
NOTE

Chimika Chronika, New Series, 17, 101-115 (1988)

ΑΝΙΟΝΤΑ ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ι. ΠΑΠΑΙΩΑΝΝΟΥ*, Ι. ΠΡΟΒΙΔΑΚΗ- ΜΟΛΙΝΟΥ, Α. ΜΑΥΡΙΔΗΣ

Εργαστήριο Φυσικοχημείας, Χημικό τμήμα, Πανεπιστήμιο Αθηνών,
Ναυρίνου 13Α, Αθήνα 106 80

(Ελήφθη 10 Δεκεμβρίου 1986)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το παρόν άρθρο ανασκοπήσεως αφορά ανιόντα αλκαλιμετάλλων (π.χ. Na^-) στην υγρά και στερεά (κρυσταλλική) κατάσταση. Κβαντικοί υπολογισμοί επί των ανιόντων αλκαλιμετάλλων αποδεικνύουν αναμφισβήτητα τη "φυσική τους" σταθερότητα (π.χ. το ανιόν Na^- είναι ενεργειακώς σταθερότερο του ουδετέρου ατόμου), όμως η απομόνωσή τους στην υγρά και στερεά κατάσταση έγινε εφικτή το 1970 και 1973 αντιστοίχως. Η ερευνητική δραστηριότητα δεκαετιών επί των εν λόγω συστημάτων, ουσιαστικώς απέδειξε την ύπαρξη πολύ μικρών συγκεντρώσεων ανιόντων αλκαλιμετάλλων εντός διαλυμάτων αμινών και αιθέρων. Η δυσδιαλυτότητα των αλκαλιμετάλλων, θεμελιώδες πρόβλημα στο πεδίο αυτό, λύθηκε με τη σύνθεση ύο νέου τύπου οργανικών ενώσεων: τους "κρυπτοειδείς" και "στεμματοειδείς" αιθέρες. Η χρησιμοποίηση των ενώσεων αυτών αύξησε την διαλυτότητα των αλκαλιμετάλλων κατά περίπου πέντε τάξεις (10^5) μεγέθους. Η γεωμετρική/ηλεκτρονιακή δομή των κρυπτοειδών και στεμματοειδών αιθέρων είναι τέτοια ώστε να προκαλούν τον "εγκλωβισμό" κατιόντων αλκαλιμετάλλων με σύγχρονη "ελευθέρωση" των αντιστοιχών ανιόντων ούτως ώστε το διάλυμα να παρουσιάζεται ηλεκτροουδέτερο. Οι κρύσταλλοι των διαλυμάτων αυτών περιέχουν ως ανιόν αλκαλιμέταλλο ("αλκαλίδιο") ή "παγιδευμένο" ηλεκτρόνιο ("ηλεκτρίδιο"). Η πειραματική ανίχνευση των ανιόντων αλκαλιμετάλλων καθώς και των παγιδευμένων ηλεκτρονίων επετεύχθη με κρυσταλλογραφική ανάλυση και την μελέτη των μαγνητικών τους ιδιοτήτων (NMR ή / και ESR).

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΟΡΟΛΟΓΙΑ

- e_{soln} : επιδιαλυτωμένο ηλεκτρόνιο.
C (Crown Ethers) : στεμματοειδείς αιθέρες. 15C5, 18C6, 21C7,
είναι στεμματοειδείς αιθέρες, οι οποίοι
περιέχουν συνολικό αριθμό ατόμων 15, 18,

- 21 αντιστοιχώς και αριθμό ατόμων οξυγόνου 5,6,7.
- C(Cryptands) : κρυπτοειδή C111, C222 είναι κρυπτοειδή τα οποία περιέχουν 1,2 άτομα οξυγόνου αντιστοιχώς, σε κάθε μια από τις 3 οργανικές αλύσσους.
- $M^+C \cdot N^-$: αλκαλίδιο
- $M^+C \cdot e^-$: ηλεκτρίδιο όπου M, N αλκαλιμέταλλα (όμοια ή διαφορετικά) και C κρυπτοειδής ή στεμματοειδής αιθέρας.

Ι. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σύμφωνα με τις μελέτες του Edwards¹, οι πρώτες παρατηρήσεις ανιχνεύσεως ανιόντων αλκαλιμετάλλων έγιναν το 1808 από τον Sir Humphrey Davy σε υαλύματα καλίου-αμμωνίας. Το 1864 ο Weyl² συνέχισε την έρευνα επί των διαλυμάτων αλκαλιμετάλλων-αμμωνίας ($M-NH_3$) την οποία ακολούθησε η πλέον των 30 ετών έρευνα του Kraus³⁻⁸. Η φύση των διαλυμάτων $M-NH_3$ αποτελεί αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας, διότι εκτός των κατιόντων, όπως π.χ. Na^+ , τα διαλύματα αυτά περιέχουν και ένα ασυνήθιστο είδος αρνητικώς φορτισμένων σωματιδίων* για τα τελευταία έχουν προταθεί διάφορα πρότυπα, μεταξύ των οποίων εξέχουσα θέση κατέχει το ανιόν αλκαλιμετάλλου⁹ (π.χ. Na^-) καθώς και το επιδιαλυτωμένο ηλεκτρόνιο (e_{soln})¹⁰⁻²⁴. Τα e_{soln} σύμφωνα με τα πρότυπα των Ogg²⁵ και Jortner²⁶⁻²⁸ θεωρούνται "παγιδευμένα" εντός φρεάτων ενεργειακών δυναμικών τα οποία αναπτύσσονται από τον προσανατολισμό των πολικών μορίων του διαλύτου.

