

heute weitgehend durch Impfungen unter Kontrolle gehalten. Das ist z. B. bei Masern, Pocken, Gelbfieber oder Poliomyelitis der Fall. Daneben gibt es Anfänge einer Viruschemotherapie mit Joddesoxyuridin, Adamantamin und Methylisatin- β -thiosemicarbazon bei der Behandlung von Herpes-, Influenza- bzw. Pockeninfektionen.

Die Hoffnung, daß Interferon zu einer wirksamen Kontrolle von Viruserkrankungen beitragen könne, wurde neu bestärkt, als 1967 von *Hilleman* et al. einige doppelsträngige Ribonucleinsäuren als äußerst potente Interferon-Induktoren beschrieben wurden. *Park* und *Baron*^[123] sowie *Pollikoff*^[124] konnten außerdem feststellen, daß Interferon nicht nur zur prophylaktischen, sondern auch zur therapeutischen Behandlung geeignet ist. Sie beobachteten, daß bei Kaninchen eine Herpes-Konjunktivitis durch die Behandlung mit Poly-I:C wesentlich schneller und besser ausheilte. Die therapeutische Wirkung wurde sowohl bei örtlicher als auch bei systemischer Verabreichung beobachtet. *Guerra* et al.^[125] berichteten über die Behand-

lung von 22 Patienten, die an einer Herpes-Keratitis erkrankt waren, mit Poly-I:C. Bei 17 von ihnen konnte ein guter therapeutischer Effekt erzielt werden.

Die größten Schwierigkeiten, die einer klinischen Anwendung von Interferon-Induktoren entgegenstehen, sind einmal die bereits besprochene refraktäre Phase und zum anderen die erhebliche Toxizität der meisten bisher bekannten Induktoren.

Die klinische Anwendung von Interferon selbst ist deshalb problematisch, weil es sehr schwer ist, ausreichende Mengen von menschlichem Interferon darzustellen.

Seit der Entdeckung des Interferons durch *Isaacs* und *Lindenmann* sind 13 Jahre vergangen. In dieser Zeit sind zahlreiche neue Erkenntnisse gewonnen worden. Der Vorgang der Interferon-Induktion auf molekularer Ebene ist aber ebenso wie die Art und Weise der Interferonwirkung noch in vielen Punkten unklar. Ein anderes Ziel zukünftiger Arbeit wird die weitere Reinigung von Interferon sein, um die chemische Zusammensetzung untersuchen zu können. *Vilcek*^[126] hat kürzlich eine interessante Möglichkeit diskutiert: Es könne u. U. möglich sein, die Bildung von TIP mit anderen Substanzen als mit Interferon zu induzieren.

Eingegangen am 25. August 1969 [A 761]

[126] *J. Vilcek*, siehe [17], dort. S. 111.

[123] *J. H. Park* u. *S. Baron*, *Science* (Washington) 162, 811 (1968).

[124] *R. Pollikoff*, *P. Cannavale*, *P. Dixon* u. *A. Dipuppo*, *Bacteriol. Proc.* 1969, 150.

[125] *R. Guerra*, *R. Frezzotti*, *R. Bonanni*, *F. Dianzani* u. *G. Rita*, II. Conf. Antiviral Substances New York, Juni 1969.

Fehlorderungsverhalten von Festkörpern (Ionenkristallen und Metallen)

Von Jens Nölting^[*]

Wichtige Eigenschaften kristallisierter fester Stoffe beruhen auf den Abweichungen vom idealen Kristallbau. Die Gitterfehler lassen sich in Kristallbaufehler (Korngrenzen, Versetzungen, Verunreinigungen) und Eigenfehlstellen unterteilen. Im folgenden werden vorwiegend Probleme und Möglichkeiten zur Bestimmung der Eigenfehlordnung behandelt. Dieser im Temperaturgleichgewicht vorliegenden Fehlordnung kommt eine entscheidende Rolle bei vielen Festkörperprozessen wie Diffusion, Ionenleitung und chemischen Reaktionen in fester Phase zu.

Nach einer Einführung in die in der Physik und Chemie übliche Beschreibungsweise des Fehlordnungszustandes sollen die wichtigsten Untersuchungsmethoden aufgeführt werden. Hierbei wird die Methode der Bestimmung von Fehlorderungsdaten aus „anomalen“ spezifischen Wärmen besonders berücksichtigt.

1. Allgemeines

1.1. Einleitung

Ein ideal kristallisierter Festkörper, gekennzeichnet durch absolut regelmäßige und vollständige Anordnung seiner Atome in einem Kristallgitter, kommt in der Natur nicht vor. Schon für das Kristallwachstum müssen Kristallbaufehler vorhanden sein (mindestens eine Versetzung mit Schraubenkomponente). Aber

auch ein Einkristall mit einer minimalen Anzahl von Versetzungen erhält bei Temperaturerhöhung eine ansteigende Zahl von Gitterfehlern im atomaren Bereich, die man als Eigenfehlstellen bezeichnet. Sie sind dadurch charakterisiert, daß sie reversibel im Temperaturgleichgewicht auftreten: Bei Temperaturerhöhung entstehen immer mehr Fehler, bei Temperaturniedrigung nimmt ihre Zahl wieder entsprechend ab; zu jeder Temperatur liegt jeweils eine genau definierte Konzentration der Fehlstellen vor. Neben den Eigenschaften des Kristalls bestimmt also allein die Temperatur eindeutig die Konzentration dieser Gitterfehlstellen.

[*] Priv.-Doz. Dr. J. Nölting
Institut für Physikalische Chemie der Universität
34 Göttingen, Bürgerstraße 50

Es handelt sich dabei ausschließlich um sogenannte Punktfehlordnung. Die Bereiche nicht-idealer Anordnung im Gitter sind auf einen Gitterpunkt und seine unmittelbare Umgebung lokalisiert. Ein Beispiel für einen typischen und häufig vorkommenden Punktfehler ist ein fehlender Gitterbaustein; man spricht in diesem Fall von einer „Leerstelle“. Das Pendant dazu ist ein „Zwischengitteratom“, wenn nämlich ein Atom zusätzlich in eine normalerweise unbesetzte Gitterlücke eingeschoben ist. Bezogen auf den richtig besetzten Gitterplatz bedeutet eine solche Fehlbesetzung immer einen zusätzlichen Bedarf an Energie, die zur Schaffung der Fehlstelle aufgewendet werden muß^[*]. Die Art von Fehlstellen in einem Gitter ist weitgehend durch die Gittergeometrie bestimmt. Fast immer werden in Strukturen mit dichter Atompackung (z.B. flächenzentrierte Atomgitter) bevorzugt Leerstellen auftreten, während aufgelockerte Strukturen (z.B. raumzentrierte Atomgitter) auch Zwischengitteratome zulassen. In Ionenkristallen kann hingegen je nach unterschiedlicher Größe der Ionen die eine oder die andere Fehlstellenart bevorzugt sein. Hier spielt die Bedingung der Elektroneutralität des Gitters eine besondere Rolle. Jede Fehlstelle in einem Ionengitter bedeutet ja eine fehlende oder überschüssige Ladung im Vergleich mit dem ungestörten Gitter. Im Gleichgewicht muß der Fehlordnungszustand so beschaffen sein, daß sich die Ladungen aller Fehlstellen kompensieren.

In das Gitter eingebaute Fremdatome in geringer Zahl sind in unserer Betrachtungsweise ebenfalls Punktfehlstellen. Ihnen kommt eine wesentliche Rolle bei den Fehlordnungsgleichgewichten zu, da sie den Fehlordnungszustand des reinen Stoffes stark beeinflussen können. Ebenso bewirkt ein Abweichen von der stöchiometrischen Zusammensetzung, die bei vielen Ionenverbindungen möglich ist, eine Veränderung des Fehlordnungszustandes. So bedingt ein Defizit der einen Ionensorte entweder Leerstellen im Teilgitter dieser Ionen oder aber zusätzlich eingeschobene Zwischengitterionen der anderen Sorte. Beide Fälle (Fremdzusätze und Nichtstöchiometrie) bezeichnet man häufig als chemische Fehlordnung; sie ist gekennzeichnet durch Einführung von Fehlstellen bei Veränderung der Zusammensetzung des Kristalls. Diese zusätzlichen Fehlstellen sind temperaturunabhängig, beeinflussen aber das (temperaturabhängige) Gleichgewicht der Eigenfehlordnung.

1.2. Statistik der Gleichgewichtsfehlordnung

Die Ursache für das Auftreten von Eigenfehlordnungsstellen im Kristallgitter eines reinen und stöchiometrisch zusammengesetzten festen Stoffes ist die temperaturbedingte Schwingung der Gitterbausteine

[*] Hierbei ist natürlich vorausgesetzt, daß sich das Gitter im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, also tatsächlich diejenige Anordnung seiner Bausteine angenommen hat, die für die herrschende Temperatur ein Minimum der freien Energie ergibt. Dies wird im folgenden stets vorausgesetzt. Daß sich das Minimum der freien Energie erst dann ergibt, wenn (bei endlicher Temperatur) eine gewisse Zahl von Fehlstellen vorhanden ist, wird in Abschnitt 1.2 begründet.

um die Ruhelage ihres idealen Gitterpunktes^[*]. Hierbei entsprechen die Normalschwingungen einer Boltzmann-Energieverteilung. Bei endlicher Temperatur gibt es immer Kombinationen der einzelnen Normalschwingungsbeiträge, die die Auslenkung eines Gitteratoms in einer günstigen Richtung so groß werden lassen, daß es aus der Potentialmulde seines Gitterpunktes entweichen und an andere Stellen des Gitters gelangen kann (z.B. auf einen benachbarten Zwischengitterplatz). Die wesentliche Frage nach der im Gleichgewicht bei einer bestimmten Temperatur vorliegenden Konzentration dieser Fehler läßt sich aufgrund der statistischen Thermodynamik beantworten^[1]. Man geht davon aus, daß die freie Energie des fehlgeordneten Kristalls im Gleichgewicht minimal sein muß. Für dieses Minimum der freien Energie ergeben sich dann die definierten Konzentrationen der einzelnen Fehlstellenarten.

Auch ohne explizite Rechnung leuchtet ein, daß der völlig geordnete Zustand nicht das Minimum der freien Energie $A = E - TS$ ^[**] sein kann, da die Entropie S dann minimal ist. Beim Auftreten von Fehlstellen wächst S zunächst sehr stark, so daß die Zunahme von $T \cdot S$ diejenige der inneren Energie E überwiegt. Ein Minimum der freien Energie und damit Gleichgewicht wird erst dann erreicht, wenn so viele Fehlstellen entstanden sind, daß die Zunahme beider Terme gerade gleich groß geworden ist. Für geringe Fehlstellenanteile (<1%) läßt sich mit der Boltzmann-Formel $S = k \cdot \ln W$ ein einfacher Ausdruck für die Entropie angeben. Die Wahrscheinlichkeit W ist proportional der Zahl der unterscheidbaren Realisierungsmöglichkeiten des Zustandes mit einer bestimmten Zahl von Fehlstellen im Gitter. Neben dieser „Konfigurationsentropie“ berücksichtigt man weitere Entropieänderungen in der Umgebung einer Fehlstelle mit einem zusätzlichen additiven Glied.

