

2 Die untersuchten Systeme

2.1 Das Substrat: Der Silberkristall

Silber, mit dem chemischen Symbol Ag (argentum), das sich aus dem griechischen $\alpha\rho\gamma\acute{o}\varsigma$, (argos = glänzend oder weiß) ableitet, ist ein weißglänzendes Edelmetall aus der 1. Nebengruppe des Periodensystems. Es steht zwischen Kupfer und Gold, mit denen es chemisch und physikalisch verwandt ist. Silber zeichnet sich durch seine sehr gute Wärme- und elektrische Leitfähigkeit ($6,14 \times 10^5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei 18°C) gegenüber allen anderen Metallen aus. In seiner Dehnbarkeit wird es lediglich von Gold übertroffen. So ist es möglich, Silber zu Blättchen von 0,0027 mm Dicke zu hämmern und zu feinen Drähten (1 km wiegt nur 0,5 g) auszuziehen [48]. Sein Schmelzpunkt liegt mit 961°C relativ niedrig. Bei 2212°C siedet das Silber unter Bildung eines mehratomigen blauen Dampfes. All diese Eigenschaften stehen in direktem Zusammenhang mit der $[\text{Kr}] d^{10}s^1$ -Elektronenkonfiguration. Durch Adsorption von Licht aus dem UV-Spektralbereich können leicht Elektronen aus dem besetzten d-Band, das mit ca. 385 kJ/mol unterhalb des Fermi-Niveaus liegt, in das energetisch benachbarte s-p Band angeregt werden [49].

Entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe (ϵ_0 für $\text{Ag}/\text{Ag}^+ = +0,7991 \text{ V}$) ist Silber ein edles Metall und oxidiert auch bei höheren Temperaturen nicht an der Luft. Bei Anwendung höherer Sauerstoffdrücke (15 bar) und Temperaturen (300°C) stellt sich eine Gleichgewichtsreaktion ein: $2 \text{ Ag} + \frac{1}{2} \text{ O}_2 \leftrightarrow \text{ Ag}_2\text{O} + 29,8 \text{ kJ}$. Im geschmolzenen Zustand löst Silber das Zehnfache seines Volumens an Sauerstoff, der beim Erstarren wieder freigesetzt wird.

In Verbindungen erweist sich die Oxidationsstufe +1 als die stabilste. Auch die Oxidationsstufen +2 (z.B. AgF_2), +3 und +4 (in Komplexverbindungen) sind vertreten.

Da Silber in der Natur z.T. gediegen vorkommt, ist es frühzeitig bekannt gewesen, die geschichtliche Bedeutung läßt sich ca. 7000 Jahre zurückverfolgen. Eine wichtige Rolle spielte es als Münzmetall; die ersten Silbermünzen wurden vor ca. 2600 Jahren im Mittel-

meergebiet in Umlauf gebracht. Um seine Härte zu steigern, wird es in der Regel mit Kupfer legiert. So beträgt der Silbergehalt in Münzen meist 40 – 90 %, bei Schmuckwaren und Tafelbestecken 80 %. Ferner findet Silber Verwendung bei der Herstellung von Anoden für galvanische Bäder, von elektrischen Kontakten, Elektroden und Kondensatoren in der Hochfrequenztechnik, Spiegeln sowie von Silber-Zink- und Silber-Cadmium-Hochleistungsbatterien. Es dient zum Bau chemischer Apparaturen, in der Photographie (meist als Silberbromid) als lichtempfindliche Schicht auf Photoplatten oder Filmen, zum Versilbern und Plattieren und als Füllmaterial in der Zahnmedizin. Für den Chemiker im Laboratorium ist die Möglichkeit der Abtrennung und Charakterisierung ungesättigter Verbindungen in Form von π -Komplexen und die eingangs erwähnte Anwendung als Katalysator bei zahlreichen organischen Synthesen von Interesse. Die Eigenschaft, daß Silber auch in gebundener Form bei Mikroorganismen eine blockierende Wirkung auf die Thiol-Enzyme ausübt und damit stark fungizid und bakterizid wirkt, wird in der Medizin und in der Trinkwasseraufbereitung genutzt [50].