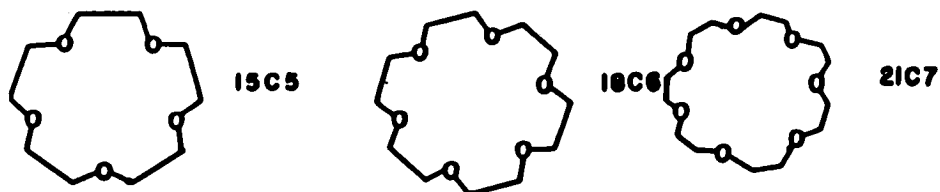
Το 1969 η έρευνα ανιχνεύσεως ανιόντων αλκαλιμετάλλων επεκτάθηκε και στα διαλύματα αλκαλιμετάλλων-αμινών και αιθέρων²⁹. Ο αριθμός διαλυτών των αλκαλιμετάλλων είναι περιορισμένος, διότι, αφ'ενός μεν οι αδρανείς διαλύτες δεν είναι αρκετά πολικοί ώστε να διαλύουν ικανοποιητικώς τα μέταλλα, αφ'ετέρου ο μεγάλος αριθμός πολικών διαλυτών, π.χ. H_2O , αντιδρούν βιαίως με τα αλκαλιμέταλλα. Η μεθυλαμίνη (CH_3NH_2), η αιθυλενοδιαμίνη ($NH_2CH_2CH_2NH_2$), ο διαιθέρας ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$) και το τετραϋδροφουράνιο (\square , THF) είναι οι πλέον πρόσφοροι διαλύτες των αλκαλιμετάλλων. Ο κυριώτερος παράγων ο οποίος έκανε τη μελέτη ανιόντων αλκαλιμετάλλων σε διαλύματα αμινών και αιθέρων πολύ δύσκολη, ήταν η δυσδιαλυτότητα των αλκαλιμετάλλων. Η δυσκολία αυτή ήρθη το 1970 όταν οι Dye και Nicely³⁰ ε χρη-

σιμοποίησαν μια νέα ομάδα ουσιών τους στεμματοιειδείς αιθέρες, (crown ethers) και αργότερα τα κρυπτοιειδή (cryptands). Η παρουσία των στεμματοιειδών αιθέρων ή κρυπτοιειδών αυξάνει τη διαλυτότητα των αλκαλιμετάλλων σε αμίνες και αιθέρες, περίπου κατά πέντε τάξεις μεγέθους ($\times 10^5$). Το νάτριο π.χ. είναι πρακτικώς αδιάλυτο σε καθαρή αιθυλαμίνη, παρουσία όμως στεμματοιειδών αιθέρων (ή κρυπτοιειδών) διαλύονται αρκετά γραμμάρια νατρίου ανά λίτρο διαλύτου.

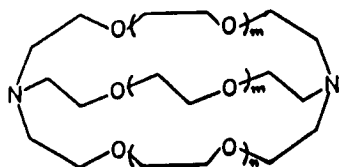
Οι στεμματοιειδείς αιθέρες είναι κυκλικοί πολυαιθέρες οι οποίοι περιλαμβάνουν 9-60 άτομα, συμπεριλαμβανομένων 3-20 άτομα οξυγόνου, Pedersen 1967³¹. Στο Σχ. 1 απεικονίζονται οι στεμματοιειδείς αιθέρες 15C5, 18C6, και 21C7 (οι αριθμοί 15,18,21 συμβολίζουν τον ολικό αριθμό ατόμων και οι αριθμοί 5, 6, 7 τον αντίστοιχο αριθμό ατόμων οξυγόνου. Το C είναι το αρχικό της λέξεως "Crown"). Πολλοί στεμματοιειδείς αιθέρες σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με αλκαλιόντα και ιόντα μετάλλων αλκαλικών γαιών. Πλέον ενεργοί για τον σχηματισμό συμπλόκων αλκαλίων εμφανίζονται εκείνοι οι οποίοι περιέχουν 5-10 άτομα οξυγόνου που το κάθε ένα χωρίζεται από το επόμενο με δύο άτομα άνθρακος. Αποφασιστικό ρόλο στον σχηματισμό σταθερών συμπλόκων έχει η συσχέτιση του μεγέθους του κατιόντος και της διαμέτρου της κοιλότητας του στεμματοιειδούς αιθέρος. Ειδικότερα, εκείνα τα ιόντα τα οποία έχουν συγκρίσιμο " όγκο" με τον κενό χώρο της κοιλότητας σχηματίζουν και τα σταθερότερα σύμπλοκα.

Τα κρυπτοιειδή, είναι επίσης πολυαιθέρες, οι οποίοι όμως σχηματίζουν μοριακές κοιλότητες " τριών διαστάσεων", Lehn 1969³²⁻³⁵, φέρουν δύο άτομα αζώτου συνδεδεμένα με τρεις οργανικές αλύσους δίκην κλωβού, Σχ. 2. Κάθε αλύσος είναι αιθερικού τύπου με 1, 2 και 3 άτομα οξυγόνου, όπου m, n είναι συνήθως συνδυασμοί των αριθμών 0, 1 και 2. Το πρώτο μέλος της σειράς είναι το 1,1,1-crypt ($C_{12}H_{34}O_3N_2$) ή $[C111]$ Σχ.3. Το $[C11\bar{1}]$ είναι το μοναδικό μέλος της σειράς των κρυπτοιειδών το οποίο μπορεί να εγκλωβίσει πρωτόνια κατά μη " αντιστρεπτό" τρόπο. Ο υπολογιζόμενος ελάχιστος χρόνος παραμονής του πρωτονίου εντός του C111 σε διάλυμα KOH 5 M και σε θερμοκρασία 300K είναι έξη (6) έτη. Αυτό σημαίνει ότι η κοιλότητα του κρυπτοιειδούς αποτελεί ένα ασυνήθιστο σταθερό περιβάλλον για το ιόν πρωτονίου.

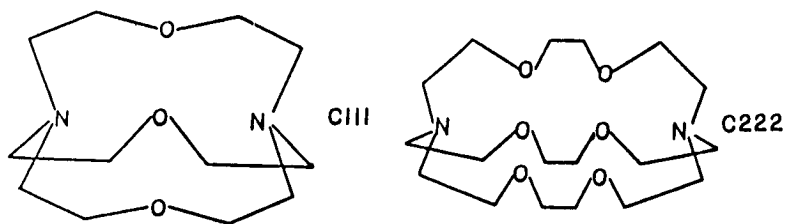
Κατάλληλο για τον σχηματισμό συμπλόκων αλκαλιμετάλλων είναι το κρυπτοιειδές 2,2,2 ή $[C222]$, εμπειρικού τύπου $C_{18}H_{36}O_6N_2$, (οι αριθμοί 111 ή 222 εκφράζουν τον αριθμό των οξυγόνων στις 3 οργανικές αλύσους, το γράμμα C προέρχεται από το αρχικό του Crypt). Η γεωμετρία του C222 φαίνε-



Σχ.1 Στεμματοειδείς αιθέρες, 15C5, 18C6, 21C7.



