

- [103] D. J. Foster, E. Tobler, US-Pat. 3153074 (1964); Chem. Abstr. 61, 16093d (1964).
- [104] D. J. Foster, E. Tobler, Brit. Pat. 945177 (1963); Chem. Abstr. 61, 687a (1964).
- [105] R. N. Sterlin, B. N. Evlov, I. L. Knunyants, Zh. Vses. Khim. Oa. 12, 591 (1967); Chem. Abstr. 68, 49706c (1968).
- [106] E. Tobler, D. J. Foster, Z. Naturforsch. B17, 136 (1962).
- [107] J. Burdon, P. L. Coe, M. Fulton, J. Chem. Soc. 1965, 2094; zit. Lit.
- [108] E. Dreher, R. Otto, Chem. Ber. 2, 542 (1869).
- [109] E. Dreher, R. Otto, Justus Liebigs Ann. Chem. 154, 103 (1870).
- [110] F. Zeiser, Chem. Ber. 28, 1670 (1895).
- [111] G. M. LaRoy, E. C. Kooyman, J. Organomet. Chem. 7, 357 (1967).
- [112] G. A. Razvaev, M. M. Koton, Chem. Ber. 66, 1210 (1933).
- [113] M. D. Rausch, Inorg. Chem. 1, 414 (1962).
- [114] G. Wittig, F. Bickelhaupt, Chem. Ber. 91, 883 (1958).
- [115] G. Wittig, W. Herwig, Chem. Ber. 87, 1511 (1954).
- [116] P. Sartori, A. Golloch, Chem. Ber. 101, 2004 (1968).
- [117] M. P. Cava, J. F. Stucker, J. Am. Chem. Soc. 77, 6022 (1955).
- [118] G. Wittig, E. Hahn, W. Tochtermann, Chem. Ber. 95, 431 (1962).
- [119] R. C. Larock, J. Org. Chem. 41, 2241 (1976).
- [120] R. C. Larock, B. Riefling, noch unveröffentlicht.
- [121] E. Vedejs, P. D. Weeks, Tetrahedron Lett. 1974, 3207.
- [122] R. C. Larock, J. C. Bernhardt, J. Org. Chem. 42, 1680 (1977).
- [123] R. F. Heck, US-Pat. 3539622 (1970); Chem. Abstr. 74, 12795d (1971).
- [124] R. A. Ketchmer, R. Glowinski, J. Org. Chem. 41, 2661 (1976).
- [125] M. O. Unger, R. A. Fouty, J. Org. Chem. 34, 18 (1969).
- [126] A. Kekulé, A. Franchimont, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 5, 907 (1872).
- [127] F. Whitmore, E. N. Thurman, J. Am. Chem. Soc. 51, 1491 (1929).
- [128] W. X. Schroeder, R. Q. Brewster, J. Am. Chem. Soc. 60, 751 (1938).
- [129] H. Gilman, G. F. Wright, J. Am. Chem. Soc. 55, 3302 (1933).
- [130] I. P. Beletskaya, V. B. Vol'eva, O. A. Reutov, Dokl. Akad. Nauk SSSR 204, 93 (1972).
- [131] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1954, 1002.
- [132] A. N. Nesmeyanov, I. F. Lutsenko, Z. M. Tumanova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Khim. Nauk 1949, 601; Chem. Abstr. 44, 7225 (1950).
- [133] D. E. Bergbreiter, G. M. Whitesides, J. Am. Chem. Soc. 96, 4937 (1974).
- [134] Dieses Gebiet bearbeiten wir derzeit mit S. Smith und K. Beatty.
- [135] D. F. Bergstrom, J. L. Ruth, J. Am. Chem. Soc. 98, 1587 (1976).
- [136] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5531 (1968).
- [137] R. C. Larock, J. C. