und W. J. Plieth, J. Electroanal. Chem. 201, 163 (1986)].

Die Messung der heterogenen Geschwindigkeitskonstante des Elektronendurchtritts ist mit konventionellen Methoden nur bis etwa 1 cm · s⁻¹ möglich. Wesentlich schnelleren Reaktionen können an Ultramikroelektroden untersucht werden, wo z. B. in der klassischen Voltammetrie Spannungsvorschubgeschwindigkeiten bis 10 kV · s⁻¹ angewendet werden. Eine verbesserte ADI-Technik erlaubt mit Hilfe eines Kleinrechners den Vergleich von experimentellen und simulierten cyclischen Voltammogrammen [J. Heitz und M. Stoerzenbach, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 1043 (1986)], die an Ultramikroelektroden aufgenommen werden. Bemerkenswerterweise ist auch die elektrochemische Oxidation von Edelgasen (Xe, Kr) an der Ultramikroelektrode bei etwa 4 V gelungen [T. Dibble, S. Bandyopadhyay, G. G. Gorogchian, J. J. Smith, F. Safarazi, K. Fleischmann, S. Pons, J. Phys. Chem. 90, 5275 (1986)].

In letzter Zeit gelingt es zunehmend, Kolloide kleinster Dimension (ca. 10 bis 50 Å) von Metallen und Halbleitern herzustellen. Mit abnehmender Größe dieser Kolloidteilchen

Licht bei 5. etwa Schm Heng mann Farbl. Noch Cd₃P₂ per sc Å) f Q-Teilgröße H. W Lett.

Da d schob die Ei bilisat misch der C ten d: entste zeugte im kr: wird a den H CO₂-R chengr vic, M Nozik. katalys panol HOO

daß die in Zus: tradüni esse fü trocher Thacke Am. Cl geneigt Lösung gang ve emulsio Platz u Phys. C mige M sche Ei schem I terthal 25, 468 Kohlen werden Mieller nen, üma Mes blizierte ausgegr Brennp

beobachtet man den Übergang von Halbleitereigenschaften zu Moleküleigenschaften, die Niveaus des Valenzbands werden zu niedrigerer Energie verschoben. Teilchen dieser Dimension werden als „Q-Teilchen“ bezeichnet, was darauf hinweist, daß die größenabhängigen Effekte in Anlehnung an den bekannten quantenmechanischen Begriff des „Teilchens im Potentialkasten“ verstanden werden können. Die Kante der Lichtabsorption von CdS, die im Festkörper bei 515 nm liegt, wird für 20 Å-Teilchen bei etwa 300 nm gefunden [H. Weller, H. M. Schmidt, U. Koch, A. Fojtik, S. Baval, A. Henglein, W. Kunath, K. Weiss und E. Diekmann, Chem. Phys. Lett. 124, 537 (1986)]. Farbloses CdS wurde als Festkörper isoliert. Noch auffallendere Effekte wurden an Cd_3P_2 und Cd_3As_2 gefunden, die im Festkörper schwarz und deren kleinste Kolloide (30 Å) farblos sind. Die Fluoreszenz von Q-Teilchen ist mit abnehmender Teilchengröße blauverschoben [U. Koch, A. Fojtik, Weller und A. Henglein, Chem. Phys. Lett. 122, 507 (1985)].

Da die elektronischen Niveaus stark verschoben werden, ist zu erwarten, daß auch die Eigenschaften dieser Kolloide als Sensibilisatoren und Katalysatoren in photochemischen Reaktionen stark von der Größe der Q-Teilchen abhängig sind. In ihnen sollte das Elektron, das durch Lichtabsorption entsteht, negativeres Potential und das erzeugte positive Loch positiveres Potential als im kristallinen Material besitzen. In der Tat wird an belichtetem PbSe- und HgSe-Kolloiden H_2 -Entwicklung und an CdSe-Kolloiden CO_2 -Reduktion beobachtet, wenn die Teilchengröße unter 50 Å sinkt [J. M. Nedeljkovic, M. Nenadovic, O. I. Micić und A. J. Nozik, J. Phys. Chem. 90, 12 (1986)]. Q-Cds katalysiert in lufthaltiger Lösung von Isopropanol die Bildung des Peroxids $(CH_3)_2CO-HOOH$. Es sollte nicht unerwähnt bleiben, daß die Eigenschaften der Q-Teilchen auch