Σχ.2 Σχηματική παράσταση κρυπτοειδούς.



Σχ.3 Κρυπτοειδή C111, C222.

ται στο Σχ. 3. Έχει δύο άτομα οξυγόνου σε κάθε άλυσο και σχετικά μεγάλη κοιλότητα η οποία μπορεί να εγκλωβίσει το κατιόν Na^+ .

Τα κρυπτοειδή σχηματίζουν σταθερότερα σύμπλοκα με τα αλκαλιμέταλλα απ'ότι οι στεμματοειδείς αιθέρεις. Το M^+ -C222 π.χ. είναι σταθερότερο από το M^+ -18C6, διότι το κρυπτοειδές C222 έχει μορφή ελλειψοειδούς εκ περιστροφής εν αντιθέσει με το 18C6 που έχει επίπεδη διάταξη ατόμων (δίσκος). Η μεγάλη σταθερότητα του συμπλόκου M^+ -C222 έχει ως επακόλουθο την αύξηση της συγκεντρώσεως των μεταλλικών ανιόντων στο διάλυμα, διότι το εγκλωβισμένο κατιόν M^+ δεν μπορεί να αλληλεπιδράσει με τα εκτός κοιλότητας σωματίδια, τα e^-_{soln} . Ρυθμίζοντας τώρα τις συγκεντρώσεις μετάλλου και C222 είναι δυνατόν να ελέγχεται η συγκέντρωση των ανιόντων αλκαλιμετάλλων στο διάλυμα.

II. ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΑΛΛΩΝ

Με την χρησιμοποίηση των στεμματοειδών αιθέρων και κρυπτοειδών έγινε εφικτή για πρώτη φορά το 1970 από τους Dye, De Baker και Nicely η παρασκευή σχετικά πυκνών διαλυμάτων (συγκεντρώσεως $> 0,1 \text{ M}$) αλκαλιμετάλλων στους προαναφερθέντες διαλύτες³⁰. Η συμπεριφορά των διαλυμάτων αλκαλιμετάλλων σε αμίνες και αιθέρεις δίχως την παρουσία συμπλέκτου C, μπορεί να περιγραφεί σχηματικά από τις ακόλουθες χημικές ισορροπίες^{37,38}.



Η συμπλοκοποίηση του κατιόντος M^+ με τον συμπλέκτη C σύμφωνα με την χημική ισορροπία



έχει ως αποτέλεσμα την μετατόπιση των (1) και (2) προς τα δεξιά και της (3) προς τα αριστερά. Στις περιπτώσεις ισομοριακών ποσοτήτων μετάλλου και συμπλέκτου η χημική ισορροπία (2) μετατοπίζεται τελείως προς τα δεξιά.



Αν χρησιμοποιηθούν 2 moles μετάλλου και 1 mole συμπλέκτου λαμβάνει χώρα η χημική ισορροπία



*Αρα όταν το μέταλλο M βρίσκεται σε περίσσεια ως προς τον συμπλέκτη (στεματοειδή αιθέρη ή κρυπτοειδές) οι επικρατέστερες χημικές οντότητες στο διάλυμα είναι M^+C και M^- , ενώ η συγκέντρωση των e^-_{solV} είναι μικρή λόγω της ισορροπίας (3).

*Όταν το μέταλλο M βρίσκεται σε ισομοριακή συγκέντρωση ως προς τον συμπλέκτη C, στο διάλυμα επικρατούν τα M^+C και e^-_{solV} , ενώ η συγκέντρωση των M^- θα είναι μικρή λόγω της ισορροπίας (2).

Συνεπώς ο ρόλος των στεματοειδών αιθέρων και κρυπτοειδών δεν περιορίζεται μόνο στην αύξηση της διαλυτότητας των αλκαλιμετάλλων αλλά δρα και ως ρυθμιστής του μοριακού συστήματος στο εκάστοτε διάλυμα.

III. ΣΤΕΡΕΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η δυνατότητα παρασκευής διαλυμάτων με συστατικά (M^+C , M^-) ή (M^+C , e^-_{solV}) αποτελεί το πρώτο στάδιο συνθέσεως κρυσταλλικών αλάτων των τύπων $M^+C \cdot e^-_{\text{solV}}$. Το 1973 επιτεύχθηκε η σύνθεση του κρυσταλλικού άλατος $\text{Na}^+\text{C}_{222} \cdot \text{Na}^-$ δια ψύξεως του αντιστοίχου διαλύματος αιθυλαμίνης. Η δομή του $\text{Na}^+\text{C}_{222} \cdot \text{Na}^-$ επιβεβαιώθηκε κρυσταλλογραφικώς^{39,40}. Η πιστοποίηση υπάρξεως Na^- έγινε αρχικώς δια συγκρίσεως της γεωμετρίας, $\text{Na}^+\text{C}_{222} \cdot \text{Na}^-$ και $\text{Na}^+\text{C}_{222} \cdot \text{I}^-$. Ακολούθησαν και άλλες μέθοδοι χαρακτηρισμού, με πλέον αξιόπιστη τη τεχνική NMR ^{23}Na στερεού σώματος (magic-angle sample spinning)⁴¹. Στο NMR φάσμα διακρίνονται σαφώς δύο κορυφές οι οποίες αντιστοιχούν στα ιόντα $\text{Na}^+\text{C}_{222}$ και Na^- , με χημικές μετατοπίσεις -23,7 ppm και -61,3 ppm αντιστοίχως ως προς ελεύθερο Na^+ .