1.3. Fehlordnungsmodelle

Betrachten wir zunächst ein Kristallgitter, welches nur eine einzige Teilchensorte enthält, also beispielsweise das Atomgitter eines reinen Metalls. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen zwei mögliche Fehlordnungstypen: Beim Schottky-Typ sind Atome aus dem Kristallinnern unter Zurücklassung einer entsprechenden Zahl von Leerstellen an die Oberfläche gewandert. Die aus den Leerstellen stammenden Atome können aber auch auf Zwischengitterplätzen im Innern des Kristalls verbleiben (Frenkel-Typ). Eine dritte Möglichkeit der Fehlordnung bestünde im Einwandern von Oberflächenatomen auf Zwischengitterlagen im Innern

[*] Nach der Quantentheorie sind selbst am absoluten Nullpunkt der Temperatur die Gitteratome nicht eindeutig lokalisierbar, da sie eine endliche Nullpunktsenergie besitzen.

[1] C. Wagner u. W. Schottky, Z. physik. Chem., Abt. B 11, 163 (1930); C. Wagner, *ibid.*, Bodenskin-Festband, 177 (1931); Abt. B 22, 181 (1933).

[**] An sich sollte nicht die Helmholtz-Funktion A , sondern die Gibbs-Funktion $G = E - TS + pV$ verwendet werden. Da sich jedoch alle hier behandelten Fälle auf Normaldruck beziehen, kann der Term pV für Festkörper vernachlässigt werden.

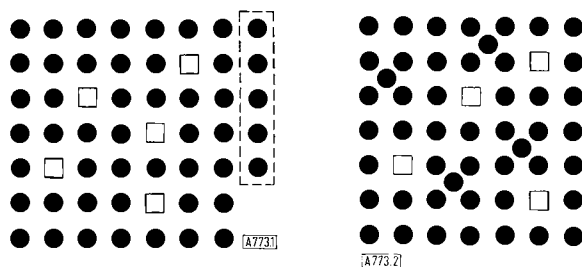


Abb. 1 (links). Atomgitter mit Schottky-Fehlordnung. Einige Atome haben ihre Gitterplätze verlassen und sind an die Kristalloberfläche gewandert. Pro fehlgeordnetes Gitteratom entsteht ein Fehlordnungszentrum (Leerstelle).

Abb. 2 (rechts). Atomgitter mit Frenkel-Fehlordnung. Einige Atome haben ihre Gitterplätze verlassen und verbleiben auf Zwischengitterlagen im Innern des Kristalls. Pro fehlgeordnetes Gitteratom entstehen zwei Fehlordnungszentren (Leerstelle und Zwischengitteratom).

(Anti-Schottky-Fehlordnung); dieser Typ ist jedoch aus energetischen Gründen weniger wahrscheinlich. Bei Ionenkristallen treten grundsätzlich die gleichen Fehlordnungstypen auf. Abbildung 3 zeigt Frenkel-Fehlordnung der Kationen [*] für das Silberbromid-Gitter. Das Br^- -Teilgitter ist gegenüber dem Ag^+ -Teilgitter vernachlässigbar gestört. Jost [2] und Schottky fanden aufgrund energetischer Betrachtungen, daß bei Alkalimetallhalogeniden Schottky-Fehlordnung bevorzugt sein sollte, was experimentell bestätigt werden konnte (Abb. 4).

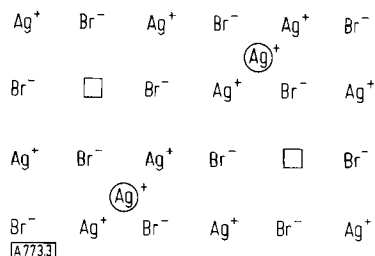


Abb. 3. Frenkel-Fehlordnung im Ag-Ionenteilgitter von AgBr.

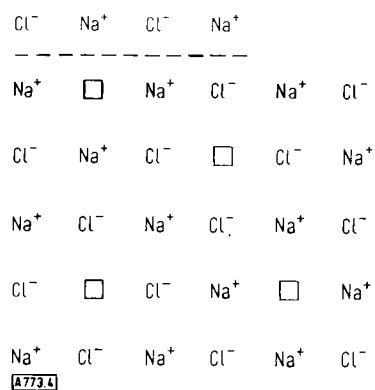


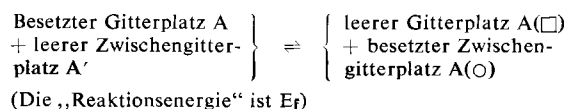
Abb. 4. Schottky-Fehlordnung im NaCl-Gitter. Beide Ionenteilgitter enthalten eine gleiche Zahl von Leerstellen. Pro fehlgeordnete NaCl-Einheit entstehen zwei Leerstellen. Die fehlende NaCl-Einheit befindet sich an der Kristalloberfläche.

[*] Frenkel-Fehlordnung im Anionen-Teilgitter ist wesentlich seltener anzutreffen; dieser Typ wird mit Anti-Frenkel-Fehlordnung bezeichnet (Beispiel: SrF_2).

[2] W. Jost, J. chem. Physics 1, 466 (1933); Physik. Z. 36, 757 (1935); W. Jost u. G. Nehlep, Z. physik. Chem., Abt. B 32, 1 (1936).

Bei Verbindungen, insbesondere bei Ionenkristallen, ist der Begriff des Fehlordnungsgleichgewichts von besonderer Bedeutung. Die dem Chemiker geläufige Betrachtungsweise des chemischen Gleichgewichts läßt sich ohne Schwierigkeit auch auf den Fehlordnungszustand anwenden. Faßt man den Kristall als ein reaktionsfähiges System auf, in dem regulär besetzte, unbesetzte oder falsch besetzte Gitterlagen als verschiedene „Teilchensorten“ existieren, die nach einem bestimmten Reaktionsschema ineinander umwandelbar sind, so wird sich zwischen diesen Spezies ein „Reaktionsgleichgewicht“ einstellen. Das Gleichgewicht ist wiederum gekennzeichnet durch das Minimum der freien Energie, welches das System dann einnimmt.

Betrachten wir als Beispiel den Fall der Frenkel-Fehlordnung, wo Leerstellen und Zwischengitteratome in gleicher Zahl vorkommen. Die „Reaktionsgleichung“ läßt sich wie folgt formulieren



und der entsprechende Massenwirkungsausdruck, worin c_A , $c_{A'}$, c_{\square} bzw. c_{\circ} die entsprechenden Konzentrationen für besetzte Gitterplätze, leere Zwischengitterplätze, unbesetzte Gitterplätze bzw. besetzte Zwischengitterplätze sind,

$$\frac{c_{\square} \cdot c_{\circ}}{c_A \cdot c_{A'}} = K_f = \exp(S_f/R) \cdot \exp(-E_f/RT) \quad (1)$$

Die Massenwirkungskonstante K_f ist eine reine Temperaturfunktion und in der üblichen Weise als Exponentialfunktion mit der freien „Reaktionsenergie“ $E_f - TS_f$ ausgedrückt. S_f ist die Entropievermehrung, die durch Störung des Gitters in der Nähe der Fehlstellen erzeugt wird.

Im reinen, stöchiometrisch zusammengesetzten Stoff treten die Fehlstellen (Leerstelle und Zwischengitteratom) paarweise auf. Es gilt also $c_{\square} = c_{\circ}$. Bei temperaturunabhängigem S_f und E_f kleinen Fehlstellenkonzentrationen ($c_{\square} \ll c_A$) sowie $c_A = c_{A'}$ läßt sich für Gl. (1) ableiten

$$\text{Fehlordnungsgrad } \gamma = c_{\square}/c_A = c_{\circ}/c_A = \gamma_0 \exp(-E_f/2RT) \quad (2)$$

Wie bei chemischen Reaktionen kann das Gleichgewicht (1) durch Hinzufügen einer anderen Komponente verschoben werden. Dotiert man beispielsweise reines Silberbromid mit zweiwertigen Cadmiumionen (Abb. 5), so muß aus Elektroneutralitätsgründen für jedes eingeführte Cd^{2+} eine zusätzliche Leerstelle im Kationengitter entstehen oder ein im Gleichgewicht vorhandenes Zwischengitterkation verschwinden. Da das Produkt der Konzentrationen von Leerstellen und Zwischengitterkationen entsprechend Gl. (1) konstant ist, wird je nach Ausmaß der Zumischung von

Cd^{2+} die Konzentration der Zwischengitterkationen mehr oder weniger unterdrückt werden.

Bei Ionenverbindungen, die von ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung merklich abweichen können (Beispiele: Cu_2O , ZnO , TiO_2 , FeS , Ag_2S), kann die Zahl der Fehlstellen ebenfalls sehr unterschiedlich sein. Metallunterschub führt meistens überwiegend zu Kationenleerstellen; bei Nichtmetallunterschub können neben Zwischengitterkationen auch Anionenleerstellen vorkommen (Beispiel: TiO).

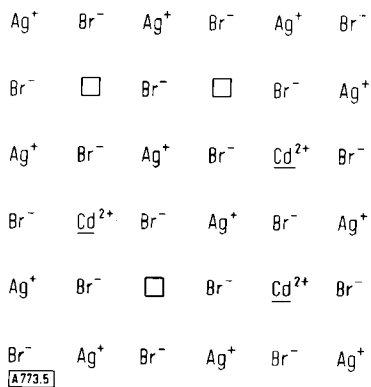


Abb. 5. AgBr -Gitter mit einem Zusatz von CdBr_2 . Jedes auf einem Ag^+ -Gitterplatz eingebaute Cd^{2+} erfordert eine zusätzliche Leerstelle im Kationengitter. Zwischengitterionen sind weitgehend unterdrückt.

2. Festkörperprozesse aufgrund des Fehlordnungszustandes

2.1. Diffusion

Obwohl der Fehl Ordnungsgrad γ bei festen Stoffen auch in der Nähe des Schmelzpunktes meistens nur in der Größenordnung 10^{-3} liegt, ist er von entscheidendem Einfluß auf den Materietransport innerhalb des Gitters, denn allein die Fehlordnungszentren sind im Gitter beweglich; ein direkter Platztausch benachbarter Gitteratome ist energetisch unwahrscheinlich.

Folgende Platzwechselmechanismen über Fehlordnungszentren sind wichtig und experimentell gesichert:

1. Platzaustausch einer Leerstelle mit einem benachbarten Gitteratom (Leerstellenwanderung);
2. Wanderung eines Zwischengitteratoms auf benachbarte (gleichartige) Zwischengitterplätze (Zwischengitterwanderung);
3. Verdrängung eines normalen Gitteratoms durch ein benachbartes Zwischengitteratom auf einen Zwischengitterplatz (Verdrängungsmechanismus nach Wagner [11]).