Mit einem Anteil von 10^{-6} % der oberen 16 km dicken Erdkruste gehört Silber zu den seltenen Elementen. Es kommt in der Natur gediegen oder in Form von Silbererzen und silberhaltigen Erzen vor. Unter den sulfidischen Silbererzen ist vor allem der Silberglanz (Argentit) weit verbreitet. Mehr als 50 % der Silberproduktion gehen als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Kupfer oder Blei aus den silberhaltigen Erzen hervor [50].

Silber kristallisiert im kubisch flächenzentrierten (fcc)-Gitter mit einer Gitterkonstante $a_0 = 4,09 \text{ \AA}$. Die relativ offene (110)-Gitterebene ist charakterisiert durch ihre "Grabenstruktur" entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Abb. 2.1 und 2.2), die dem Adsorbat verschiedene Adsorptionsplätze offeriert. Der Abstand zwischen den "Gräben" ist gleich der Gitterkonstanten. Die kurze Distanz der Atome in einer Rille läßt sich über $a_0/\sqrt{2}$ zu $2,89 \text{ \AA}$ bestimmen. Damit beträgt die Atomdichte der Ag(110)-Oberfläche $8,45 \cdot 10^{14} \text{ Atome/cm}^2$.

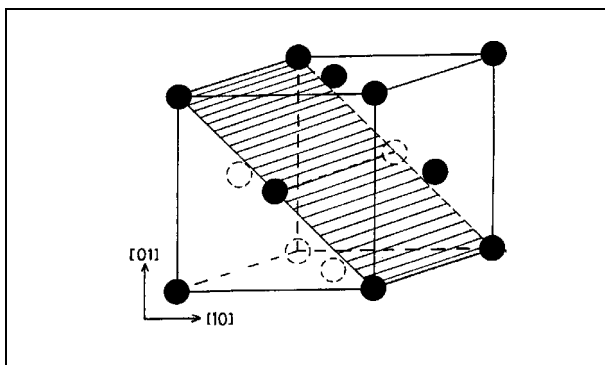


Abb. 2.1 Kubisch flächenzentriertes Silbergitter mit gekennzeichnete (110)-Ebene.

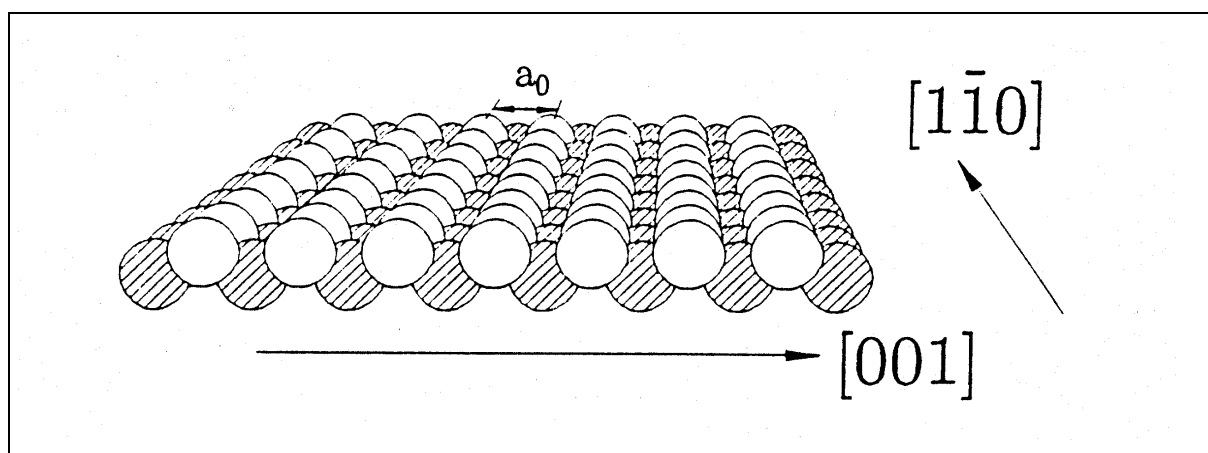


Abb. 2.2 Darstellung der oberen zwei Atomlagen der (110)-Oberfläche.

2.2 Das Adsorbat: 1,4-Dioxan

1,4-Dioxan $C_4H_8O_2$ ist eine farblose, brennbare, etwas ölige und angenehm riechende Flüssigkeit mit einem Schmelzpunkt von $11,8^\circ C$ und einem Siedepunkt von $101^\circ C$.

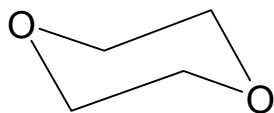


Abb. 2.3 Sesselkonformation des 1,4-Dioxans.

A.V. Lourenso synthetisierte schon 1863 Dioxan durch Erhitzen von Glykol mit 1,2-Dibromethan. Heute wird der Ringschluß säurekatalysiert bei Temperaturen zwischen $130 - 200^\circ C$ und bei einem Druck von $250 - 1100$ mbar durchgeführt. Als Katalysator fungiert vorzugsweise die Schwefelsäure; die Anwendung von Phosphorsäure, Toluolsulfonsäure, Natriumhydrogensulfat oder stark sauren Ionenaustauschern ist ebenfalls gängig. Eine weitere technische Methode zur Herstellung von Dioxan besteht in der Ringschlußreaktion von 2-Chlor-2'-hydroxydiethylether unter Chlorwasserstoffabspaltung. Das so hergestellte Produkt ist praktisch frei von cyclischen Acetalen [51, 52].

Eine bemerkenswerte Eigenschaft von Dioxan ist sein gutes Lösungsvermögen. Mit Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln ist es in jedem Verhältnis mischbar. Da es auf der anderen Seite sehr stabil und damit für chemische Umsetzungen nur schwer zugänglich ist, eignet es sich hervorragend als Lösungsmittel für chemische Reaktionen, für Messungen

der optischen Aktivität und für kryoskopische Bestimmungen. Besonders erwähnenswert in diesem Zusammenhang ist die Löslichkeit von Acetylcellulose, Celluloseethern und Chlor-kautschuk in Dioxan. Ferner wird es auch als Extraktionsmittel zur Gewinnung von pflanzlichen oder tierischen Wirkstoffen eingesetzt [51, 52]. Mit vielen anorganischen und organischen Substanzen kann das Dioxan Additionsverbindungen eingehen. Die Bindung erfolgt dabei über van der Waals-Kräfte, Donator-Akzeptor-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen. Die Addukte $C_4H_8O_2 + 2 SO_3$ und $C_4H_8O_2 + BF_3$ werden in der Synthesechemie als schonendes Sulfonierungsmittel bzw. für katalytische Zwecke eingesetzt. So ist Dioxan auch ein Bestandteil von Katalysatoren, die u.a. zur technischen Vinylchlorid-Polymerisation Verwendung finden [51]. Mit α -Olefinen reagiert es in Anwesenheit von Benzoylperoxid als Katalysator zu polymeren Kondensationsprodukten, die als Schmiermittel technisch bedeutsam sind [52].

Dioxan ist in hohen Konzentrationen narkotisch und führt zu schweren Leber- und Nierenschäden. Die Dämpfe reizen die Augen und Atemwege. Dioxan kann als Flüssigkeit auch über die Haut aufgenommen werden. Es steht im Verdacht carcinogen zu sein [53].

Der Heterocyclus, mit den beiden Sauerstoffatomen in para-Stellung (Abb. 2.3), liegt bei Raumtemperatur in der Sesselkonformation vor. Das Dipolmoment der reinen Flüssigkeit wurde bei 20°C zu 0,05 D und bei 30°C zu 0,25 D [54] bestimmt. R.S. Armstrong et al. [55] bestätigten und ergänzten die schon von J.H. Gibbs 1951 bei der "Faraday Society Discussion on Hydrocarbons" [56] vorgetragene Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Polarität von gasförmigem Dioxan. Sie beobachteten, daß bis zu einer Temperatur von ungefähr 480°C die Polarisierung weitestgehend unabhängig von T ist bzw. geringfügig mit 1/T variiert. Ab 480°C kommt es zu einer starken Zunahme der Polarisierung. Dies wird von den Autoren so gedeutet, daß dann neben der Sessel- auch die Wannenkonfiguration des Moleküls vertreten ist.

