

der gegenübergestellt. Die Pt-D-Abstände sind bei 295 K mit 1.640(4) Å in K_2PtD_6 etwas länger als in K_2PtD_4 mit 1.62(1) Å. Die mit steigendem Wasserstoffreaktionsdruck gefundene Phasenabfolge K_2PtH_4 , K_3PtH_5 , K_2PtH_6 ist in Einklang mit einer in der gleichen Richtung gefundenen Abnahme des Volumeninkrements für den Wasserstoff.

Das über eine Hochdrucksynthese erhaltene Hydrid K_2PtH_6 ermöglicht einen erweiterten Vergleich zwischen Metall-Wasserstoff- und Metall-Halogen-Verbindungen. Bei den bisher angewandten Wasserstoffdrücken nämlich konnten ausschließlich Hydride A_xMH_z synthetisiert werden, in denen die Übergangsmetalle M Oxidationsstufen erreichen, die niedriger sind als die in entsprechenden Fluoriden oder Chloriden^[5]. Nunmehr werden auch Hydride zugänglich, die Übergangsmetalle in ähnlich hohen Oxidationsstufen enthalten.

Eingegangen am 18. Dezember 1993 [Z 6569]

- [1] W. Bronger, P. Müller, D. Schmitz, H. Spittank, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 516, 35–41.
- [2] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1986**, 116, 9–15.
- [3] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *J. Less-Common Met.* **1988**, 142, 243–252.
- [4] W. Bronger, G. Auffermann, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, 566, 31–38.
- [5] W. Bronger, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 776–784; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 759–768.
- [6] Dargestellt wurde reines Kaliumhydrid durch Umsetzung von Kalium (Koch Light Laboratories Ltd., angegebener Reinheitsgrad 99.97%) in einem Stahlautoklaven mit hochreinem Wasserstoff (angegebener Reinheitsgrad 99.9999%) aus einer FeTiH₂-Stahlbombe bei 800 K und 3 bar.
- [7] A. Sathivel, R. A. Young, *Programs DBWS 9006 und DBWS 9006 PC*; School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA, **1991**.

Stabile hochkonzentrierte Fluorkohlenwasserstoffgele **

Marie-Pierre Krafft und J. G. Riess *

Ternäre Kohlenwasserstoff/Wasser/Tensid-Systeme bilden häufig hochviskose Phasen. Gele entstehen aus zwei ineinander verzahnten kontinuierlichen Phasen, von denen die eine flüssig ist und die andere aus einem langketigen festen oder flüssig-kristallinen Material besteht^[1]. Wie vor kurzem berichtet wurde, bilden sowohl Micellen in wässriger Lösung als auch inverse Micellen zylinderförmige Aggregate; wird die Konzentration der Tenside erhöht, beginnen diese ein dynamisches Netzwerk zu bilden, ähnlich wie bei halbverdünnten Polymerlösungen^[2, 3].

Strukturen, in denen in sich strukturierte Domänen dicht gepackt vorliegen, können ebenfalls gelähnlich sein. Mikroemulsionsgele, sogenannte Brummgele, enthalten dicht gepackte kugelförmige Aggregate, die mit Kohlenwasserstoff gefüllt sind; die kontinuierliche Phase besteht aus Wasser^[4]. Solche Systeme können kubische Phasen bilden^[5]. Für ihre Herstellung benötigt man jedoch große Mengen an Tensiden. Werden dagegen geringe Mengen an Tensid und große Volumina einer dispersen

[*] Prof. J. G. Riess, Dr. M.-P. Krafft

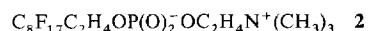
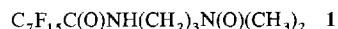
Unité de Chimie Moléculaire, associée au CNRS
Université de Nice Sophia Antipolis, Faculté des Sciences
F-06108 Nice Cedex 2 (Frankreich)
Telefax: Int. + 93/52-90-20

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique und der ATTA gefördert. Die Autoren bedanken sich bei Dr. Gulik-Krzywicki (Gif sur Yvette) für elektronenmikroskopische Gefrierbruchaufnahmen und bei Dr. Ni und Dr. Weers (Alliance Pharmaceutical, San Diego, CA) für Viskositätsmessungen.