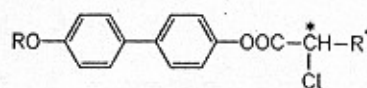
Zusammenhang mit den Eigenschaften ultradünner Schichten stehen und damit Interesse für Photoelektroden in der Photoelektrochemie besitzen [A. J. Nozik, B. R. Thacker, J. A. Turner und J. M. Olson, J. Am. Chem. Soc. 107, 7805 (1985)]. Man ist geneigt, den kolloidalen Lösungen micellare Lösungen an die Seite zu stellen. Den Übergang von der micellaren Lösung zur Mikroemulsion beschreiben H. Hoffmann, G. Platz und W. Ulbricht [Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 877 (1986)]. Stäbchenförmige Micellen besitzen auffallende rheologische Eigenschaften, die auch von technischem Interesse sind [D. Ohlendorf, W. Interthal und H. Hoffmann, Rheolog. Acta 25, 468 (1986)]. Durch Lösung aliphatischer Kohlenwasserstoffe in Stäbchenmicellen werden diese in besonders große globulare Micellen, d. h. Öl-in-Wasser-Mikroemulsionen, überführt. Aus der Fülle der zum Thema Mesophasen bzw. „Flüssigkristalle“ publizierten Arbeiten können nur wenige herausgegriffen werden, deren Thematik im Brennpunkt der Diskussion um Phasen-

struktur nichtlinearer Effekte und ferroelektrischer Eigenschaften steht.

In nematischen Flüssigkristallen wurde bisher eine optische Phasenbiaxialität nicht beobachtet, obwohl in sehr vielen Fällen die Einzelmoleküle eine ausgeprägte molekulare Biaxialität aufweisen. Das Auftreten einer optischen Phasenbiaxialität wurde erstmals von F. Hessel und H. Finkelmann [Polym. Bull. 15, 349 (1986)] an der nematischen Phase eines flüssigkristallinen Seitenkettenpolymeren nachgewiesen. Die mesogenen Gruppen sind in diesem Fall lateral an die Polymerhauptkette gebunden, so daß ihre molekulare Biaxialität nicht durch Rotationsbewegungen herausgemittelt werden kann.

Unter den chiralen Flüssigkristallen sind die „Blauen Phasen“ (BP) besonders ausgezeichnet, weil sie optische Aktivität, jedoch keine lineare Doppelbrechung aufweisen. Modellmäßig werden diese Eigenschaften durch eine kubische Struktur von Disklinationen gedeutet. Der experimentelle Beweis für das kubische BP-Modell gelang durch Züchten dreidimensionaler flüssiger (!) BP-Einkristalle, deren Habitus eine Zuordnung zu kubischen Raumgruppen ermöglicht [H. Stegemeyer, Th. Blümel, H. Hiltrop, H. Onusseit und F. Porsch, Liquid Cryst. I, 3 (1986)]. Wegen der äußerst geringen Umwandlungsenthalpien der Blauen Phasen kann der Übergang BP I \rightarrow cholesterisch durch elektrische Felder induziert werden. Aus demselben Grund gibt es BP-Modifikationen, die nur im elektrischen Feld stabil sind [P. Pieranski, Bull. Amer. Phys. Soc. 31, 412 (1986); H. Stegemeyer und F. Porsch, Liquid Cryst. im Druck].