Mit vielen weiteren Methoden wurde der Frage nach der Konformation nachgegangen. Stumpf [57] faßt in seinem Buch "Chemie und Anwendungen des 1,4-Dioxans" unter anderem die Ergebnisse aus den Messungen zum Dipolmoment, der Raman-Spektroskopie, der Elektronenbeugung und der Methode der Einschlußverbindungen zusammen, die alle die Sesselform für die flüssige und gasförmige Phase prognostizieren. 1H -NMR gestützte Analysen weisen auf eine "ideale" Sesselkonformation hin [58]. Die Energiebarriere der Ringinversion wurde durch 1H -NMR-Messungen von deuteriertem 1,4-Dioxan zu 9,7 kcal/mol ermittelt.

Es existieren ebenfalls verschiedene Arbeiten zu den Schwingungsanregungen des Moleküls im gasförmigen, flüssigen und festen Aggregatzustand. Dabei soll für den Vergleich mit den HREELS-Messungen besonders auf die Daten von Malherbe und Bernstein [59] sowie Kirchner [60] Bezug genommen werden. Kirchner stellt in seiner Publikation die Ultrarot- und Raman-Spektren aller drei Aggregatzustände im Bereich der Wellenzahlen zwischen 400 und 5000 cm^{-1} vor. Weiterhin untersucht er etwaige Frequenzverschiebungen und Intensitätsänderungen einzelner Schwingungsbanden sowie den Einfluß der Temperatur auf diese Phänomene.

Mit Hilfe der Elektronenbeugung [61] konnten die Atomabstände (C-C: 1,523 Å; C-O: 1,423 Å; C-H: 1,112 Å) und Bindungswinkel (C-C-O: 109,2°; C-O-C: 112,45°) im Molekül bestimmt werden. Die Strukturaufklärung des Dioxan-Festkörpers mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ergab, daß zwei temperaturabhängige Phasen existieren [62]. Beide Phasen sind monoklin. Phase I ist in einem Temperaturbereich von 278 – 285 K stabil; zwischen 133 – 278 K liegt Dioxan in der Phase II vor. Für die Atomabstände und Bindungswinkel ergaben sich geringfügige Unterschiede. Am auffälligsten ist die C-C-Bindungsverkürzung für die Phase I. Jedoch ist in beiden Fällen die ideale Sesselkonformation nahezu realisiert. In der Tabelle 2.1 sind die kristallographischen Daten beider Phasen zusammengefaßt; Abbildung 2.4 stellt die entsprechenden Strukturen in Form von Stereobildern dar.

Kristallsystem: monoklin	
Raumgruppe: $P2_1/n = C_{2h}$	
Phase I bei 279 K	Phase II bei 153 K
$a = 4,584 \text{ \AA}$	$a = 5,736 \text{ \AA}$
$b = 9,183 \text{ \AA}$	$b = 6,507 \text{ \AA}$
$c = 5,818 \text{ \AA}$	$c = 6,144 \text{ \AA}$
$\beta = 99,63^\circ$	$\beta = 100,21^\circ$
$V = 241,5 \text{ \AA}^3$	$V = 225,7 \text{ \AA}^3$
$Z = 2$	$Z = 2$

Tab. 2.1 Zusammenfassung der kristallographischen Daten des 1,4-Dioxans.

Atomabstände: C-C: 1,478 Å (I), 1,513 Å (II); C(2)-O(1): 1,423 Å (I), 1,432 Å (II); C(6)-O(1): 1,426 Å (I), 1,429 Å (II); C(2)-H(21): 1,02 Å (I), 0,97 Å (II); C(2)-H(22): 1,03 Å (I), 0,98 Å (II); C(6)-H(61): 1,02 Å (I), 1,00 Å (II); C(6)-H(62): 0,95 Å (I), 0,97 Å (II).
Bindungswinkel: C(2)-O(1)-C(6): 109,0° (I); 109,9° (II); O(1)-C(2)-C(3): 111,0° (I), 110,5° (II); O(1)-C(6)-C(5): 111,4° (I), 111,3° (II).