Phase eingesetzt, so können viskoelastische Gele hergestellt werden, die als HIPRE (high internal phase ratio emulsions) bezeichnet werden. Sie bestehen aus polyedrischen Kohlenwasserstoffdomänen (Polyaphronen), die durch eine Schicht hydratisierten Tensids abgegrenzt werden^[6, 7]. Gele dieser Art enthalten bis zu 99 Vol.-% Kohlenwasserstoff^[4], und für ihre Herstellung benötigt man zwei Tenside – ein fettlösliches und ein wasserlösliches. Was Wasser-in-Öl-Emulsionen anbelangt, so wurden in der Literatur konzentrierte wässrige Gele beschrieben, die ca. 50–98 Vol.-% Wasser als interne Phase und Kohlenwasserstoffe oder Fluorkohlenwasserstoffe als kontinuierliche Phase enthielten^[8, 9].

Wir haben untersucht, ob man Gele herstellen kann, die einen hohen internen Fluorkohlenwasserstoffanteil aufweisen und deren Domainengrenzen aus geringen Mengen eines einzigen monofluorierten Tensids und Wasser bestehen. Dabei haben wir genutzt, daß Fluorkohlenwasserstoffe sich leicht auf amphiphilen Oberflächen ausbreiten und daß fluorierte Tenside Fluorkohlenwasserstoffdispersionen stabilisieren. Letzteres wurde mit Fluorkohlenwasserstoffemulsionen nachgewiesen, die den In-vivo-Sauerstofftransport ermöglichen (Blutersatzstoffe)^[10, 11].

Wir konnten sehr beständige Gele zubereiten, die aus einem sehr hohen Fluorkohlenwasserstoffanteil, außergewöhnlich geringen Mengen an fluoriertem Tensid und Wasser bestehen. Lineare cyclische und auch einige lipophile Fluorkohlenwasserstoffe mit unterschiedlichen Molekulargewichten wurde eingesetzt, beispielsweise Perfluoroctylethan, Perfluoroctylbromid, Perfluordecalin, ein Gemisch aus Perfluor-n-butyldecalin (15–20 %) und Perfluorperhydrophenanthren (80–85 %) (APF 215), Perfluordiisopropyldecalin (APF-240) und ein Gemisch aus Perfluordixylmethan (60 %) und Perfluordixylylethan (40 %) (APF-260)^[12]. Fluorkohlenwasserstoffe mit höherem Siedepunkt wurden bevorzugt verwendet, um die notwendige Voraussetzung für eine der geplanten Anwendungen – Einsatz der Gele als Arzneimittel zur äußeren Anwendung – zu erfüllen, nämlich um rasches Verdunsten des Systems an der Luft zu verhindern. Als fluorierte Tenside wurden das neutrale Aminoxid **1** und das zwitterionische Phosphocholinderivat **2** eingesetzt^[13, 14]. Beide Stoffe waren monodispers, rein und wohldefiniert.



Die neuen Gele wurden unter Stickstoff bei Raumtemperatur hergestellt, indem der Fluorkohlenwasserstoff langsam zu einer schaumigen Lösung des fluorierten Tensids gegeben wurde, wobei nur wenig Energie zugeführt werden mußte – saches Schütteln genügt. Beginnt sich das Gel zu bilden, kann der Fluorkohlenwasserstoff schneller hinzufügt werden. Wurde die gesamte Tensidlösung auf einmal zu einer relativ großen Menge an Fluorkohlenwasserstoff gegeben, so entstehen keine Gele. Interessanterweise führte die schnelle mechanische Homogenisierung oder eine Ultraschallbehandlung zu rascher Phasentrennung. Nach der Herstellung können die Gele durch Zentrifugieren bei Raumtemperatur (1000 rpm, 15 min) ent gast werden.

Die typischen Ansätze, die bei einem Fluorkohlenwasserstoff mit hohem Molekulargewicht, Perfluordiisopropyldecalin (PFID), verwendet wurden, sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Extremwerte für die Gelzusammensetzung sind ca. 1 Vol.-% Wasser, bis zu 99 Vol.-% Fluorkohlenwasserstoff und bis zu 0.2 % w/v (weight per volume) fluoriertes Tensid **1**. Ihre Fließgrenze ist hoch genug, um ein Fließen aufgrund der Schwerkraft

Tabelle 1. Beispiele für die Zusammensetzung und Viskosität von hochkonzentrierten Fluorkohlenwasserstoffgelen, hergestellt aus Perfluorodiisopropyldecalin (PFDPD), Wasser und dem neutralen Aminoxid 1.