Alle diese Elementarschritte benötigen eine spezielle „Schwellenenergie“ U , die der Sattelpunktslage des wandernden Teilchens zwischen Anfangs- und Endzustand entspricht. Ein willkürlich herausgegriffenes Teilchen braucht also für den Platzwechsel neben der Fehlordnungsenergie E_f zusätzlich die Schwellen-

energie U . Man findet daher in der Beschreibung des Materietransports durch einen Diffusionskoeffizienten einen Exponentialausdruck der Form

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_f + U}{RT} \right) \quad (3)$$

für einen einatomigen Stoff bei Schottky-Fehlordnung und einen analogen Ausdruck

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E_f/2 + U}{RT} \right) \quad (4)$$

für eine Ionenverbindung $\text{A}^+\text{B}^{2-[*]}$.

In Abbildung 6 sind schematisch die energetischen Verhältnisse für einen Gitterplatz und eine benachbarte Zwischengitterlage skizziert.

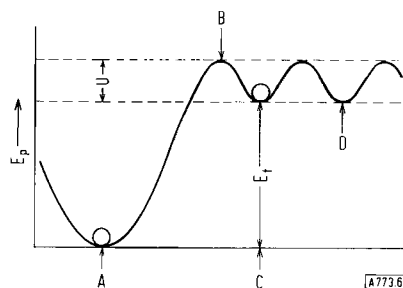


Abb. 6. Schema der potentiellen Energie für ein Teilchen in verschiedenen Gitterlagen.

A: Besetzter normaler Gitterplatz; B: Sattelpunktslage beim Übergang ins Zwischengitter; C: besetzter Zwischengitterplatz; D: unbesetzter Zwischengitterplatz.

Der Vorfaktor D_0 im Diffusionskoeffizienten enthält die Schwingungsfrequenz und die Sprunglänge der Fehlstelle sowie geometrische Zahlengrößen des Gitters.

Die Diffusion spielt eine maßgebende Rolle bei vielen Festkörperreaktionen wie Anlauf- und Zundervorgängen. Vielfach ist nicht die Phasengrenzreaktion, sondern die Geschwindigkeit der Diffusion der Reaktionspartner durch die entstehende feste Deckschicht geschwindigkeitsbestimmend. So erfährt das empirisch von Tammann [3] gefundene parabolische Oxidationsgesetz

$$(\Delta\xi)^2 = 2 k' t \quad (5)$$

($\Delta\xi$ = Schichtdicke des Oxids; t = Oxidationszeit; k' = Anlaufkonstante)

eine zwanglose Deutung, wenn man die Diffusion von Ionen und Elektronen durch die Reaktionsschicht als geschwindigkeitsbestimmend annimmt [4].

[*] $E_f/2$ tritt auf, wenn pro fehlgeordnetes Gitteratom zwei Fehlstellen gebildet werden, wie es bei Schottky- und Frenkel-Fehlordnung in einer Ionenverbindung A^+B^{2-} der Fall ist. Der einfache Ausdruck (4) gilt nur dann hinreichend genau, wenn sich die Schwellenenergien U_1 und U_2 der beiden Fehlordnungszentren nicht sehr unterscheiden. Ist $U_1 \gg U_2$, so gilt Ausdruck (3) mit $U = U_2$; sind U_1 und U_2 von gleicher Größenordnung, aber merklich verschieden, so tritt an Stelle von Gl. (4) ein zweigliedriger Exponentialausdruck mit verschiedenen D_0 - und U -Werten.

[3] G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. 111, 78 (1920).

[4] C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B 21, 25 (1932); 32, 447 (1936).

2.2. Ionenleitfähigkeit

Die statistisch in alle Richtungen ungeordnet stattfindende Diffusion infolge Fehlordnung, die prinzipiell bei Ionenkristallen und Metallen nach dem gleichen Schema abläuft, läßt sich bei Ionenkristallen durch ein äußeres elektrisches Feld in eine bevorzugte Richtung lenken. Hierbei werden die Fehlordnungszentren (Leerstelle, Zwischengitterion) entsprechend ihrer Überschußladung gegenüber dem neutralen Kristall in oder entgegen der Feldrichtung bewegt.

Die Ionenleitfähigkeit ist so analog der Diffusion zu beschreiben.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left(- \frac{E_f/2 + U}{RT} \right) \quad (6)$$

Dieser Ausdruck gilt dann, wenn nur ein Fehlordnungstyp vorliegt und die Schwellenenergien für die Fehlordnungszentren nicht sehr unterschiedlich sind.

Da Diffusion und Ionenleitfähigkeit auf dem gleichen Transportmechanismus beruhen, muß zwischen beiden ein eindeutiger Zusammenhang bestehen. Diesen Zusammenhang liefert die Nernst-Einstein-Beziehung

$$D = \frac{kT}{n(z \cdot e)^2} \sigma \quad (7)$$

(k = Boltzmann-Konstante; T = absolute Temperatur;
 e = Elementarladung; z = Ionenwertigkeit;
 n = Ionenkonzentration)

Die Beziehung ist allerdings nur gültig, wenn alle Fehlordnungszentren, die den Diffusionstransport bewirken, auch zur Leitfähigkeit beitragen. So dürfen z.B. keine neutralen Fehlstellenassoziate anwesend sein, die zwar diffundieren, nicht aber in Feldrichtung bevorzugt wandern können. Selbstverständlich darf σ auch keinen Elektronenleitungsanteil enthalten. Für sehr genaue Vergleiche von Diffusion und Leitfähigkeit muß in Gl. (7) noch ein „Korrelationsfaktor“ eingefügt werden, der Unterschiede in der Wanderung der Fehlordnungszentren und der im Diffusionsexperiment beobachteten markierten Ionen berücksichtigt. Der Korrelationsfaktor hat charakteristische Werte für die verschiedenen Wanderungsmechanismen. Ein Vergleich von sehr präzise ausgeführten Diffusions- und Leitfähigkeitsmessungen läßt daher über den Korrelationsfaktor Schlüsse auf die Art und den Wanderungsmechanismus der Fehlstellen zu^[5].

2.3. Fehlordnung in nicht-stöchiometrischen Verbindungen

Im vorangehenden haben wir uns überwiegend reinen Stoffen zugewandt, deren Komponenten sich im genau stöchiometrischen Verhältnis befinden; auftretende Fehlordnung kann hier nur thermische Eigenfehlordnung sein. Wenn auch im folgenden die Probleme bei nicht-stöchiometrisch zusammengesetzten Stoffen nur

gestreift werden können, so sollen doch die wichtigsten Aspekte im Zusammenhang mit der Fehlordnung nicht unerwähnt bleiben.

Für das Fehlordnungsgleichgewicht kommt bei nicht-stöchiometrischen binären Ionenverbindungen als weiterer entscheidender Parameter neben der Temperatur der Partialdruck einer der Komponenten in der äußeren Gasphase hinzu; durch ihn ist im Gleichgewicht das Verhältnis Metall/Nichtmetall in der Verbindung eindeutig festgelegt. Entsprechend der Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung wird eine äquivalente Zahl von Ionen- und Elektronenfehlstellen erzeugt, die die Eigenschaften der Verbindung weitgehend bestimmen. Wegen der sehr viel größeren Beweglichkeit der Elektronen sind solche Stoffe immer hauptsächlich Elektronenleiter. Bei Metallüberschuß liegt Elektronenleitung (n -Leitung), bei Nichtmetallüberschuß Defektelektronenleitung (p -Leitung) vor.

Über das Fehlordnungsgleichgewicht geben vor allem Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der äußeren Gasphase Auskunft. Derartige Untersuchungen sind in großer Zahl ausgeführt worden. Sie haben zur Klärung der komplizierten Probleme der Anlauf- und Zundervorgänge, insbesondere der Metalloxydation, wesentlich beigetragen^[6,7].

Auch die Fähigkeiten von Heterogen-Katalysatoren werden zweifellos weitgehend von den elektronischen Eigenschaften aufgrund der Fehlordnung geprägt. Hier wird wohl auch in Zukunft ein Schwerpunkt der Grundlagenforschung liegen. Neben den Möglichkeiten der Beeinflussung chemischer Reaktionen sind die Vorgänge bei der heterogenen Katalyse selbst von großem Interesse. Allerdings ist der Problemkreis außerordentlich komplex, da außer den schon relativ gut bekannten Erscheinungen von Fehlordnung noch viele andere – wie Chemisorption, elektronische Umladungsvorgänge und Randschichtphänomene – einzubeziehen sind^[8].

3. Methoden zur Bestimmung von Fehlordnungsdaten

3.1. Diffusion und Ionenleitfähigkeit

Leitfähigkeits- und Diffusionsmessungen sind die gebräuchlichsten experimentellen Methoden zur Prüfung der Fehlordnungsmodelle und zur quantitativen Bestimmung von Fehlordnungsdaten. Die Leitfähigkeitsmessungen müssen durch Überführungsmessungen ergänzt werden, um die Leitungsanteile von Kationen, Anionen und Elektronen zu unterscheiden.

[6] C. Wagner: Atom Movements. Amer. Soc. Metals, Cleveland, Ohio 1951, S. 153 ff.

[7] K. Hauffe: Oxidation of Metals. Plenum Press, New York 1965.

[8] K. Hauffe, Angew. Chem. 67, 189 (1955); 68, 776 (1956).

[5] K. Compaan u. Y. Haven, Trans. Faraday Soc. 52, 786 (1956); 54, 1498 (1958).

Nach Tubandt^[9] läßt sich dies meistens einfach an einer Anordnung mehrerer Tabletten des zu untersuchenden Materials zwischen zwei geeigneten Elektroden ausführen (Abb. 7). Nach Durchgang einer gewissen, mit dem Coulometer gemessenen Elektrizitätsmenge, können aus den Gewichtsänderungen der Kathoden- und Anodenzyylinder die Überführungszahlen der Ionen bestimmt werden. Sind die überführten Ionenäquivalente kleiner als im Coulometer angezeigt, so liegt ein entsprechender Anteil elektronischer Leitfähigkeit vor. Allerdings ist die in Abbildung 7 skizzierte einfache Anordnung oft nicht ausreichend; vielfach müssen „Schutzelektrolyte“ (z.B. AgJ, BaCl₂) zwischengeschaltet werden, die das Durchwachsen von Metallfäden und die Freisetzung von Komponenten bei elektronischer Leitung verhindern.

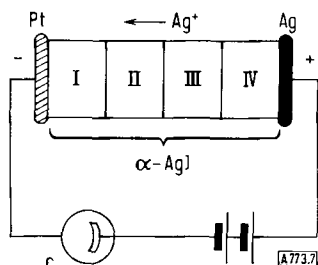


Abb. 7. Anordnung nach Tubandt zur Messung von Überführungszahlen in festen Stoffen.

Bei der Untersuchung von AgJ fließen Silberionen von der Ag-Anode zur Pt-Kathode. Die durchgeflossene Elektrizitätsmenge wird mit dem Coulometer C bestimmt.