Ein anderer Typ der chiralen Flüssigkristalle sind die smektischen C'-Phasen, ausgezeichnet durch eine Schichtenanordnung der gegen die Schichtnormale geneigten Moleküle, denen eine helicale Überstruktur aufgeprägt ist. Diese S_C^* -Phasen sind ferroelektrisch und beanspruchen deswegen ein hohes anwendungstechnisches Interesse als elektrooptisches Anzeigeelement. Dies führte zu einer großen Zahl von Publikationen, aus denen eine Arbeit von Ch. Bahr und G. Heppke ausgewählt sei [Proc. 11th Internat. Liquid Crystal Conf., Berkeley, July 1986; Mol. Cryst. Liq. Cryst., in Vorbereitung]. An einer neuen Substanzklasse der allgemeinen Formel



wurden ferroelektrische S_C^* -Phasen mit der bisher höchsten spontanen Polarisation von bis zu 300 nC/cm² gefunden. Die Bedeutung dieser Arbeit liegt darin, daß bei S_C^* -Phasen extrem kurze Schaltzeiten von < 1µsec zu erwarten sind, die der spontanen Polarisation umgekehrt proportional sind.

Eine weitere herausragende Arbeit wurde von Y. R. Shen auf der schon genannten

Konferenz vorgetragen: Shen untersuchte nichtlineare optische Effekte in Flüssigkristallen. Man kann selbst-induzierte Polarisationsrotation, Selbstoszillationen, optische Bistabilität und – besonders interessant – optische feld-induzierte Übergänge beobachten. Umgekehrt können mit Hilfe nichtlinearer Effekte Flüssigkristalleigenschaften studiert werden, wie z. B. eine ferroelektrische Ordnung in Flüssigkristall-Oberflächenschichten.

Flüssigkeiten, Lösungen, Festkörper

Die Untersuchung der Flüssigkeitsstruktur ist ein sehr wichtiges, aber nur schwer erschließbares Gebiet. Röntgen- und Neutronenstreuung spielen nach wie vor eine wichtige Rolle und liefern bemerkenswerte Ergebnisse, wie eine Arbeit zur Struktur wässriger CsOH-Lösungen zeigt [H. Bertagnoli, R. Eling, J. U. Weidner und H. W. Zimmermann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 502 (1986)]. Auch das binäre System Benzol/Hexafluorbenzol wurde mit diesen Methoden untersucht [E. Bartsch, H. Bertagnoli, P. Chieux, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 34 (1986)].

Untersuchungen im überkritischen Zustand wurden für das ternäre System Wasser- CO_2 -NaCl für Temperaturen bis 773 K und einem Druck bis zu 300 MPa durchgeführt [M. Gelvig, H. Lentz und E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 525 (1986)]. Auch über elektrochemische Untersuchungen an überkritischen wässrigen Lösungen wurde berichtet [W. M. Florsheim, Y. M. Tsou, I. Trachtenberg, K. P. Johnston und A. J. Bard, J. Phys. Chem. 90, 3817 (1986)]; sie erscheinen vor allem für die Elektrochemie organischer Verbindungen in wässrigem Milieu vorteilhaft. Die optischen Eigenschaften von flüssigem Schwefel, auch im überkritischen Zustand, sowie von flüssigem Selen und $Se_{1-x}Te_x$ -Mischungen sind ebenfalls untersucht worden [K. Tamura, H. P. Seyer und F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 581 (1986)].

Die systematischen Untersuchungen der Transporteigenschaften in Flüssigkeiten wurden von Al. Weiss et al. [Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 90, 896, 1129, 1141 (1986)] fortgeführt.

Für die Theorie chemischer Reaktionen in Lösung ist eine Arbeit, die die Mängel bei der Deutung der Aktivierungsvolumina im Rahmen der Theorie des Übergangszustands anspricht, erschienen [J. Schroeder und J. Troe, Chem. Phys. Lett. 116, 453 (1985); J. Troe, J. Phys. Chem. 90, 317 (1986)]. Es müssen Transporteffekte und Lösungsmittelverschiebungen von Reaktionsbarrieren gleichermaßen berücksichtigt werden.

Die Dynamik chemischer Reaktionen spielt auch in kondensierten Systemen eine entscheidende Rolle. Zu ihrer Aufklärung hat