| PFDPD [Vol.-%] | Wasser [Vol.-%] | Tensid [% w/v] | T/W [a] | FC/W [b] | Viskosität [c] |
|-------------------|--------------------|-------------------|---------|----------|----------------|
| 80 | 20 | 4 | 1/5 | 4 | 57.9 |
| 90 | 10 | 3.33 | 1/3 | 9 | 122.7 |
| 90 | 10 | 2 | 1/5 | 9 | |
| 95 | 5 | 1 | 1/5 | 19 | 56.5 |
| 97.5 | 2.5 | 0.83 | 1/3 | 39 | 203.5 |
| 97.5 | 2.5 | 0.5 | 1/5 | 39 | 83.2 |
| 99 | 1 | 0.2 | 1/5 | 99 | 140.2 |
| 99.5 | 0.5 | 1 | 1/5 | 199 | |

[a] Tensid/Wasser-Verhältnis. [b] Fluorkohlenwasserstoff/Wasser-Verhältnis. [c] Viskosität in Pa s bei 0.1 s^{-1} .

zu verhindern. Auch Gele, die größere Mengen an Wasser enthalten (z.B. 10–20 Vol.-%), wurden hergestellt, denn hohe Wasseranteile sind erforderlich, wenn man Gele zum Einschluß wasserlöslicher Arzneimittel nutzen möchte. Außerdem benötigt man dann größere Mengen an Tensid. Die Zusammensetzung der Gele kann durch das Fluorkohlenwasserstoff/Wasser (FC/W) und das Tensid/Wasser-Verhältnis (T/W) beschrieben werden. Wie schon für HIPRE bildende Kohlenwasserstoffe berichtet wurde^[6], gilt, daß bei einer gegebenen Tensidmenge die Viskosität und die Elastizität des Materials mit wachsendem FC/W-Verhältnis zunimmt, was sich in hohen Fließgrenzen widerspiegelt. Bei gegebener Fluorkohlenwasserstoffmenge steigt die Viscosität, wenn das T/W-Verhältnis erhöht wird. Ein T/W-Verhältnis von 1/3 bis 1/5 scheint optimal, um die Konsistenz eines Gels zu erzeugen. Die Transparenz nimmt mit steigendem Siedepunkt des Fluorkohlenwasserstoffs zu.

Die elektronenmikroskopische Gefrierbruchaufnahme eines konzentrierten (98.5 Vol.-%) Fluorkohlenwasserstoffgels (Abb. 1)

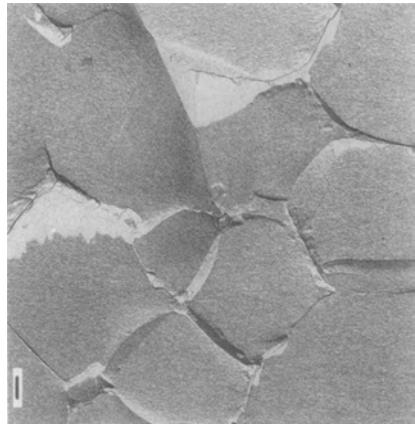


Abb. 1. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme eines Gefrierbruchs eines konzentrierten Fluorkohlenwasserstoffgels (APF-260, 98.5 Vol.-%). Die Länge des Balken entspricht 220 nm.

zeigt, daß dessen Struktur, entsprechend einer Polyaphronstruktur^[7], aus einer Matrix submikronischer, polyedrischer Bereiche aus Fluorkohlenwasserstoffen besteht, die von einer dünnen Hülle aus hydratisiertem Tensid umgeben sind. Gängige Nachweismethoden mit wasserlöslichen Farbstoffen oder mit einem trockenen, zuvor mit 20proz. Cobalthloridlösung getränkten Papier bestätigen, daß Wasser die kontinuierliche Phase im Gel ist.

Bemerkenswerterweise wird nur ein einziges wasserlösliches Tensid benötigt, um Gele mit Fluorkohlenwasserstoffen als dis-

perser Phase herzustellen. Bei Kohlenwasserstoffpolyaphronen galt die Gegenwart eines zusätzlichen fettlöslichen Tensids als notwendig, damit sich der Kohlenwasserstoff auf der Wasseroberfläche ausbreiten kann^[7]; es wurde jedoch auch von Kohlenwasserstoffpolyaphronen berichtet, die nur mit Natriumdecylsulfat (SDS) als Tensid hergestellt worden waren^[14]. Wir führen dies zurück auf die ungewöhnlich niedrigen Werte der Ausbreitungskoeffizienten der Fluorkohlenwasserstoffe^[10] sowie auf die starken hydrophoben Wechselwirkungen, die Filme und Vesikel aus fluorierten Tensiden stabilisieren^[15]. Die erhaltene Gelstruktur ist der Struktur von Luftblasen in Schaum sehr ähnlich^[16]. Die leichte Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffpolyaphronen erinnert somit an die Ähnlichkeit zwischen Fluorkohlenwasserstoffen und Gasen^[17].

Es ist erstaunlich, daß bei der Herstellung von Fluorkohlenwasserstoffgelen so wenig Energie zugeführt werden muß. Die Gele sind beständig genug, um der Hitzesterilisation unter Standardbedingungen (121°C , 15 min, 15 N m^{-2}) standzuhalten. Sowohl sterilisierte als auch nicht sterilisierte Gele konnten ein Jahr bei Raumtemperatur gelagert werden, ohne daß eine Veränderung des makroskopischen Erscheinungsbilds oder der Transparenz festgestellt wurde. Weder Kristallisation des Tensids noch Phasentrennung wurde beobachtet.

Eine dünne Schicht aus Fluorkohlenwasserstoff kann sich mit der Zeit auf der Oberfläche des Gels bilden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß die äußere Tensidschicht einem Kräfteungleichgewicht an der Luftgrenzfläche ausgesetzt ist und dazu neigt aufzuplatzen und die Fettphase freizusetzen^[7]. Hat sich dieser dünne Fluorkohlenwasserstofffilm erst gebildet, so verändert sich das System nicht mehr. Der abgesonderte Fluorkohlenwasserstoff kann leicht durch saches Schütteln wieder in das Gel eingearbeitet werden. Werden die Gele mit Wasser verdünnt, so erhält man durchsichtige homogene Dispersionen. Nach einiger Zeit jedoch bilden sich die Gele wieder durch Ablagerung der dispersen Phase.

Die neuen Fluorkohlenwasserstoffgele eignen sich als Arzneimittel zur äußeren Anwendung, da sie die Haut oder eine Wunde schützen können, jedoch für Gase durchlässig bleiben. Sie wirken abweisend auf alle Arten von Verunreinigungen, auch auf Bakterien. Wasserlösliche Medikamente wie Antibiotica, Nährstoffe oder andere Substanzen mit therapeutischem Nutzen können in den wäßrigen Film eingelagert werden, der auch als Feuchtigkeitsspender dienen kann. Komplexere Gelzusammensetzungen können entwickelt werden, um den gleichzeitigen Transport von fett- und wasserlöslichen Arzneimitteln zu ermöglichen.

Eingegangen am 3. Dezember 1993 [Z 6535]

- [1] K. J. Lissant in *Emulsion & Emulsion Technology*, Vol. 6 (Hrsg.: K. J. Lissant), Dekker, New York, 1974, S. 49–69.
- [2] S. J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, A. Adam, *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, *122*, 430–440.
- [3] R. Scartazzini, P. L. Luisi, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 829–833.
- [4] H. Hoffmann, G. Ebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 933–944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 902–912; H. Rehage, G. Platz, G. Ebert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 1158.
- [5] K. Fontell, A. Ceglic, B. Lindman, B. Ninham, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1986**, *40*, 247–253.
- [6] K. J. Lissant, *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *22*, 462–468.
- [7] F. Sebba in *Foams and Biliquid Foams-Aphrons* (Hrsg.: F. Sebba), Wiley, Chichester, 1987, S. 103–107.
- [8] C. Solans, J. G. Dominguez, J. L. Parra, J. Heuser, S. S. Friberg, *Colloid Polym. Sci.* **1988**, *266*, 570–574; H. Kunieda, C. Solans, N. Shida, J. L. Parra, *Colloids Surf.* **1987**, *24*, 225–227.
- [9] J. C. Ravey, M. J. Stébée, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1990**, *82*, 218–228.
- [10] J. G. Weers, *J. Fluorine Chem.* **1993**, *64*, 73–93.
- [11] J. G. Riess, M. Postel, *Biomater. Artif. Cells Immobil. Biotech.* **1992**, *20*, 819–830.