Αφ'ότου επιτεύχθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του άλατος $\text{Na}^+\text{C}_{222} \cdot \text{Na}^-$, έχουν παρασκευασθεί ποικίλοι τύποι παρομοίων αλάτων του γενικού τύπου $M^+C \cdot N^-$ όπου M, N αλκαλιμέταλλα (όμοια ή διαφορετικά) και C το κρυπτοειδές C₂₂₂ ή ο στεματοειδής αιθέρας 18C6. Η ομάδα των αλάτων η οποία περιέχει ως ανιόντα αλκαλιμέταλλα ονομάζεται αλκαλίδια (alkalides). Μια δεύτερη ομάδα αλάτων περιέχοντα ως ανιόντα ηλεκτρόνια έχουν τον γενικό τύπο $M^+C \cdot e^-$ και καλούνται ηλεκτρίδια (electrides).

Η μεγαλύτερη δυσκολία στη σύνθεση των αλκαλιδίων, ηλεκτρίδιων είναι

η τρομακτική ευαισθησία των διαλυμάτων από τα οποία προέρχονται. Τα υαλύματα των αλκαλιμετάλλων σε αμίνες και αιθέρες είναι θερμοδυναμικώς ασταθή. Για τον λόγο αυτό απαιτείται η χρησιμοποίηση διαλυτών, μετάλλων και αντιδραστηρίων συμπλέξεως, υψηλής καθαρότητας καθώς και τεχνικές υψηλού κενού. Η μεθοδολογία καθαρισμού υαλίνων συσκευών, μετάλλων και συμπλεκτών καθώς και η συνθετική τεχνική περιγράφονται στα άρθρα του J. Dye^{42,43}

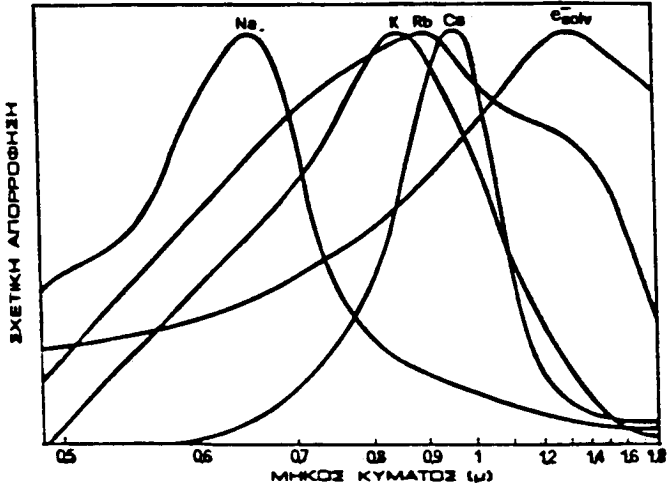
Τα διάφορα μέλη της ομάδας αλκαλιδίων- ηλεκτριδίων παρασκευάζονται επίσης σε πολυκρυσταλλική μορφή και υπό μορφή λεπτών υμενίων του τύπου $M^+C.N^-$ ή $M^+C.e^-_{solv}$ δια ταχυρύθμου εξατμίσεως διαλυμάτων τα οποία περιέχουν $M^+C.N^-$ ή $M^+C.e^-_{solv}$ όπου $M, N = Na, K, Rb, Cs$ ⁴⁴. Υμένια των ανωτέρω τύπων παρασκευάζονται και με τη διάλυση αντιστοιχών πολυκρυσταλλικών οειγμάτων σε διαλύτες, όπως αιθυλαμίνη, ακολουθεί δε ταχεία εξατμηση του διαλύτου.

IV. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΛΚΑΛΙΜΕΤΑΛΛΩΝ

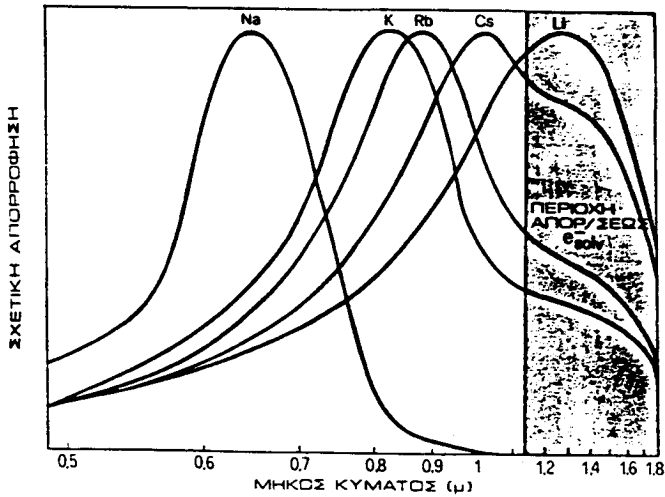
A. Οπτικές ιδιότητες

Η παρασκευή των αλκαλιδίων-ηλεκτριδίων υπό μορφή λεπτών υμενίων επέτρεψε την μελέτη οπτικών φασμάτων απορροφήσεως⁴⁵. Οι θέσεις των κορυφών μέγιστης απορροφήσεως των διαφόρων υμενίων τα οποία περιέχουν M^- , Σχ.4, είναι περίπου οι αυτές με τις αντίστοιχες θέσεις των M^- σε διαλύματα^{46,47} Σχ.5. Πειραματικώς διαπιστώνεται ότι η θέση των μεγίστων απορροφήσεως εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τον εκάστοτε χρησιμοποιούμενο διαλύτη⁴⁸. Παρατηρείται επίσης ότι υμένια του αυτού ανιόντος π.χ. Na^- αλλά διαφορετικού κατιόντος, όπως K^+, Rb^+, Cs^+ εμφανίζουν μικρή μετατόπιση της θέσεως του μεγίστου απορροφήσεως. Τα υμένια $Na^+C222.Na^-$, εκτός της κυρίας κορυφής 15400 cm^{-1} (1,91 ev), εμφανίζουν δύο " ώμοις" στις θέσεις 19000 cm^{-1} (2,4 ev) και 24500 cm^{-1} (3,0 ev). Η κυρίως κορυφή συμπίπτει σχεδόν με εκείνη του Na^- σε διαλύματα. Οι δύο ώμοι δεν εμφανίζονται στα άλλα υμένια τα οποία περιέχουν Na^- όπως $Rb^+18C6.Na^-$, $K^+18C6.Na^-$, $K^+C222.Na^-$. Η μετατόπιση του μεγίστου απορροφήσεως των υμενίων που περιέχουν Na^- και διαφορετικού M^+C , κατόπιν μελετών NMR²³ Na δεν αποκλείει τον σχηματισμό υμενίων διαφορετικού ανιόντος π.χ. $Na^+18C6.K^-$, $Na^+18C6.Rb^-$.