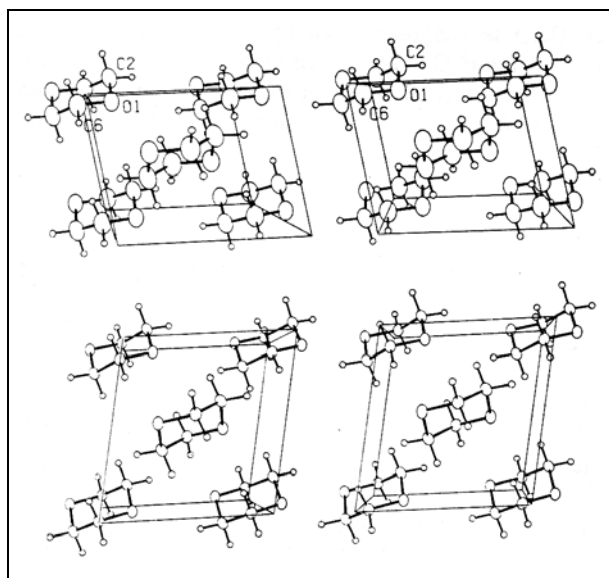


Abb. 2.4 Struktur des 1,4-Dioxans für die Phase I (oben) und der Phase II (unten) als Stereobilder [62].

2.3 Das Adsorbat: 1,3,5-Trioxan

1,3,5-Trioxan $C_3H_6O_3$ (Abb. 2.5), auch als 1,3,5-Trioxacyclohexan oder Trioxymethylen bezeichnet, wurde erstmalig 1885 hergestellt und identifiziert. Es bildet trigonale, farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 63°C und einem Siedepunkt von 115°C. In Wasser, Alkohol oder Ether ist es leicht löslich; in aliphatischen Kohlenwasserstoffen löst es sich dagegen nur wenig [63].

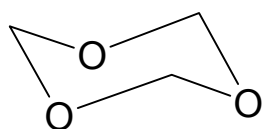


Abb. 2.5 Sesselkonformation des 1,3,5-Trioxans.

Der Sauerstoff-Heterocyclus läßt sich durch Erhitzen von Aldehyden, beispielsweise Paraldehyd, in Gegenwart einer Säure darstellen. Für die industrielle Herstellung wird eine wäßrige Formaldehyd-Lösung unter Vakuum auf ca. 60 % konzentriert und in einem Reaktor in Gegenwart eines Katalysators (Schwefelsäure, Phosphorsäure, Ionentauscher) zu Trioxan

umgesetzt. Anschließende Abdestillation führt zu einem Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser, aus dem das Produkt mit Methylenchlorid oder einem anderen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel extrahiert und durch Destillation gereinigt wird [63].

Trioxan ist unter neutralen und alkalischen Bedingungen sowie bis zu einer Temperatur von 224°C stabil. Wäßrige Lösungen starker Säuren führen zur Hydrolyse. In wasserfreien Systemen dagegen führt das Erhitzen in Gegenwart von starken Säuren zur Polymerisation. Diese Eigenschaft wird heute zur Herstellung von Polyacetal-Kunststoffen großtechnisch genutzt und stellt auch das wichtigste Anwendungsgebiet des Trioxans dar [63, 64].

Die Polymerisation wird in Gegenwart von kationischen Initiatoren wie Bortrifluorid, Bortrifluoridetherat, Perchlorsäure oder ihren Estern bzw. Salzen und Comonomeren wie Ethenoxid, Butandiolformal oder Dioxolan durchgeführt. Unter Öffnung des Trioxan- und Comonomerringes entstehen so vorwiegend lineare Polyoxymethylene.

Die Möglichkeit, Trioxan zu Formaldehyd zu depolymerisieren, wird vor allem bei Formaldehyd-Reaktionen ausgenutzt, wo besonders reiner Formaldehyd wünschenswert ist. Ferner dient es zum Stabilisieren und Desodorieren von Wachsen, als Zusatz von Entwicklern in der Photographie, als Zusatz insbesondere bei chlorierten Kohlenwasserstoffen zur Vermeidung von Metallkorrosion, als fester Brennstoff und als Textilhilfsmittel [63].

Die Erkenntnis, daß das Trioxan auch in der festen Phase durch hochenergetische Strahlung in Polyoxymethylen, die in Form von Zwillingkristallen vorliegen, umgewandelt werden kann, führte bereits in den sechziger Jahren zur systematischen Untersuchung der Struktur. Moerman und später Buseti et al. [65, 66] haben mit Hilfe der Röntgenbeugung in Abhängigkeit von der Temperatur die kristallographischen Daten bei Raumtemperatur und bei -170°C ermittelt (Tab. 2.2) und darüber Bindungslängen und -winkel bestimmt. Die in den Klammern angegebenen Ergebnisse beziehen sich auf die Untersuchungen bei -170°C.