Zur Messung der Gesamtleitfähigkeit wird üblicherweise eine ähnliche Anordnung verwendet. Jedoch befindet sich dabei zwischen den Elektroden nur eine einzige zusammenhängende Tablette. Bei mittlerer Leitfähigkeit der Probe genügt die Messung des Stromes in Abhängigkeit von der an den Elektroden angelegten Spannung. Bei hoher Leitfähigkeit empfiehlt sich die Messung des Spannungsabfalls längs der Probe mit Sonden und einem Kompensationsapparat: Übergangswiderstände an den Elektroden gehen so in das Meßergebnis nicht ein. Eine derartige Anordnung zeigt im Schema Abbildung 8. Häufig benützt man auch Wechselstrom (eine Wechselstrombrücke mit einem Oszillographen als Nullindikator), um Polarisationsvorgänge an den Elektroden zu eliminieren. Bei Gültigkeit von Gl. (6) ergibt die übliche Auftragung der in Abhängigkeit von der Temperatur ge-

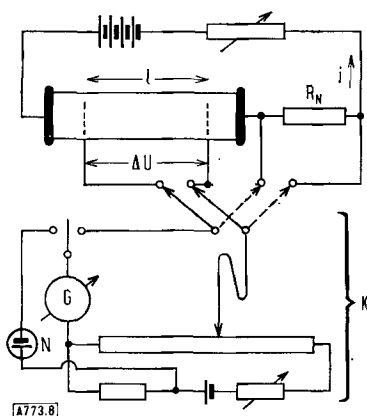


Abb. 8. Anordnung zur Leitfähigkeitsmessung mit Sonden. Mit Hilfe des Kompensationsapparates K mißt man: a) den die Probe durchfließenden Strom i als Spannungsabfall am Normalwiderstand R_N ; b) den über die Probenlänge l auftretenden Spannungsabfall ΔU .

Die spezifische Leitfähigkeit der Probe ist gegeben durch $\sigma = 1 \cdot i/q \cdot \Delta U$ (q = Probenquerschnitt).

[9] C. Tubandt in W. Wien u. F. Harms: Handbuch der Experimentalphysik. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932, Bd. XII/1, S. 383.

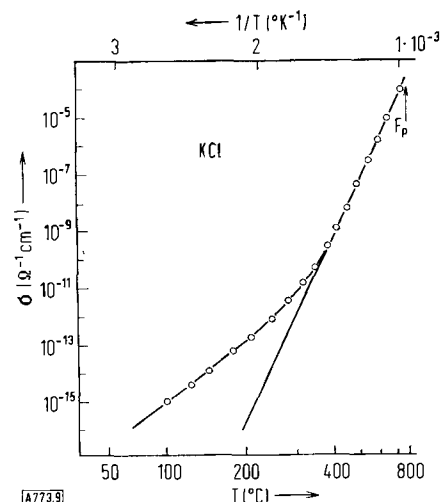


Abb. 9. Temperaturverlauf der elektrischen Leitfähigkeit eines Ionenleiters am Beispiel von KCl.

Oberhalb 400 °C erkennt man den Bereich der Eigenleitung. Unterhalb von 200 °C bestimmen Ca²⁺-Fremdionen die Leitfähigkeit; die durch Zonenschmelzen gereinigte KCl-Probe hat einen Anteil von 10⁻⁸ bis 10⁻⁹ Ca²⁺-Ionen (nach [10]).

messenen Leitfähigkeit im Arrhenius-Diagramm ($\log \sigma$ gegen $1/T$) eine Gerade, aus deren Steigung die scheinbare^[*] Aktivierungsenergie ($E_t/2 + U$) für die Wanderung der Ionen hervorgeht.

Abbildung 9 zeigt das typische Diagramm eines Ionenleiters^[10]. Besonders auffällig ist der Knickpunkt, der den steileren linearen Verlauf der Kurve bei hoher Temperatur gegen einen deutlich flacheren bei tiefer Temperatur abgrenzt; er trennt den Bereich der Eigenleitung, wo die thermische Fehlordnung bestimmend ist (hier erhalten wir mit Gl. (6) die scheinbare Aktivierungsenergie), vom Bereich der Fremdleitung, wo die thermische Fehlordnung so gering ist, daß die durch Verunreinigung bedingten Fehlstellen überwiegen. Die Zahl dieser Fehlstellen ist temperaturabhängig; die Temperaturfunktion der Fremdleitung ist allein durch die Schwellenenergie U gegeben. Man kann so U allein bestimmen und damit auch E_t . Je reiner die untersuchte Probe ist, bei um so tieferer Temperatur erscheint der Knickpunkt in der Leitfähigkeitskurve. Durch definierten Zusatz anderswertiger Kationen läßt sich dieser Punkt in weiten Grenzen verschieben. Bei der Temperatur des Knickpunktes ist die Konzentration zweiwertiger Fremdionen etwa gleich der der thermischen Eigenfehlstellen. Grundsätzlich lassen sich alle Fehlordnungsdaten aus Leitfähigkeitsmessungen an anomalen Mischkristallen^[**]

[*] Die Bezeichnung als „scheinbare“ oder „formale“ Aktivierungsenergie weist darauf hin, daß es sich meistens nicht um einen einzigen Elementarschritt der Wanderung handelt, welcher mit einem eindeutig beschreibbaren Aktivierungsschritt verbunden ist: So laufen in Ionenkristallen fast immer mehrere Transportvorgänge nebeneinander ab (z.B. Leerstellen- und Zwischengitterwanderung); die experimentell bestimmte scheinbare Aktivierungsenergie ist dann nur ein formaler Ausdruck, der als Mittelwert aus verschiedenen Einzelprozessen resultiert. Besonders wichtig ist diese korrekte Bezeichnungsweise in der Reaktionskinetik.

[10] H. Gründig, Z. Physik 158, 577 (1960).

[**] Diese Bezeichnung ist die gebräuchlichste. — Wagner bezeichnet Mischkristalle, in denen anderswertige Zusätze auf normalen Gitterplätzen eingebaut sind, als heterotype Mischphasen.

entnehmen, wie schon Koch und Wagner^[11] zeigen konnten.

Selbstdiffusionsmessungen bieten eine weitere Möglichkeit, Aufschlüsse über den Fehlordnungszustand zu erhalten. Sie schließen sich Leitfähigkeitsmessungen in sinnvoller Weise an, da Selbstdiffusionskoeffizient und Leitfähigkeit über die Nernst-Einstein-Beziehung [Gl. (7)] verbunden sind. Seitdem von den meisten Elementen radioaktive Isotope zur Verfügung stehen, lassen sich Selbstdiffusionsmessungen ohne Schwierigkeit ausführen, erfordern jedoch einen höheren experimentellen Aufwand als Leitfähigkeitsmessungen.

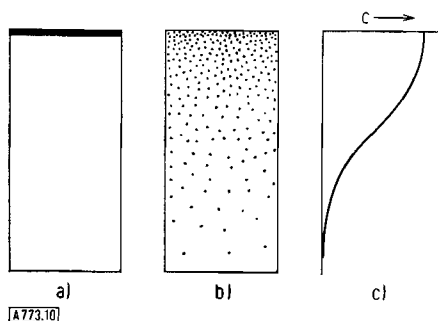


Abb. 10. Häufig verwendete Form von Diffusionsproben bei der Messung mit radioaktiven Isotopen.

a: Vor der Diffusion; eine dünne Schicht mit radioaktiven Atomen liegt auf der Stirnfläche der Probe.

b: Nach der Diffusion; die radioaktiven Atome haben sich über die Probe verteilt.

c: Konzentrationsprofil der radioaktiven Atome längs der Probe.

Gewöhnlich geht man dabei von einer Probe aus, wie sie — im Schnitt — in Abbildung 10a gezeigt ist. Auf der polierten Stirnseite befinden sich in einer möglichst dünnen Schicht radioaktive Isotope der zu untersuchenden Atomsorte. Nach Diffusion bei erhöhter Temperatur haben sich die radioaktiven Atome über das Probeninnere verteilt. Bei hinreichender Verdünnung der markierten Atome ist der Diffusionskoeffizient konzentrationsunabhängig und leicht aus dem Konzentrationsprofil zu bestimmen. Das Konzentrationsprofil (vgl. Abb. 10c) läßt sich am sichersten durch Zerlegen der Probe in dünne Schichten parallel zur Oberfläche ermitteln: Die Aktivitäten der einzelnen Schichten sind ein relatives Maß für die Konzentration der eindiffundierten Atome in dem Abstand von der Oberfläche, zu dem die Schicht gehört. Bei Ionenkristallen ist ein Zerlegen der Probe in dünne Schichten sehr schwierig. Hier nützt man bevorzugt die Strahlungsabsorption eindiffundierter Atome aus: Mißt man mit einem Zählrohr die Radioaktivität über der Oberfläche, so ist nach erfolgter Diffusion eine Strahlungsschwächung infolge Absorption der Strahlung eindiffundierter Atome in darüber liegenden Schichten zu beobachten. Bei Kenntnis des linearen Absorptionskoeffizienten der Strahlung im untersuchten Medium läßt sich der Diffusionskoeffizient aus der Strahlungsschwächung herleiten.

Einige Verfahren der Anwendung radioaktiver Isotope zur Diffusionsmessung^[12] sind für spezielle Probleme geeignet, insbesondere zur Messung sehr kleiner Diffusionskoeffizienten (zwischen 10^{-14} und 10^{-19} cm²/s). In solchen Fällen ist man immer auf Diffusionsmessungen angewiesen; die entsprechende Teilleitfähigkeit einer Ionenkomponente ist dann nämlich kleiner als 10^{-8} Ω⁻¹ cm⁻¹. Bei Metallen sind Diffusionsmessun-

gen besonders wichtig, da anders als bei Ionenkristallen keine alternative Untersuchungsmethode den Materietransport innerhalb des Gitters direkt erfassen läßt.

3.2. Makroskopische und röntgenographische Volumenausdehnung

Die Präzisionsbestimmung der Ausdehnung eines Gitters mittels Röntgenbeugung ergibt kleinere Werte als die makroskopische Messung, wenn im untersuchten Temperaturbereich merklich Schottky-Fehlordnung entsteht. In diesem Fall wandern bei Temperaturerhöhung Atome aus dem Innern des Kristalls an die Oberfläche (s. Abb. 1), wodurch neben der Gitterausdehnung eine zusätzliche makroskopische Volumenvergrößerung stattfindet. Aufgrund solchen Verhaltens gelang es, bei einigen Metallen Fehlordnungsdaten zu bestimmen. Abbildung 11 zeigt als Beispiel das Resultat derartiger Messungen an Gold^[13]. In Tabelle 1 sind einige Werte zusammengestellt, die mit dieser Methode und/oder aus der Erhöhung des elektrischen Widerstands an abgeschreckten Metallproben infolge „eingefrorener“ Fehlstellen erhalten werden konnten. Wegen der geringen Fehlstellenkonzentrationen und der entsprechend geringen Meßeffekte werden an die Meßgenauigkeit sehr hohe Anforderungen gestellt. Aus diesen Gründen liegen bisher nur Messungen an wenigen Metallen vor, die günstige mechanische und metallurgische Eigenschaften aufweisen.