Πειράματα φωτοαγωγιμότητας λεπτών υμενίων⁴⁹, έδειξαν ότι οι φορείς φωτοαγωγιμότητας είναι διαφορετικοί από τους φορείς θερμικής διεγέρσεως. Πιστεύεται ότι η φωτοαγωγιμότητα είναι αποτέλεσμα διηγηρημένων καταστάσεων παγιδευμένων ηλεκτρονίων διότι είναι χημικώς δραστικότερα των ανιόντων αλκαλιμετάλλων. Η ταχεία ελάττωση της φωτοαγωγιμότητας συναρτήσε



ΣΧ.4 Φάσματα απορρόφησης υμενίων αλκαλιδίων - ηλεκτρίδων.



ΣΧ.5

Φάσματα απορρόφησης διαλυμάτων αλκαλιμετάλλων αιθυλενοδιαμίνης.

του χρόνου, οι ενδογενείς ανομοιογένειες των αποτιθεμένων υμενίων καθώς και οι χαμηλές κβαντικές αποδόσεις δυσκολεύουν σημαντικά τις πειραματικές μελέτες αυτού του τύπου. Τελευταίως, αναπτύχθηκαν βελτιωμένες τεχνικές σχηματισμού ομογενών υμενίων ρυθμιζόμενου πάχους.

Εξετάσθηκαν επίσης οι κβαντικές αποδόσεις φωτοεκπομπής τεσσάρων αλκαλιδίων ($\text{Na}^+\text{C222.Na}^-$, $\text{K}^+\text{18C6.Na}^-$, $\text{Rb}^+(\text{15C5})_2.\text{Na}^-$, $\text{K}^+(\text{15C5})_2.\text{Na}^-$) σε μορφή υμενίων. Η συσκευή φωτοεκπομπής ηλεκτρονίων⁵⁰ αποτελείται εκ δίσκου πλατίνης (κάθοδος) επί του οποίου σχηματίζεται το υμένιο. Τα φωτοηλεκτρόνια τα οποία εξέρχονται κατόπιν προσπτώσεως της ακτινοβολίας συλλέγονται σε κυλινδρικό πλέγμα που περιβάλλει τη κάθοδο. Βρέθηκε ότι το φάσμα φωτοεκπομπής ηλεκτρονίων στο εύρος 3,5-1,5 eV παρουσιάζει δύο κορυφές στις θέσεις 3,4 eV και 2,0 eV. Η πρώτη κορυφή είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας και αποδίδεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων από τα ανιόντα π.χ. Na^- , η δεύτερη, είναι πεπλατυσμένη και το ύψος της αυξάνει ταχέως με αύξηση της θερμοκρασίας, επί πλέον εξαρτάται από το κατιόν και τον συμπλέκτη, αποδίδεται δε στα παγιδευμένα ηλεκτρόνια πλεγματικών ατελειών.

Β. Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Το άλας $\text{Na}^+\text{C222.Na}^-$ είναι το μοναδικό μέλος μεταξύ των ομάδων αλκαλιδίων-ηλεκτριδίων που αναπτύσσεται υπό μορφή μονοκρυστάλλων, μεγάλων σχετικώς διαστάσεων ~1X1X1 mm. Τα υπόλοιπα μέλη παρασκευάζονται προς το παρόν μόνο υπό μορφή κρυσταλλικής κόνεως.

Η ειδική αγωγιμότητα (σ) των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων, αλκαλιδίων-ηλεκτριδίων, συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσιάζει συμπεριφορά ενδογενών ημιαγωγών⁴⁸, δηλαδή ακολουθεί την σχέση:

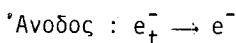
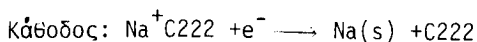
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2k_B T)$$

με ενεργειακά χάσματα E_g κυμαινόμενα μεταξύ 0.5 eV και 2.5 eV. k_B είναι η σταθερά Boltzman και σ_0 η ειδική αγωγιμότητα σε "άπειρο" θερμοκρασία. Τα διαγράμματα ρεύματος-τάσεως (I-V) είναι γραμμικά διερχόμενα από την αρχή των αξόνων, δηλαδή τα πολυκρυσταλλικά δείγματα εμφανίζουν ωμική συμπεριφορά. Τα ενεργειακά χάσματα E_g υπολογίζονται από την κλίση των διαγραμμάτων $\ln \sigma = f(1/T)$. Οι φορείς ρεύματος φαίνεται να είναι ηλεκτρόνια τα οποία διεγείρονται θερμικά από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας.

Η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των μονοκρυστάλλων $\text{Na}^+\text{C222.Na}^-$ είναι τελείως διαφορετική από εκείνης των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων⁵¹. Τα διαγράμματα I-V παρουσιάζουν γραμμική εξάρτηση μόνον σε θερμο-

κρασίες μικρότερες των -24°C . Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες εμφανίζεται μη γραμμική συμπεριφορά λόγω ισχυρής πολώσεως των ηλεκτροδίων. Επί πλέον, η ειδική αγωγιμότητα των μονοκρυστάλλων είναι κατά 5-7 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των πολυκρυσταλλικών δειγμάτων και χρονικά εξηρητημένη. Η χρονική εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι χαρακτηριστικό στοιχείο ιοντικών κυρίως αγωγών, στους οποίους οι φορείς ρεύματος είναι ιόντα (ιοντική αγωγιμότητα) τα οποία κινούνται δια μέσου των πλεγματικών ατελειών του κρυστάλλου. Τα ανωτέρω χαρακτηριστικά ερμηνεύονται με την υπόθεση ότι σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των -24°C η αγωγιμότητα είναι ιοντικής φύσεως (η ηλεκτρονιακή συνεισφορά είναι αμελητέα), ενώ στις χαμηλότερες θερμοκρασίες επικρατεί η ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα. Αυτό φαίνεται και από το διάγραμμα $\ln\sigma = f(1/T)$, το οποίο εμφανίζει δύο ευθύγραμμα τμήματα διαφορετικών κλίσεων⁵².