Kristallsystem: trigonal Raumgruppe: R3c = C_{3v}^6	
Hexagonale Zelle	Rhombodrische Zelle
a = 9,395 (9,320) Å	a = 6,096 Å
c = 8,350 (8,196) Å	$\alpha = 99^\circ 30'$
V = 638,3 (616,5) Å ³	Z=2
Z =6	

Tab. 2.2 Zusammenfassung der kristallographischen Daten des 1,3,5-Trioxans.

Atomabstände: C-O: 1,429 (1,421) Å; C'-O: 1,430 (1,422) Å.

Bindungswinkel: C-O-C: 108,0 (110,4)°; O-C-O: 107,8 (109,6)°.

Die nahezu identischen Bindungslängen und -winkel zeigen, daß das Molekül in der regulären Sesselkonformation vorliegt. Die Projektion entlang des Basisvektors c weist demzufolge auch ein perfektes Hexagon auf (Abb. 2.6). Die Moleküle liegen in Reihen parallel zur c-Achse. Innerhalb einer Reihe sind sie alternierend voneinander mit einem Winkel von $48^\circ 35'$ und einem Abstand von $1/2$ c angeordnet. Abbildung 2.7 zeigt eine perspektivische Ansicht von drei kontinuierlichen Reihen. Der Abstand zwischen einem Sauerstoffatom und einem innerhalb der Reihe direkt darüber liegenden Kohlenstoffatom beträgt 3,671 Å, der kürzeste Abstand in verschiedenen Reihen 3,372 Å. Busetti et al. vermuten, daß die Polymerisation entweder entlang des c-Basisvektors oder entlang einer der drei kristallographisch äquivalenten Achsen durch Verbindung der um $\pm 1/6$ c benachbarten Moleküle erfolgt.

Nur kleine Änderungen sind zwischen den bei verschiedenen Temperaturen vermessenen Kristallstrukturen zu bemerken. Allgemein ist festzustellen, daß die molekulare Packung bei Raumtemperatur etwas lockerer ist.

Auch andere spektroskopische Methoden wurden in verschiedenen Temperaturbereichen bis hin zum Schmelzpunkt zur Aufklärung der Struktur und des Mechanismus der strahleninduzierten Polymerisation eingesetzt. Während Komaki et al. [67] nahe des Schmelzpunktes Molekülbewegungen in Form von Sessel-Sessel- und Sessel-Wannen-Konformationsum-

wandlungen postulierten, die sich in starken Abweichungen in den NMR-Spektren von kristallinem Trioxan im Bereich von $-70 - +64^{\circ}\text{C}$ manifestierten, zeigten die Schwingungsspektren [68] keinerlei signifikante Änderungen mit der Temperatur ($-130 - +64^{\circ}\text{C}$).

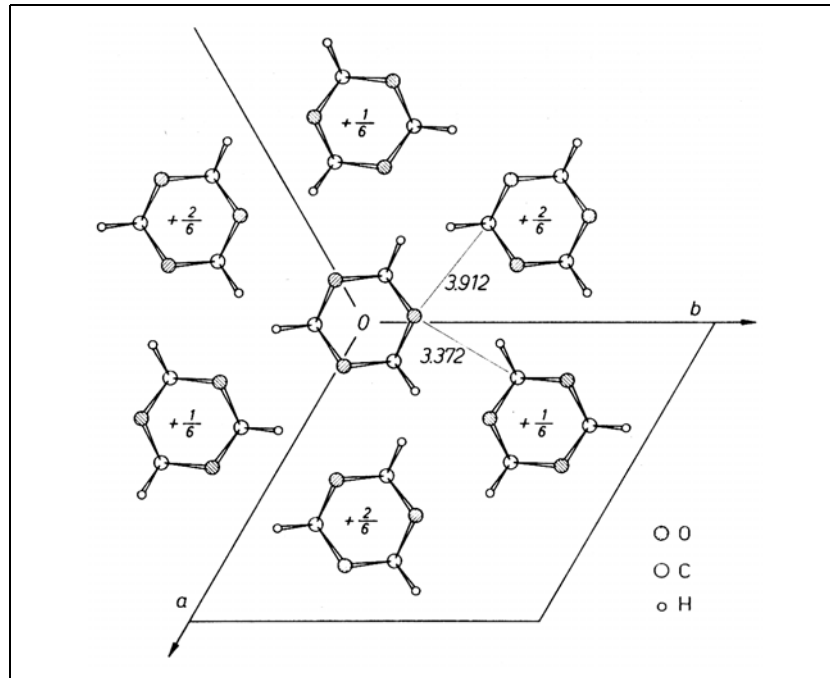


Abb. 2.6 Ansicht entlang der c -Achse.