- [12] APF-215, APF-240 und APF-260 wurden von Air Products (Allentown, PA, USA), Perfluorocalchin von ISC Chemicals Ltd. (Avonmouth, UK) bezogen. Perfluorotribromid und Perfluorooctylethan wurden uns von der Firma Atochem (Pierre-Bénite, Frankreich) zur Verfügung gestellt.
- [13] A. Price, Allied Chemical Corp., US 3828085, 1974.
- [14] M. P. Krafft, J. P. Rolland, P. Vierling, J. G. Riess, *New J. Chem.* 1990, 14, 869–875.
- [15] M. P. Krafft, F. Giulieri, J. G. Riess, *Angew. Chem.* 1993, 105, 783–785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 741–743.
- [16] In Lit. [7], S. 47–62.
- [17] E. Dellacherie, P. Labrude, C. Vigneron, J. G. Riess in *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems* (Hrsg.: S. D. Bruck), CRC, Boca Raton, FL, 1987, S. 41–94.

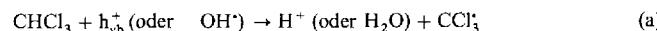
| | | | | | | | |
|--|---|--|---|---|---|---|--|
| Li^I 0.15 <0.08 (0.90) | Mg^{II} 0.14 <0.08 (0.86) | Al^{III} 0.08 <0.08 (0.68) | | | | | |
| Ti^{IV*} 0.16 <0.08 (0.75) | V^{IV} 1.09 1.60 (0.72) | Cr^{III} 0.21 0.16 (0.76) | Mn^{III} 0.59 0.12 (0.79) | Fe^{III} 2.38 1.74 (0.79) | Co^{III} 0.08 0.08 (0.69) | Ni^{II} 0.50 0.09 (0.83) | |
| Zr^{IV} 0.09 0.11 (0.86) | Nb^V 0.23 <0.08 (0.78) | Mo^V 1.82 1.59 (0.75) | | Ru^{III} 1.72 0.38 (0.82) | Rh^{III} 0.87 0.44 (0.81) | | |
| | | Ta^V 0.27 <0.08 (0.78) | | Re^V 1.20 0.80 (0.72) | Os^{III} 1.60 0.84 | | |
| | | | | | | Sn^{IV} 0.11 <0.08 (0.83) | Sb^V 0.15 <0.08 (0.74) |

Einflüsse von Dotierungs-Metall-Ionen auf die photokatalytische Reaktivität von TiO₂-Quantenteilchen**

Wonyong Choi, Andreas Termin und Michael R. Hoffmann*

Der photokatalysierte Abbau von Chemikalien in Gegenwart von TiO₂ könnte ein geeignetes Verfahren zur Abfallbeseitigung sein^[1]. Um die Photokatalyseaktivität von TiO₂ zu erhöhen, haben mehrere Forscher versucht, dieses Material mit Metall-Ionen zu dotieren^[2–8]. Allerdings konzentrierten sich bisher die meisten Untersuchungen auf die photophysikalischen Eigenschaften und weniger auf die photochemische Reaktivität der dotierten Materialien^[9–11].

Wir berichten nun über eine systematische Studie der photochemischen Reaktivität von 21 dotierten kolloidalen TiO₂-Quantenteilchen, die als durchsichtige Suspension vorlagen. Zum Einbau in das Gitter wurden Dotierungs-Ionen ausgewählt, die einen ähnlichen Radius wie Ti⁴⁺ (0.75 Å) haben. Ihre Ionenradien^[12] sind in Abbildung 1 zusammen mit den gemessenen Photoreaktivitäten aufgeführt. Diese wurden an folgenden Reaktionen bestimmt [Gl. (a) und (b)]: Oxidation von CHCl₃^[13] durch Valenzband-Löcher (oder eingefangene Löcher)^[14]; Reduktion von CCl₄^[15] durch Leitungsband-Elektronen (oder eingefangene Elektronen).



In diesen Gleichungen steht h_{vb}⁺ für ein Valenzband-Loch oder ein eingefangenes Loch, OH[−] für ein an die Oberfläche gebundenes OH-Radikal und e_{cb}[−] für ein Leitungsband-Elektron oder ein eingefangenes Elektron. In unseren Experimenten konnte die tatsächliche Quantenausbeute für jede Reaktion genau bestimmt werden, da durchsichtige kolloidale Suspensionen verwendet wurden, die nur eine vernachlässigbar kleine Lichtstreuung aufweisen.