Η ιοντική αγωγιμότητα των μονοκρυστάλλων $\text{Na}^+\text{C}_{222}\text{Na}^-$ απεδείχθη πειραματικώς από την ηλεκτροχημική συμπεριφορά τους⁵². Πράγματι, όταν το ένα ηλεκτρόδιο καλυφθεί με λεπτό στρώμα μεταλλικού νατρίου προκύπτει ηλεκτροχημικό στοιχείο του οποίου η διαφορά δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (EMF) είναι $\approx 2,5$ V, η οποία διατηρείται για χρονικά διαστήματα μεγαλύτερα των 6 ωρών. Αν και η φύση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων δεν είναι δυνατόν να περιγραφεί ακριβώς, έχει προταθεί το ακόλουθο σχήμα.



όπου e^- είναι το παγιδευμένο ηλεκτρόνιο (trapped electron), όπως στη περίπτωση των ηλεκτρίδων. Η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του μονοκρυστάλλου $\text{Na}^+\text{C}_{222}\text{Na}^-$ ανήκει στο προσφάτως αναπτυσσόμενο πεδίο ερεύνης των ιοντικώς αγωγών (super ionic conductors-solid state batteries)⁵³⁻⁵⁶, όπου γίνονται προσπάθειες να βρεθούν συσσωρευτές στερεών ηλεκτρολυτών χαμηλών θερμοκρασιών, διότι οι υγροί ηλεκτρολύτες πήγνυνται.

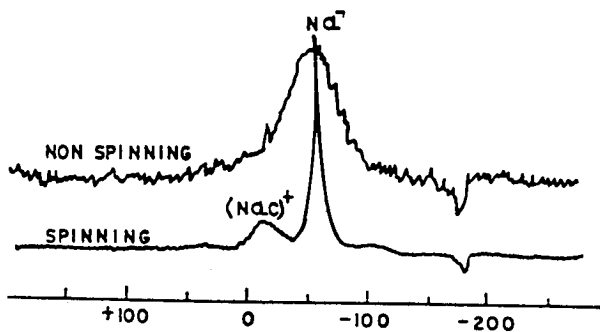
Γ. Μαγνητικές ιδιότητες

Οι μαγνητικές ιδιότητες των αλάτων που περιέχουν ανιόν αλκαλιμετάλλου ή ηλεκτρόνιο (ηλεκτρίδιο) διερευνήθησαν μέσω φασμάτων EPR, NMR και των μετρήσεων της μαγνητικής επιδεικτικότητας, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Αν και τα καθάρη αλκαλίδια είναι διαμαγνητικά, μεγάλος αριθμός δειγμάτων παρουσιάζουν ασθενή EPR σήματα πλησίον της τιμής g των ελευθέρων

ηλεκτρονίων λόγω παγιδευμένων ηλεκτρονίων, τα οποία έχουν καταλάβει πλεγματικά κενά ανιόντων (π.χ. F κέντρα)⁴⁸. Η συγκέντρωση των παγιδευμένων ηλεκτρονίων είναι δυνατόν να αυξηθεί, αυξάνοντας τη συγκέντρωση των επιδιαλυτωμένων ηλεκτρονίων στο διάλυμα από το οποίο αναπτύσσονται οι κρύσταλλοι και συγχρόνως ελαττώνοντας τη σχετική συγκέντρωση ανιόντων M^- . Ας σημειωθεί ότι ο αριθμός των παγιδευμένων ηλεκτρονίων συνδέεται άμεσα με τις ιδιότητες μεταφοράς του ηλεκτρικού ρεύματος⁵².

Στα ηλεκτρίδια, αντιστρόφως, εμφανίζονται ισχυρά EPR σήματα ακριβώς στην τιμή g των ελευθέρων ηλεκτρονίων⁴⁸. Το φάσμα NMR ^{23}Na διαλύματος $\text{Na}^+\text{C}_{222}, \text{Na}^-$ σε THF εμφανίζει τη κορυφή του Na^- με εύρος ημίσειας ύψους 3Hz. Στο στερεό πολυκρυσταλλικό δείγμα $\text{Na}^+\text{C}_{222}, \text{Na}^-$ εμφανίζεται πεπλατυσμένη γραμμή εύρους ημίσειας ύψους 3000 Hz η οποία υπερκαλύπτει τα δύο (διαφορετικά) σήματα προερχόμενα από τα Na^+C και Na^- αντιστοίχως. Η διάκριση των κορυφών μεταξύ των Na^+C και Na^- έγινε δυνατή με τη χρησιμοποίηση NMR μεγάλης διαχωριστικής ικανότητας [magic angle sample spinning (MASS) NMR^{57,58}]. Το Σχ. 6 παρουσιάζει τα NMR φάσματα του $\text{Na}^+\text{C}_{222}, \text{Na}^-$ (s) με τις δύο τεχνικές (nonspinning, spinning). Με τη δεύτερη τεχνική (spinning) η NMR γραμμή απορροφήσεως του Na^- γίνεται ~10 φορές στενότερη με αποτέλεσμα να διακρίνονται δύο κορυφές α) του $\text{Na}^+\text{C}_{222}$ με χημική μετατόπιση $\delta = -23,7$ ppm και β) του Na^- με $\delta = -61,3$ ppm, ως προς ελεύθερο Na^+ . Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με τις χημικές μετατοπίσεις -11 ppm και -62 ppm των $\text{Na}^+\text{C}_{222}$ και Na^- αντιστοίχως, σε διάλυμα⁵⁹. Ομοίως εξετάθηκαν δείγματα των τύπων $M^+\text{L}, \text{Na}^{-57}$ όπου L: C₂₂₂ ή 18C6, M=Na, K, Cs, Rb και $M^+\text{L}, \text{Rb}^{-58}$ όπου L: 15C5 ή 18C6, M=Cs, Rb.