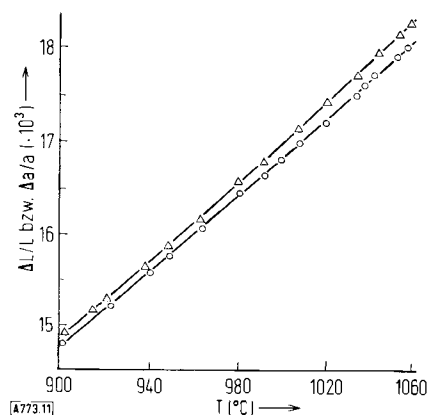


Abb. 11. Verschiedene Längenausdehnung bei Gold.

△: $\Delta L/L$ = makroskopisch bestimmte Längenausdehnung;

○: $\Delta a/a$: röntgenographisch bestimmte Gitterausdehnung.

Die bei Metallen bevorzugt auftretende Schottky-Fehlordnung bewirkt eine zusätzliche makroskopische Volumenausdehnung (nach [13]).

Bei Ionenkristallen bietet dieses Verfahren eine Möglichkeit, zwischen Frenkel- und Schottky-Fehlordnung zu unterscheiden. Bei Frenkel-Fehlordnung tritt keine zusätzliche makroskopische Volumenvergrößerung auf, da die zu den gebildeten Leerstellen gehörenden Atome im Kristallinnern verbleiben; es resultiert daraus nur eine geringe Gitteraufweitung, die bei kleinen Fehlordnungsgraden praktisch nicht nachweisbar ist.

[11] E. Koch u. C. Wagner, Z. physik. Chem., Abt. B 38, 295 (1937).

[12] R. Lindner, Acta chem. scand. 5, 735 (1951).

[13] R. O. Simmons u. R. W. Balluffi, Physic. Rev. 125, 862 (1962).

Tabelle 1. Fehlordnungsdaten einiger Metalle.

| | Fehlordnungs- energie E_f (kcal/mol) | Fehlordnungs- grad am Schmelzpunkt $\gamma_{FP} \times 10^3$ | Lit. | Methode |
|----|--|---|----------|---------|
| Au | 21.7 ± 2 | 0.72 ± 0.06 | [13] | [b] |
| Al | 17.6 ± 1.6 | 0.90 ± 0.06 | [14, 15] | [a, b] |
| Ag | 25.1 ± 2.3 | 0.17 ± 0.05 | [16] | [b] |
| Pt | 35 ± 1 | — | [17] | [a] |
| Cu | 27 ± 2.5 | 0.20 ± 0.05 | [18] | [b] |

[a] Aus Messungen des elektrischen Widerstands; [b] aus Dichtemessungen.

4. Fehlordnungseinfluß auf die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärmekapazität

4.1. Spezifische Wärme fester Körper

Die bei Temperaturerhöhung im Kristallgitter zunehmende Eigenfehlordnung bedeutet einen zusätzlichen Bedarf an Energie, die den Wärmeinhalt des Kristalls vergrößert. Dementsprechend muß die spezifische Wärme einen Anteil enthalten, den man auf die Veränderung der Fehlordnung mit der Temperatur zurückführen kann.

Bevor auf die Abschätzung der Größe dieses Einflusses und die Herleitung quantitativer Ausdrücke dafür aufgrund der Fehlordnungsmodelle eingegangen wird, sei Grundsätzliches über die spezifische Wärme fester Körper in Erinnerung gerufen.

Nach der Dulong-Petit-Regel beträgt die spezifische Wärme der meisten festen Elemente in der Nähe von Normaltemperatur $\approx 3R$, wobei R die molare Gaskonstante ist. Für viele feste Verbindungen gilt in Erweiterung dieser Regel, daß sich die Molwärme aus den Atomwärmen der in ihr enthaltenen Elemente berechnen läßt (Kopp-Neumann-Regel). Man erhält so für eine zweiatomige feste Verbindung eine Molwärme von $2 \times 3R$ und analog für nicht zu komplizierte mehratomige Verbindungen ganze Vielfache des Wertes von $6 \text{ cal/mol } ^\circ\text{K} \approx 25 \text{ J/mol } ^\circ\text{K}$.

Oberhalb Normaltemperatur ist eine allmähliche Zunahme der spezifischen Wärme mit der Temperatur festzustellen, was sich durch geringe Anharmonizitäten der Gitterschwingungen und bei den Metallen durch einen geringen Beitrag der quasifreien Elektronen erklären läßt. Hierbei ist wesentlich, daß beide Anteile in erster Näherung ein *lineares* Ansteigen mit der Temperatur bewirken.

Abbildung 12 zeigt den typischen Verlauf der spezifischen Wärme für einen einatomigen Stoff, aufgetragen gegen die Temperatur in Einheiten der charakte-

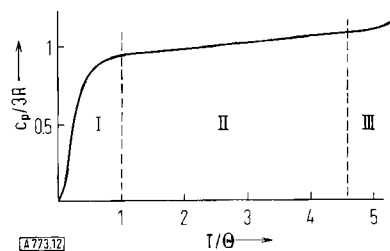


Abb. 12. Typischer Verlauf der spezifischen Wärme fester Stoffe. Bereich I: Nicht voll angeregte Gitterschwingungen. Bereich II: Die Gitterschwingungen sind voll angeregte; schwache Temperaturabhängigkeit von c_p . Bereich III: Stärkere Temperaturabhängigkeit infolge stärkerer Anharmonizitäten der Gitterschwingungen.

ristischen Debye-Temperatur. Hier interessiert der Ausschnitt II oberhalb der Debye-Temperatur, der den Gültigkeitsbereich des Dulong-Petit-Gesetzes in seiner eben beschriebenen, etwas erweiterten Form darstellt. Der Bereich III ist durch stärkere als lineare Temperaturabhängigkeit gekennzeichnet; sie ist bedingt durch stärkeren Einfluß der Anharmonizität der Gitterschwingungen und eventuell durch einen stärkeren Beitrag der Elektronen bei höherer Temperatur.

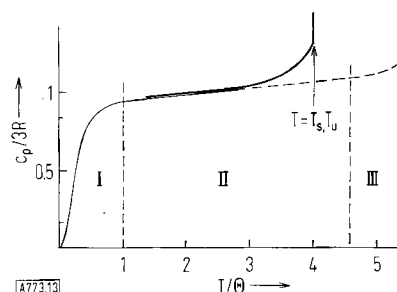


Abb. 13. Temperaturverlauf der spezifischen Wärme vor Schmelz- und Umwandlungspunkten.

Abbildung 13 veranschaulicht die Verhältnisse für den Fall, daß innerhalb des Bereiches II ein Schmelz- oder Umwandlungspunkt vorkommt. Bereits in einem gewissen Temperaturintervall vor diesem ausgezeichneten Punkt setzt erfahrungsgemäß stärkere Fehlordnung im Kristallgitter ein, die sich im deutlichen Anstieg von c_p schon $100\text{--}150^\circ\text{C}$ vor der Umwandlungstemperatur äußert. Die Form dieses Anstiegs läßt sich aufgrund der Fehlordnungsmodelle vorhersagen. Sie muß etwa exponentiell sein, da auch der Fehlordnungsgrad nach Gl. (2) angenähert exponentiell wächst.

4.2. Abschätzung des Fehlordnungsbeitrags

Als Beispiel für eine Abschätzung der zusätzlich infolge Fehlordnung auftretenden spezifischen Wärme wählen wir das Metall Aluminium. Aluminium kristallisiert in einem einfachen dichtestgepackten kubisch-flächenzentrierten Atomgitter, wofür keine übermäßig große Fehlordnung zu erwarten ist. Aus dem makroskopischen und röntgenographischen Dichtevergleich (s. Tabelle 1) ist bekannt, daß beim Aluminium in unmittelbarer Nähe des Schmelzpunktes nur etwa jeder tausendste Gitterplatz unbesetzt ist; zur

- [14] W. Desorbo u. D. Turnbull, Acta metallurg. 7, 83 (1959).
 [15] R. O. Simmons u. R. W. Balluffi, Physic. Rev. 117, 52, 62 (1960).
 [16] R. O. Simmons u. R. W. Balluffi, Physic. Rev. 119, 600 (1960).
 [17] F. J. Bradshaw u. S. Pearson, Philos. Mag. 1, 812 (1956); B. G. Lazarev u. O. N. Ovcharenko, Ž. eksper. teoret. Fiz. 36, 42 (1959).
 [18] R. O. Simmons u. R. W. Balluffi, Physic. Rev. 129, 1533 (1963).

Erzeugung eines Grammatoms derartiger Fehlstellen sind ≈ 20 kcal aufzubringen.

Erwärmt man also ein Grammatom Aluminium von tiefer Temperatur, wo die Fehlordnung noch zu vernachlässigen ist, bis sehr nahe dem Schmelzpunkt, so muß neben der Schwingungswärme dem Gitter zusätzlich für Fehlordnung eine Energie von $\gamma_{\text{Fp}}^* \cdot E_f \approx 10^{-3} \cdot 20 \cdot 10^3 \approx 20$ cal zugeführt werden. Wegen des exponentiellen Temperaturanstiegs der Fehlordnung ergibt sich damit in der Nähe des Schmelzpunktes eine zusätzliche spezifische Wärme von ≈ 1 cal/mol \cdot °K – das sind immerhin mehr als 15% der normalen spezifischen Wärme von Aluminium.

Daß der Effekt bei anderen, immer noch relativ einfach aufgebauten festen Stoffen sehr viel größer sein kann, hat Jost^[19] für Silberbromid schon früher abgeschätzt: Da aus Leitfähigkeitsmessungen ein Fehlordnungsgrad von $\approx 2\%$ und die Fehlordnungsenergie zu 20 kcal/mol bestimmt worden war^[11], müßte sich ein Gesamtwärmeeffekt am Schmelzpunkt von ≈ 400 cal/mol einstellen. Experimente haben tatsächlich zusätzliche Wärmebeträge dieser Größenordnung ergeben (s. Abschnitt 4.5).

4.3. Experimentelles

Zur Messung derartiger Wärmeeffekte eignet sich am besten ein kontinuierlich arbeitendes, adiabatisches Aufheizkalorimeter (Isoperibol-Typ); es sollte in einem möglichst weiten Temperaturbereich hohe Genauigkeit zulassen, da nicht nur der zusätzliche Wärmeeffekt bei hoher Temperatur, sondern auch der lineare Anteil der spezifischen Wärme bei tiefer Temperatur exakt bestimmt werden muß. Ein solches Gerät ist in Abbildung 14 schematisch dargestellt.

Die für die in Abschnitt 4.5 beschriebenen Untersuchungen unseres Arbeitskreises verwendete Apparatur^[20] ist inzwi-

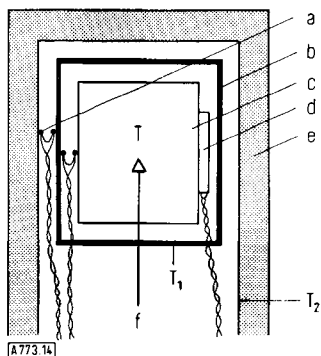


Abb. 14. Schema eines adiabatischen Aufheizkalorimeters.

a: Differentialthermoelemente; b: adiabatischer Mantel; c: Probengefäß (vgl. [21]); d: Pt-Widerstandsthermometer; e: Außenmantel und Isolierung; f: konstante Wärmezufuhr mittels Heizfinger; Adiabatische Bedingung: $T = T_1$; Regelbedingung: $T_1 > T_2$.