Die gemessenen Photoreaktivitäten, definiert als Quantenausbeuten für die CHCl₃-Oxidation und die CCl₄-Reduktion,

* Prof. M. R. Hoffmann, W. Choi, Dr. A. Termin
W. M. Keck Laboratories, California Institute of Technology
Pasadena, CA 91125 (USA)
Telefax: Int. + 818/395-2940

** Diese Arbeit wurde von der Advanced Research Projects Agency (ARPA) und dem Office of Naval Research (ONR, N0014-92-J-1901) gefördert.

Abb. 1. Zur Dotierung von TiO₂ verwendete Metall-Ionen und ihr photokatalytischer Effekt. Die fettgedruckten Zahlen sind die Quantenausbeuten in % für den oxidativen Chloroformabbau ($\Phi_{\text{CHCl}_3} = 1/3 \cdot d[\text{Cl}^-]/dt)/I_0$); darunter stehen die Quantenausbeuten in % für die Cl[−]-Produktion durch die reduktive Chlorkreislauf aus Tetrachlorkohlenstoff ($\Phi_{\text{CCl}_4, \text{Cl}^-} = \{d[\text{Cl}^-]/dt\}/I_0$). Die kursiven Zahlen in Klammern sind die Ionenradien in Å [12] für die Koordinationszahl 6. Die Konzentration der Dotierungsmittel betrug 0.5 Atom-%, außer bei Mo^V (0.1 Atom-%). Ti^{IV*} bezeichnet das undotierte TiO₂ (siehe *Experimentelles* für Einzelheiten).

sind für alle Proben in Abbildung 1 angegeben. Bei den meisten Dotierungsmitteln betrug die wirksamste Konzentration 0.5 Atom-%. Dagegen zeigte Mo^V bereits bei einem Dotierungsgrad von 0.1 Atom-% seine maximale Photoreaktivität. Bei den hier genannten Dotierungsgraden handelt es sich um nominale Konzentration, d. h. es wurde angenommen, daß die Dotierungs-Ionen vollständig in das Gitter eingebaut wurden. Die in Abbildung 1 aufgeführten Quantenausbeuten sind in Abbildung 2 gegeneinander aufgetragen, um ihre Korrelation zu verdeutlichen. Mehrere Dotierungsmittel erhöhten die Photoreaktivität, bezogen auf die CHCl₃-Oxidation, gegenüber der der undotierten TiO₂-Quantenteilchen deutlich: Fe^{III} 15fach, Mo^V 11fach, Ru^{III} 11fach, Os^{III} 10fach, Re^V 7.5fach, V^{IV} 7fach und Rh^{III} 5fach.

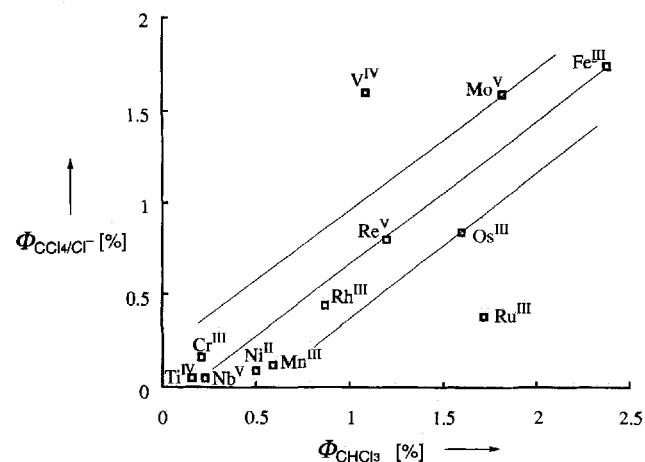


Abb. 2. Darstellung des Zusammenhangs zwischen den Quantenausbeuten der Oxidationsreaktion (Abbau von Chloroform), Φ_{CHCl_3} , und der Reduktionsreaktion (Chlorkreislauf aus Tetrachlorkohlenstoff), $\Phi_{\text{CCl}_4, \text{Cl}^-}$; die Werte stammen aus Abb. 1. Einige Dotierungsmittel, die nur einen kleinen Einfluß auf die Photoreaktivität haben, sind der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt. Die Linien sind lediglich als Orientierungshilfe eingezeichnet.