23

Σχ.6 Φάσματα NMR Na^+ πολυκρυσταλλικού $\text{Na}^+\text{C}_{222}, \text{Na}^-$ με τις τεχνικές spinning, nonspinning.

Μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας έγιναν με μαγνητόμετρο ακριβείας [Superconducting Quantum Interference Device, SQUID] στην περιοχή θερμοκρασιών 1,6-400K⁶⁰. Τα αλκαλίδια εμφανίζουν διαμαγνητική συμπεριφορά⁴⁸, όπως εξ άλλου αναμένεται λόγω της ηλεκτρονιακής δομής των ανιδόντων αλκαλιμετάλλων. Επίσης τα περισσότερα των ηλεκτρίδιων είναι διαμαγνητικά, λόγω της συζεύξεως των spin των παγιδευμένων ηλεκτρονίων. Αν οι αλληλεπιδράσεις των παγιδευμένων ηλεκτρονίων ήταν ασθενείς, τα ηλεκτρίδια θα είχαν παραμαγνητικό χαρακτήρα, δηλαδή θα ακολουθούτο περίπου ο νόμος Curie-Weiss. Παραμαγνητική συμπεριφορά εμφανίζει το ηλεκτρίδιο $\text{Li}^+\text{C}_{221}\text{e}^-$ στην περιοχή θερμοκρασιών 20-70K⁶¹. Εξ αυτών συμπεραίνεται ότι είναι αδύνατος ο διαχωρισμός αλκαλιδίων- ηλεκτρίδιων μόνο από μετρήσεις μαγνητικής επιδεκτικότητας.

V. ΠΡΟΟΠΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

Η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των στερεών αλάτων αλκαλιδίων αποτελούν το σημαντικότερο βήμα στο ερευνητικό πεδίο ανιχνεύσεως ανιδόντων αλκαλιμετάλλων. Το επιστημονικό ενδιαφέρον των ουσιών αυτών είναι εύλογο. Από ορισμένες γενικές ιδιότητες που εξετάσθηκαν σε μερικά μέλη της ομάδας αλκαλιδίων- ηλεκτρίδιων προκύπτει επίσης έντονο πρακτικό ενδιαφέρον.

Η ευκολία αποβολής ηλεκτρονίων καθιστά τις ουσίες αυτές άριστα αναγωγικά αντιδραστήρια. Το άλας π.χ. $\text{Na}^+\text{C}_{222}\text{Na}^-$ διαλύεται εύκολα στον διαλύτη THF και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις περιπτώσεις που απαιτείται αναγωγικό αντιδραστήριο δύο ηλεκτρονίων. Επειδή τα ηλεκτρόνια στα άλατα αλκαλιδίων- ηλεκτρίδιων έχουν χαμηλή ενέργεια ιοντισμού αναμένεται φωτοεκπομπή ηλεκτρονίων σε μεγάλα μήκη κύματος.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης η χρησιμοποίηση των ουσιών αυτών στους συσσωρευτές, οι οποίοι χρησιμοποιούν αλκαλιμέταλλο όπως Na, Li στις καθοδικές αντιδράσεις. Επί πλέον η ηλεκτροχημική συμπεριφορά μονοκρυστάλλων $\text{Na}^+\text{C}_{222}\text{Na}^-$ βρίσκει εφαρμογή στο πρόσφατα αναπτυσσόμενο πεδίο συσσωρευτών στερεού σώματος οι οποίοι χρησιμοποιούν αντί υγρών στερεούς ηλεκτρολύτες. Από τα πολυάριθμα μέλη της ομάδας αλκαλιδίων- ηλεκτρίδιων είναι πιθανόν να βρεθεί το κατάλληλο σύστημα αναπτύξεως συσσωρευτών μεγάλης αποδώσεως χαμηλών θερμοκρασιών.

SUMMARY

ALKALIMETAL ANIONS

J. PAPAIOANNOU, I. PROVIDAKI- MOLINOY, A. MAYRIDIS

Physical Chemistry Laboratory. Univ. Of Athens

The most appropriate solvents for alkali metals (Na,K,Rb,Cs) are amines and ethers; yet in these solvents alkali metals are sparingly soluble. Recently, it has been discovered that their solubility increases dramatically by adding to the solvent the clathrate-forming compounds "cryptands" and/or "crown ethers." The cavity of these molecules enslaves metal cations, while at the same time alkali metal anions or "free" electrons are released into the solution. Certainly, the whole solution remains electrically neutral. By varying the concentration of the complexing agents vs the concentration of alkali metals, either alkalides or electrides are formed. Alkalides are salts whose anion is a negatively charged alkali atom (i.e. Na^-); in electrides the anion is a "trapped" electron.

Salt-like crystals of both species have been prepared and their various chemical, electrical, magnetic and optical properties have been investigated. The present article is a condensed overview of this newly developed and rich field of chemistry and material science.

Key words : Alkalides, Electrides, Crypt, Crown ethers

References

1. Edwards, P.P., *Advanced Inorg. Chem. Radiochem.* 25, 135 (1982).
2. Weyl, W., *Annalen der Physik und Chemie*, 197, 601 (1864).
3. Kraus, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 1323 (1908).
4. Kraus, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 749 (1921).
5. Kraus, C.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 30, 83 (1953).
6. Kraus, C.A. and Lucasse, W.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 2529 (1921).
7. Kraus, C.A. and Lucasse, W.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 44, 1941 (1922).
8. Kraus, C.A. and Schmidt, F.C., *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 2297 (1934).
9. Golden, S., Guttman, C., Tuttle, J.T., *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 135 (1965); *J. Chem. Phys.* 44, 3791 (1966).
10. Jolly, W. L., *Prog. Inorg. Chem.*, 1, 235 (1959).
11. Symons, M.C.R., *Q. Rev.*, 13, 99 (1959).
12. Schninderwolf, U., *Angew. Chem.*, 80, 165 (1968); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 7, 190 (1968).
13. Das, T. P., *Adv. Chem. Phys.*, 4, 303 (1962).
14. Dye, J. L., *Sci. American*, 216, 77 (1967).
15. Cohen, M. H. and Thompson, J.C., *Adv. Phys.*, 17, 857 (1968).
16. Catterall, R. and Mott, N.F., *Adv. Phys.*, 18, 665 (1969).
17. Kevan, L. and Webster, B., *Electron-Solvent and Anion-Solvent Interactions*, Elsevier, New York, 1976.