Der zu untersuchenden Probe im Innern wird unter Kontrolle kontinuierlich Energie zugeführt (konstante Heizleistung), so daß ihre Temperatur laufend ansteigt. Der adiabatische Mantel erfährt die gleiche Temperaturerhöhung und verhindert einen Wärmeaustausch mit der Umgebung.

[19] W. Jost: Diffusion in Solids, Liquids, Gases (Third Printing with Addendum), Academic Press, New York 1960, S. 95.

[20] J. Nölting, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 172 (1963).

[21] J. Nölting, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 932 (1964).

schen so weit verbessert worden, daß innerhalb einer Versuchsreihe alle Regelungen und die Registrierung der Meßwerte (Temperatur-Zeit-Funktion) automatisch geschehen. Eine Einzelmeßreihe ist zu $\pm 0.2\%$ reproduzierbar. Vergleiche mit Messungen des National Bureau of Standards (USA) an Aluminiumoxid ergaben Übereinstimmung innerhalb $\pm 0.3\%$ im gesamten Temperaturbereich von -70 bis 650 °C.

4.4. Auswertung der Wärmeeffekte

Für eine einfache Auswertung des so beobachtbaren anomalen Verlaufs der spezifischen Wärme fester Stoffe nimmt man an, daß das Abweichen der c_p -Werte von der bei tiefen Temperaturen linearen Temperaturfunktion allein durch Fehlordnung im Gitter hervorgerufen wird. Die zusätzliche spezifische Wärme Δc_p ist also durch Differenzbildung zwischen der gemessenen und der zugehörigen, von tiefen Temperaturen her linear extrapolierten spezifischen Wärme zu erhalten. Bei kleinen Fehlordnungsgraden ($\gamma < 10^{-2}$) sind die Beiträge der einzelnen Fehlstellen einfach additiv. Bei temperaturunabhängiger Fehlordnungsenergie E_f beträgt die molare Gesamtwärme, die bis zur Temperatur T für Fehlordnung zusätzlich aufzubringen ist

$$Q = E_f \cdot \gamma(T) = E_f \cdot \gamma_0 \exp(-E_f/RT) \quad [*] \quad (8)$$

Die zusätzliche spezifische Wärme erhält man durch Differentiation dieses Wärmebetrages nach der Temperatur

$$\Delta c_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{E_f^2 \gamma_0}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_f}{RT}\right) \quad (9)$$

oder

$$\ln(\Delta c_p \cdot T^2) = \text{const} - \frac{E_f}{RT} \quad (10)$$

Eine Darstellung von $\ln(\Delta c_p \cdot T^2)$ gegen $1/T$ müßte also eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Fehlordnungsenergie E_f zu entnehmen ist.

Der Fehlordnungsgrad ist nach Gl. (8)

$$\gamma(T) = \frac{Q(T)}{E_f} = \frac{1}{E_f} \int_0^T \Delta c_p dT' \quad (11)$$

Man ermittelt $Q(T)$ meistens durch graphische Integration der Fläche zwischen der gemessenen und der linear extrapolierten c_p -Kurve.

4.5. Meßergebnisse

Abbildung 15 zeigt die Temperaturfunktion der spezifischen Wärme von Silberbromid, an dem der Fehlordnungseffekt zuerst nachgewiesen wurde^[22, 23]. Erwartungsgemäß findet man einen sehr ausgeprägten, quasi-exponentiellen Anstieg, der bereits 200 °C vor dem Schmelzpunkt einsetzt. Der gesamte anomale

[*] Dies gilt für Schottky-Fehlordnung bei einem einatomigen Stoff; Frenkel-Fehlordnung in einem einatomigen Stoff und bei Ionenkristallen der Form A^+B^- erfordert im Exponenten zusätzlich den Faktor $1/2$ [siehe Gl. (2)!].

[22] R. W. Christy u. A. W. Lawson, J. chem. Physics 19, 517 (1951).

[23] W. Jost u. P. Kubaschewski, Z. physik. Chem. N. F. 60, 69 (1968).

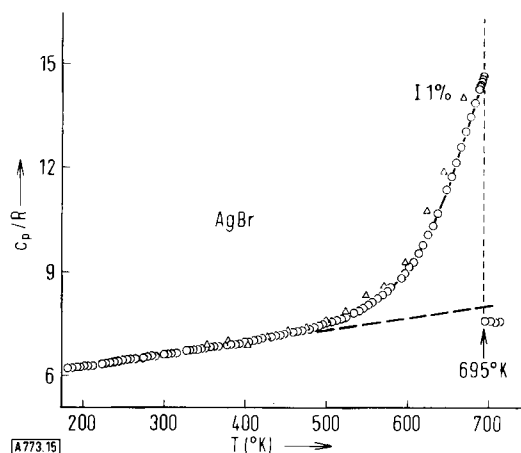


Abb. 15. Spezifische Wärme von AgBr.
 Δ : Werte nach [22]; \circ : Werte nach [23].

Wärmeeffekt beträgt 776 cal/mol. Daraus folgt die erstaunliche Tatsache, daß am Schmelzpunkt 9% des Gesamtwärmeinhalt von AgBr den Frenkel-Fehlstellen des Kationen-Teilgitters zuzuschreiben ist. Am Schmelzpunkt beträgt der Fehlordnungsanteil der spezifischen Wärme fast 50%. Abbildung 16 zeigt eine Auftragung entsprechend Gl. (10), die mit guter Näherung eine Gerade ergibt. Die Fehlordnungsdaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt, welche auch Vergleichswerte enthält, die mit anderen Methoden erhalten wurden. Allerdings ist für den extremen Fall des AgBr keine allzu gute Übereinstimmung mehr zu erwarten, da bei Fehlordnungsgraden $\gamma > 10^{-2}$ der einfache Ansatz unabhängiger Fehlstellen die realen Verhältnisse sicher nur angenähert richtig beschreibt [*].

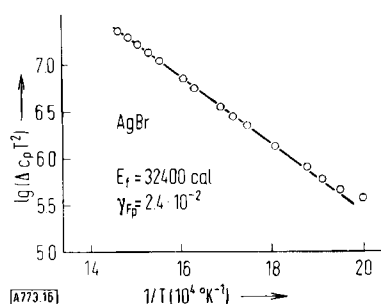


Abb. 16. Zur Ermittlung der Fehlordnungsenergie E_f der Frenkel-Fehlordnung in AgBr aus zusätzlichen spezifischen Wärmen.

Abbildung 17 gibt eine Messung an AgJ wieder [24]: Man findet für die β -Phase (bis 147 °C) einen deutlichen, wenn auch nicht sehr ausgeprägten Anstieg der Kurve, den man wiederum der Frenkel-Fehlordnung im Kationen-Teilgitter zuschreiben kann (s. Tabelle 2). Beim α -AgJ (147–558 °C) liegt nach Röntgenstrukturanalysen [25] und Leitfähigkeitsmessungen [26] eine

[*] Bei 1% Fehlordnung ist die mittlere Entfernung einer Leerstelle von einem Zwischengitterion nur noch etwa der dreifache Kationenabstand im Gitter. Es muß daher mit Fehlstellen-assoziaten gerechnet werden, die besonders die Ionenleitfähigkeit stark beeinflussen können.

[24] J. Nölting u. D. Rein, Z. physik. Chem. N. F. 66, 150 (1969).

[25] L. W. Strock, Z. physik. Chem., Abt. B 25, 441 (1934).

[26] C. Tubandt u. E. Lorenz, Z. physik. Chem., Abt. A 87, 513, 543 (1914).

praktisch vollständige Fehlordnung im Kationengitter vor; daher kann die Fehlordnung dort bei weiterer Temperaturerhöhung nicht mehr zunehmen, so daß keine zusätzlichen spezifischen Wärmen auftreten. Der leicht abfallende Kurvenverlauf kann auf Reste von Nahordnung im Kationengitter zurückgeführt werden, deren Abbau noch geringe Energiebeträge beansprucht. Nach Selbstdiffusionsmessungen [27] ist die Fehlordnung im Anionengitter sehr klein, so daß die fehlende (oder nur sehr geringe) Fehlordnungs-anomalie der Jodionen am Schmelzpunkt von AgJ verständlich ist.

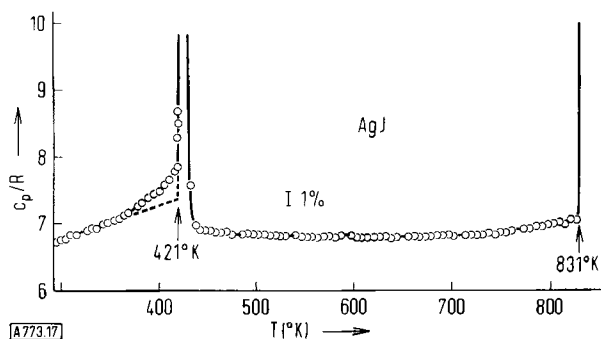


Abb. 17. Spezifische Wärme von AgJ.

Weitere Beispiele von Ionenkristallen mit auffälligen Anomalien zeigen die Abbildungen 18 bis 20 [23, 28]. Neben den charakteristischen, bei CuJ und CuBr sehr beträchtlichen Zunahmen von c_p in den Tieftemperaturphasen werden ungewöhnlich abfallende Temperaturverläufe beobachtet. Zunächst fällt auf, daß dies nur in praktisch vollständig fehlgeordneten Phasen auftritt. Man könnte deshalb an einen ähnlichen Nahordnungseffekt wie beim α -AgJ denken; hierfür ist jedoch der gefundene Kurvenabfall um etwa eine Größenordnung zu stark, wie sich aufgrund der Theorien von Ordnungs-Unordnungs-Umwandlungen, wie sie von den Metallegierungen her bekannt sind, abschätzen läßt [28]. Ein anderer Deutungsversuch mit dem Übergang einer Schwingung in eine quasi-freie

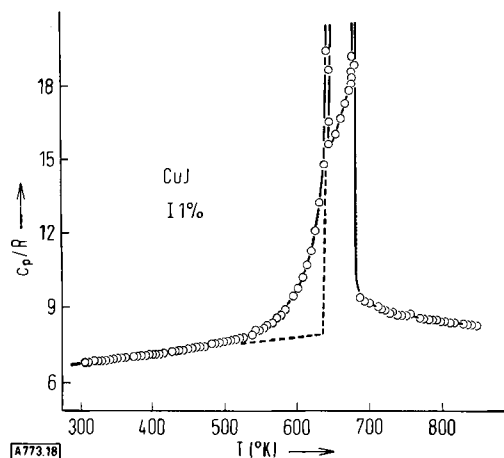


Abb. 18. Spezifische Wärme von CuJ.

[27] J. Nölting, Z. physik. Chem. N. F. 19, 118 (1959).

[28] J. Nölting, J. Troe u. D. Rein, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, II. math.-physik. Kl. 1969, 31.