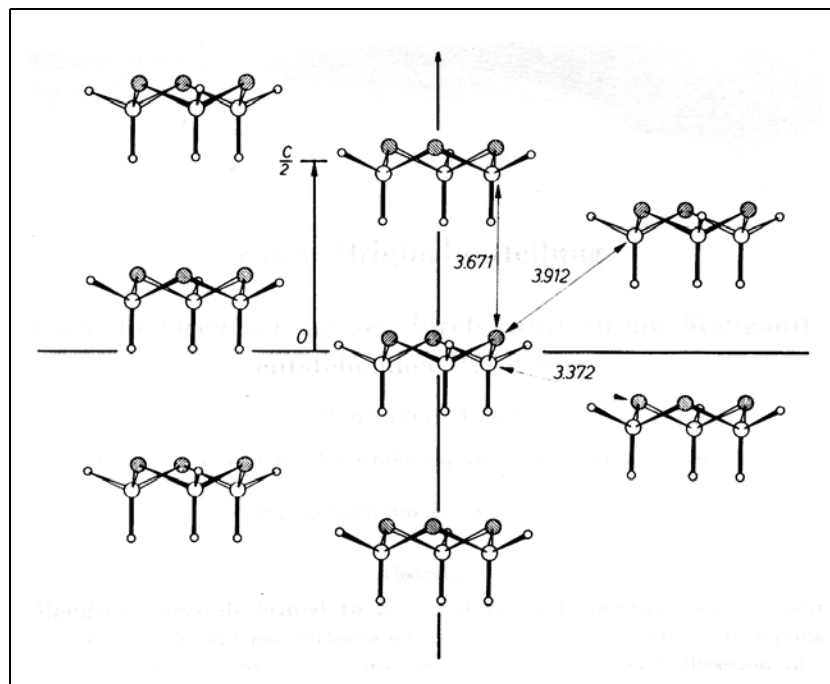


Abb. 2.7 Perspektivische Ansicht entlang der a -Achse auf drei Reihen.

2.4 Tabellarische Übersicht der physikalischen Eigenschaften von Silber, 1,4-Dioxan und 1,3,5-Trioxan

Im folgenden soll ein Überblick einiger für die Adsorptionssysteme 1,4-Dioxan/Ag(110) und 1,3,5-Trioxan/Ag(110) relevanter physikalischer Größen gegeben werden. Die Daten für die cyclischen Ether wurden, wenn nichts anderes vermerkt, Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie und dem Beilstein entnommen, die für das Silber dem Lehrbuch der Anorganischen Chemie von Hollemann und Wiberg.

	Silber	1,4-Dioxan	1,3,5-Trioxan
Molmasse [g/mol]	107,87	88,107	90,1
Schmelzpunkt [°C]	960,8	11,8	62 – 63
Siedepunkt [°C]	2212	101,3	115
Dampfdruck [mbar]		41,3 (20°C)	16,9 (25°C)
Dichte d_4^{20} [kg/m ³]	10,5	1,0336	1,17
Schmelzenthalpie [kJ/mol]		12,5	20,0
Verdampfungsenthalpie [kJ/mol]		35,6	40,7
Sublimationsenthalpie [kJ/mol]	284,7	48,1	60,7
Standardbildungsenthalpie [kJ/mol]		-353,5	-522,3
Verbrennungswärme [kJ/mol]		-2431 [57]	-1516
Dielektrizitätskonstante		2,209	3,2 – 3,4 (20°C)
Dipolmoment [D]		0	2,08
Atomradius [Å]	1,445		
Elektronegativität	1,42		
Ionisierungsenergie [eV]	7,574	9,43 [69]	~10,8 [69]
Core IP [eV]		O: 538,5	

Tab. 2.3 Übersicht einiger physikalischer Eigenschaften von Silber, 1,4-Dioxan, 1,3,5-Trioxan.