18. Thompson, J.C., *Electrons in Liquid Ammonia*, Oxford university Press, Oxford, 1976.
19. Lepoutre, G. and Sienko, M.J., Eds., *Metal- Ammonia solutions, colo- que Weyl I*, W. A. Benjamin, New York, 1964.
20. Lagowski, J.J. and Sienko, M.J., *Metal- Ammonia solutions, colloque Weyl II*, IUPAC, Batterworths, London 1970.
21. Jortner, J and Kestner, N.R., *Electrons in Fluids, colloque Weyl III*, Springer Verlag, Berlin 1973.
22. Dye, J.L., Conference Organizer " Colloque Weyl IV, Electrons in Fluids- the Nature of Metal- Ammonia solutions" , *J. Phys. Chem.*, 79, 26 (1975).
23. Webster, B., conference Organizer, " colloque Weyl V, Excess Elec- trons and Metal- Ammonia Solutions" , *J. Phys. Chem.*, 84, 10 (1980).
24. Schindewolf, U., Conference Organizer, Ber. Bunsenges, *Phys. Chem.*, 75 (1971).
25. Ogg, J.A., *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 155 (1946); *J. Chem. Phys.* 14, 114 (1946); *Phys. Rev.*, 69, 243 (1946).
26. Jortner, J., *J. Chem. Phys.*, 30, 839 (1959).
28. Copeland, D.A., Kestner, N. R., Jortner, J., *J. Phys. Chem.*, 53, 1189 (1970).
29. Matalon, S.S., Golden, S., Ottolenghi, M., *J. Phys. Chem.*, 73, 3098 (1969).
30. Dye, J. L., De Baker, M.G., Nicely, V.A., *J. Am. Chem.Soc.*, 92, 5226 (1970).
31. Pedersen, C.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017 (1967); *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 386 (1970).
32. Dietrich, B.L., Lehn, J.M., Sauvage, J.P., *Tetrahedron Lett.*, 34, 2885 (1969).
33. Lehn, J.M., *Structure and Bonding*, 16, 1 (1973).
34. Lehn, J. M. and Sauvage, J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 6700 (1975).
35. Lehn, J.M., *Accounts of Chemical Research* , 11, 49 (1978).
36. Smith, P., Dye, J. L., Cheney, J. and Lehn, J.M. , unpublished work,
37. Dye, J. L., *J. Phys. Chem.* , 84, 1084 (1980).
38. Dye, J.L., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 587 (1979).
39. Dye, J.L., Cersao, J. M., Lock, M. T., Barnett, B.L., Tehan, F. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 608 (1973).
40. Tehan, F. J., Barnett, B.L., Dye, J.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 7203 (1974).
41. Ellaboudy, A., Smith, P. B., Tinkham, M., Van Eck, B., and Dye, J.L., *J. Phys. Chem.*, 88, 3852 (1984).
42. Dye, J.L., Garaso, J. M., Tehan, F. J., Lock, M. T., *US Patent*, 4, 107, 180.
43. Dye, J. L., *J. Phys. Chem.*, 88, 3842 (1984).
44. Dye, J. L., Yemen, N. R., DaGue, M. G., Lehn, J. M., *J. Chem. Phys.*, 68, 1665 (1978).
45. Dye, J. L., DaGue, M. G., Yemen, M. R., Landers, J. S., Lewis, H.L., *J. Phys. Chem.*, 84, 1097 (1980).
46. Dewald, R.R., Dye, J. L., *J. Phys. Chem.*, 68, 121 (1964).
47. Dye, J. L., DeBacker, M. G., Dorfman, L. M., *J. Chem. Phys.*, 52, 6251 (1970).
48. Dye, J. L., *Progress in Inorganic Chemistry*, V. 32, Edited by Stephen Dr., Lippard, J., John Wiley and Sons, Inc., 1984, p. 398.
49. Yemen, M. R., Ph. D. Dissertation, Michigan State University 1982.

50. Jaenicke, S., Dye, J. L., *J. Solid State Chem.*, 54, 320 (1984).
51. Papaioannou, J. C., Ph. D. Dissertation, University of Athens 1984.
52. Papaioannou, J. C., Jaenicke, S., and Dye, J. L., *J. Solid State Chem.*, 67, 122 (1987).
Papaioannou, J. C. and Dye, J. L., *Rev. Sci. Instr.*, 59(3),496 (1988).
53. Schandra, S., " *Superionic Solids*", North Holland,1981, p.17.
54. Schultz, H., in " *The Physics of superionic Conductors and Electrode Materials*" Ed. Perram, J. W. Plenum Press, New York 1983, p.5.
55. Pandey, W. J., Mahan, G. D., *J. Solid State Chem.*, 15,310(1975).
56. Kiukkola, K., Wagner, C., *J. Electroch. Soc.*,104, 308 (1957);
J. Electroch. Soc., 104, 379 (1957).
57. Dye, J. L., *Chem. Br.*, 20, 210 (1984).
58. Tinkham, M.L., Ellaboudy, A., Dye, J. L., *J. Phys. Chem.*, 90, 14 (1986).
59. Dye, J.L., Andrews, C.W., and Ceraso, J.M., *J. Phys. Chem.*,79, 3076 (1975).
60. S.H.E. Corporation, 4174 Sorrento Valley Blvd, San Diego,C.A.,92121.
61. Landers, S.L., Dye, J.L., *J. Phys. Chem.*, 85, 1096 (1981).