Translation des Kations – analog der Behandlung des gehemmten Rotators [29] – kann einen solchen Verlauf der spezifischen Wärme ebenfalls nur qualitativ erklären. Für quantitative Interpretationen muß zuerst der Unterschied $c_p - c_v$ zwischen gemessenen und berechneten Werten berücksichtigt werden (anhand der Umrechnungsformel $c_p - c_v = \alpha^2 TV/\kappa$); Messungen des Längenausdehnungskoeffizienten α und der Kompressibilität κ an den erwähnten Stoffen sind zu diesem Zweck derzeit im Gange [30].

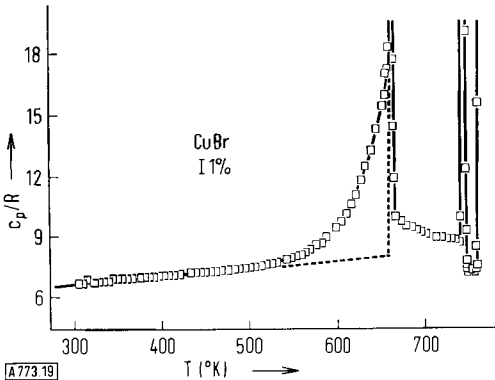


Abb. 19. Spezifische Wärme von CuBr.

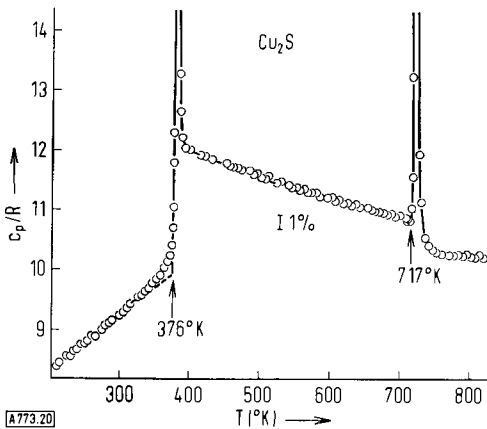


Abb. 20. Spezifische Wärme von Cu₂S.

Die Fehlordnungsdaten von Alkalimetallhalogeniden sind besonders interessant. Die Abbildungen 21 und 22 zeigen beispielsweise c_p -Messungen an NaCl und NaBr [31]. Die daraus unter Zugrundelegung von Schottky-Fehlordnung hervorgehenden Fehlordnungsdaten sind Tabelle 2 zu entnehmen. Vergleichsdaten aus Leitfähigkeitsmessungen stimmen gut mit diesen Werten überein. Im Gegensatz dazu sind die so ermittelten Fehlordnungsgrade verglichen mit den wenigen bekannten Abschätzungen [32, 33] etwa um den Faktor 10 zu hoch. Im Zusammenhang mit den Ergebnissen von Messungen an Metallen ist zu diskutieren, ob das bisher verwendete einfache Auswerteverfahren für die anomalen spezifischen Wärmen modifiziert werden muß.

[29] K. S. Pitzer u. W. D. Gwinn, J. chem. Physics 10, 428 (1942).
 [30] C. D. Gericke, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1969.
 [31] W. Kramer, Dissertation, Universität Göttingen 1968.
 [32] A. Seeger in S. Flügge: Handbuch der Physik. Springer, Berlin 1955, Bd. 7/1, S. 385 ff.
 [33] R. W. Dreyfus u. A. S. Nowick, J. appl. Physics 33, 473 (1962).

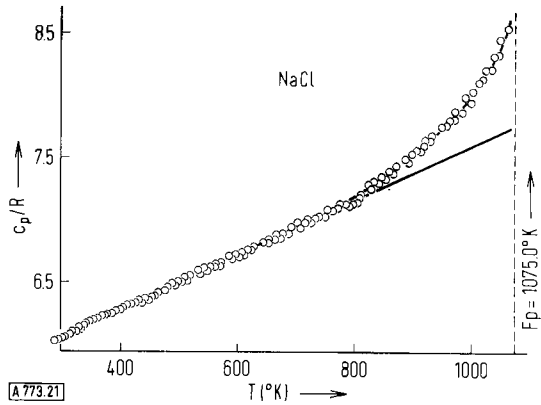


Abb. 21. Spezifische Wärme von NaCl.

Tabelle 2. Fehlordnungsdaten von Ionenkristallen und Metallen.

| | stabil bis (°K) | Fehlordnungsenergie [a] E _f (kcal/mol) | Scheinbare Aktivierungsenergie [b] (kcal/mol) | γ_{Fp} [c] $\times 10^3$ | Lit. [d] |
|-----------------------------|-----------------|---|---|---------------------------------|----------|
| AgBr | 695 | 32.4 \pm 0.3 | 18.5 | 24 | [34] |
| β -AgJ | 421 | 26 \pm 2 | 16 | 0.88 | [35, 36] |
| γ -CuJ | 642 | 46 \pm 4 | 35 | 9 | [26] |
| γ -CuBr | 659 | 49 \pm 5 | 35 | 13 | [37] |
| β -Ag ₂ S | 450 | 33 \pm 1 | 21 | 0.5 | [38] |
| γ -Cu ₂ S | 376 | 31 \pm 1 | — | 0.2 | — |
| NaCl | 1075 | 46 \pm 2 | 46–49 [e] | 3.2 | [39, 40] |
| NaBr | 1014 | 40.5 \pm 2 | 39 [e] | 4.1 | [41, 42] |
| In | 430 | 9.8 \pm 0.5 | 18 | 0.53 | [43] |
| Sn | 505 | 10.5 \pm 0.4 | II 24.3 I 25.0 | 1.3 | [44] |
| Pb | 601 | 9.0 \pm 0.6 | 22–24 | 2.3 | [45, 46] |
| Zn | 693 | 14 \pm 2 | II 22 I 24 | 2.3 | [47] |
| Sb | 904 | 26 \pm 2 | II 47 I 44 | 1.2 | [48] |
| Al | 933 | 18.2 \pm 1 | 32–34 | 2.2 (1.0) | [49, 50] |

[a] Aus spezifischen Wärmen berechnet. [b] Aus Ionenleitfähigkeit und Diffusion. [c] Fehlordnungsgrad unmittelbar vor dem Schmelz- oder Umwandlungspunkt (s. Spalte 2), berechnet aus spezifischen Wärmen. [d] Literaturzitate zur Spalte 4. [e] Fehlordnungsenergie.

[34] J. Teltow, Ann. Physik 5, 63, 71 (1949).
 [35] K. E. Zimen, G. Johansson u. M. Hillert, J. chem. Soc. (London) 1949, 392.
 [36] K. Weiss, W. Jost u. H. J. Oel, Z. physik. Chem. N. F. 15, 429 (1958).
 [37] J. Geiler, Dissertation, Universität Halle 1928.
 [38] H. Reinhold u. H. Möhring, Z. physik. Chem., Abt. B 28, 178 (1935).
 [39] H. W. Etzel u. R. J. Maurer, J. chem. Physics 18, 1003 (1950).
 [40] R. W. Dreyfus u. A. S. Nowick, J. appl. Physics 33, 473 (1962).
 [41] D. Mapother, H. N. Crooks u. R. J. Maurer, J. chem. Physics 18, 1231 (1950).
 [42] H. W. Schwamp u. E. Katz, Physic. Rev. 94, 828 (1954).
 [43] R. E. Eckert u. H. G. Drickamer, J. chem. Physics 20, 13 (1952).
 [44] D. Lazarus, Solid State Physics 10, 116 (1960).
 [45] N. H. Nachtrieb u. G. S. Handler, J. chem. Physics 23, 1569 (1955).
 [46] D. Frenzel, Z. physik. Chem. N. F. 51, 67 (1966).
 [47] G. A. Shirn, E. S. Wadja u. H. B. Huntington, Acta metallurg. 1, 513 (1953).
 [48] H. B. Huntington, P. B. Gate u. J. H. Rosolkowsky, J. appl. Physics 35, 3027 (1964).
 [49] T. G. Stoebe, R. D. Gulliver II, T. O. Ogurtani u. R. A. Huggins, Acta metallurg. 13, 701 (1965).
 [50] T. S. Lundy u. J. F. Murdock, J. appl. Physics 33, 1671 (1962).

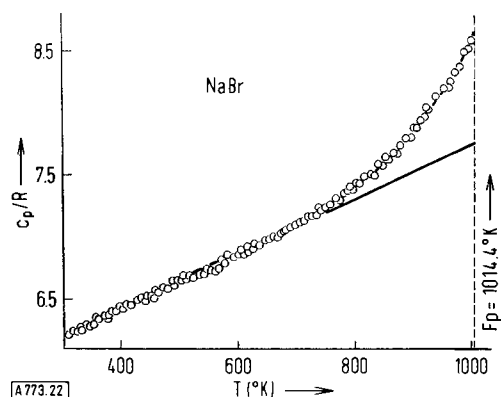


Abb. 22. Spezifische Wärme von NaBr.

Sehr schwierig ist die Bestimmung der Eigenfehlordnung bei Metallen. Über Diffusionsmessungen läßt sich zwar die scheinbare Aktivierungsenergie ($E_f + U$) ermitteln, jedoch gelingt es nicht, U auf ähnlich einfache Weise wie bei Ionenkristallen unabhängig zu bestimmen. So stehen praktisch nur die nicht unkomplizierten Methoden des Dichtevergleichs und der Widerstandserhöhung (vgl. Abschnitt 3.2) zur Verfügung.

Aus anomalen spezifischen Wärmen lassen sich Fehlordnungsdaten auch für Metalle erhalten. Die Abbildungen 23 bis 25 zeigen Beispiele. Allerdings entnehmen wir den Diagrammen, daß die Fehlordnungsanomalie um etwa eine Größenordnung kleiner ist als bei den Ionenkristallen. Die zusätzlichen spezifischen Wärmen betragen nur noch einige Prozent des Gesamtbetrags von c_p . Die Meßgenauigkeit muß also innerhalb 1 Promille liegen, wenn der Zusatzanteil auf einige Prozent genau bestimmt werden soll. Außerdem ist fraglich, ob die lineare Extrapolation des Grundanteils noch ausreichend genau ist. Wir haben für Aluminium gefunden, daß die Fehlordnungsenergie nach der gewohnten Auswertung gut mit auf andere Weise erhaltenen Werten^[15] übereinstimmt, der Fehlordnungsgrad hingegen um einen Faktor 2 zu groß ist. Für diese Abweichung sind möglicherweise stärker hervortretende Anharmonizitäten der Gitterschwingungen in Schmelzpunktnähe verantwortlich. Das geeignete Verfahren zur Behebung dieser Schwierigkeit ist die Umrechnung der gemessenen c_p - auf c_v -Werte. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen c_v sollte nur noch sehr geringe Anteile der Anharmonizitäten der

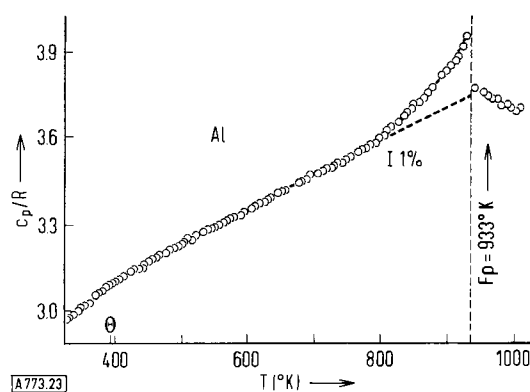


Abb. 23. Spezifische Wärme von Al.

Gitterschwingungen enthalten. Eine derartige Umrechnung und entsprechende Auswertung^[*] für Aluminium ergab Übereinstimmung mit den Werten von Simmons und Baluffi auch im Fehlordnungsgrad (Tabelle 2; in Klammern).

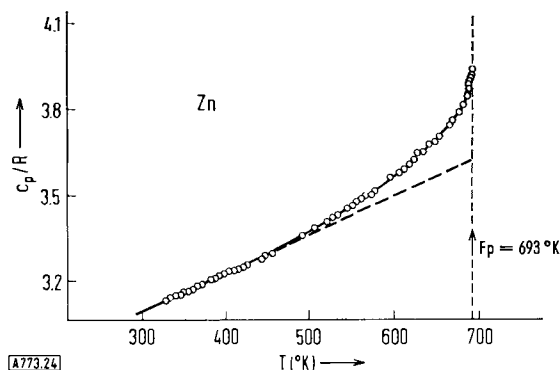


Abb. 24. Spezifische Wärme von Zn.

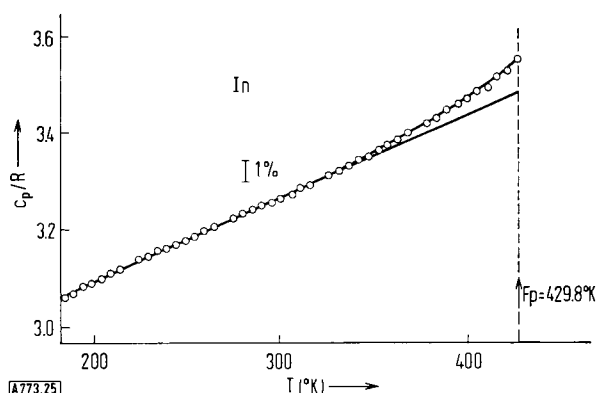


Abb. 25. Spezifische Wärme von In.

Das gleiche Auswerteverfahren scheint auch bei den Alkalimetallhalogeniden geboten zu sein. Leider sind die hierfür notwendigen Längenausdehnungs- und Kompressibilitätskoeffizienten für Temperaturen bis zum Schmelzpunkt nur sehr selten in ausreichender Genauigkeit bekannt.

4.6. Ausblick

Der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme fester Stoffe ergibt neben den Fehlordnungseigenschaften andere wichtige Informationen, auf die hier nicht eingegangen werden soll. Außer den erwähnten auffälligen negativen Temperaturkoeffizienten, für die eine endgültige Deutung noch aussteht, findet man insbesondere bei Mischkristallen wertvolle Aufschlüsse aus $c_p(T)$ -Messungen. Phasen, in denen temperaturabhängige Ordnungszustände auftreten, weisen ein charakteristisches Verhalten auf. Dies ist seit langem bekannt bei den λ -Umwandlungen einiger Metallegie-

[*] Hier ist bei der Umrechnung von c_p auf c_v zu berücksichtigen, daß der makroskopische Ausdehnungskoeffizient den Volumenanteil der Schottky-Fehlordnung enthält. Damit der Fehlstellenanteil in c_v erhalten bleibt, muß daher in die Umrechnungsformel der röntgenographische Ausdehnungskoeffizient eingesetzt werden [51].

[51] W. Kramer u. J. Nölting, noch unveröffentlicht.

rungen^[52]. Aber auch bei Ionenkristallen erhält man gegebenenfalls über Entropiebetrachtungen weitere Einsicht in Strukturbesonderheiten^[53]. Wenn auch für die Aufstellung von Zustandsdiagrammen die Thermoanalyse als wenig aufwendiges Verfahren bevorzugt wird, kann doch in komplizierten Fällen die direkte Messung der spezifischen Wärme vorteilhafter sein. Die Absolutwerte und der Temperaturverlauf

[52] F. C. Nix u. W. Shockley, Rev. mod. Physics 10, 1 (1938).

[53] J. Nölting, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 944 (1964)

von c_p geben bei Mischkristallen oft eindeutige Auskunft über die Art des vorliegenden Phasenbereichs oder eines Phasenübergangs.

Ein weiterer Problemkreis umfaßt die Vorgänge bei verzögerten Umwandlungen. Gerade hier findet sich – besonders im Zusammenhang mit Phänomenen an kritischen Entmischungspunkten in fester Phase – ein zwar schwieriger, aber außerordentlich interessanter Anwendungsbereich der Hochtemperaturkalorimetrie.

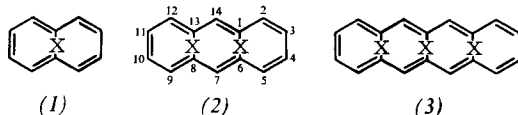
Eingegangen am 25. September 1969 [A 773]

ZUSCHRIFTEN

anti-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen^[1]

Von Emanuel Vogel, Ulrich Haberland und Harald Günther^[*]

Synthese und Aromatizität des 1,6-Methano-[10]annulens [(1) mit $X = CH_2$]^[2] und dessen Analoga mit einer Heteroatom-Brücke [(1) mit $X = O, NH$] gaben den Anstoß zur Konzeption der homologen Reihe überbrückter Annulene (1), (2), (3) usw., deren Glieder sich formal von Naphthalin, Anthracen, Naphthacen usw. durch Einbau der Brücken X ableiten und wie diese Kohlenwasserstoffe $(4n + 2)$ π -Elektronen enthalten. Das „Prinzip der Überbrückung“ gestattet es somit grundsätzlich, die bekannte Reihe der Acene in eine Reihe von $[4n + 2]$ Annulenen zu überführen.

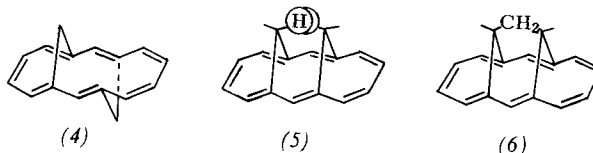


Das Vorhandensein von mehr als einer Brücke ermöglicht bei den [14]Annulenen (2) eine *syn*- und eine *anti*-Form und bei den [18]Annulenen (3) bereits drei Formen (*syn-syn*, *syn-anti* und *anti-anti*). Da die Hückel-Regel bis zum 22 π -Elektronensystem als gültig erachtet werden kann^[3], sollte es im wesentlichen eine Frage der Geometrie des Annulenringes sein, ob sich die bei (1) festgestellte Aromatizität auch auf dessen nächste Homologe erstreckt.

Die Inspektion von Dreiding- und Kalotten-Modellen der überbrückten [14]- und [18]Annulene (2) bzw. (3) führt zu folgenden Voraussagen: 1. Bei den *syn*-konfigurierten [14]Annulenen kann der Annulenring eine näherungsweise planare Konformation einnehmen, vorausgesetzt, daß sich die Brücken sterisch nicht behindern. 2. Bei den *anti*-konfigurierten [14]Annulenen sind die $2p_z$ -Orbitale in den C_3 -Segmenten, gebildet aus benachbarten Brückenkopf-Atomen und dem dazwischenliegenden C-Atom des Annulenringes, erheblich gegeneinander verdreht. 3. Die sterischen Verhältnisse bei den *syn-syn*-konfigurierten [18]Annulenen entsprechen denen der *syn*-konfigurierten [14]Annulene. 4. Die Vergrößerung des Annulenringes von 10 auf 14 oder 18 C-Atome ist mit einer Entspannung des Brückenbindungswinkels verbunden und gestattet bei den *syn*- und *syn-syn*-Konfigurationen der überbrückten [14]- bzw. [18]Annulene eine stärkere Abflachung des Ringes als bei (1).

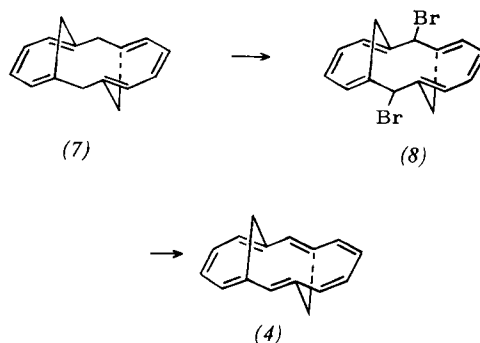
Dieses Konzept ließ sich für den Fall der *syn*-konfigurierten [14]Annulene (ohne nennenswerte gegenseitige Behinderung der Brücken) durch die Präparierung des karminroten aromatischen *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulens bestätigen^[4].

Inzwischen konnten wir das *anti*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (4) synthetisieren, dessen Eigenschaften unsere Vorstellungen nunmehr auch bezüglich der *anti*-konfigurierten [14]Annulene verifizieren. Das *syn*-1,6;8,13-Bismethano-[14]annulen (5) ließ sich dagegen bisher nicht gewinnen. Ob



(5) aromatischen Charakter besitzt, ist fraglich, da die inneren Brücken-Wasserstoffatome eine Abbeugung des Annulenringes erzwingen dürften. Ersetzt man in (5) diese Wasserstoffatome durch eine CH_2 -Gruppe, so gelangt man zum 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen (6)^[2d,5], in dem der Annulenring wie beim *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen annähernd eben ist. (6) ist demnach als das eigentliche *syn*-Gegenstück zu (4) anzusehen.

Die Synthese von (4) erfolgte durch Umsetzung von 7,14-Dihydro-*anti*-1,6;8,13-bismethano-[14]annulen (7)^[6] mit zwei mol *N*-Bromsuccinimid und anschließende Behandlung des dabei entstandenen Dibromids (8) – vermutlich ein *cis-trans*-Isomeren-Gemisch – mit Natriumjodid in Aceton (Stickstoff). Der in zitronengelben Kristallen vom Fp = 41 bis 42 °C anfallende Kohlenwasserstoff (4) [Ausb. bez. auf (7) 58%] zeigt – in frappierendem Gegensatz zum *syn*-1,6;8,13-Bisoxido-[14]annulen und 1,6;8,13-Propandiyliden-[14]annulen – eine an Polyene wie Vitamin A erinnernde Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff, ist jedoch unter Stickstoff monatelang haltbar.



Die [14]Annulen-Struktur des Kohlenwasserstoffs sowie die Natur seines π -Elektronensystems folgen eindeutig aus NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Im Raumtemperatur-NMR-Spektrum (Abb. 1) werden für die Annulen-Protonen zwei Singulets bei $\tau = 3.67$ (2 H) und 3.80 (8 H) beobachtet, während für die Brücken-Protonen ein AB-System bei $\tau = 7.52$ und 8.12 mit $J = 11.0$ Hz (4 H) gefunden wird. Die Lage der Protonenresonanzen schließt eine aromatische Struktur mit einem delokalisierten 14 π -Elektronensystem (9) aus. Eine Polyen-Struktur mit fixierten Doppelbindungen (4), die neun Protonensorten aufweist, ist hingegen mit der Linienarmut nicht zu vereinbaren. Tief-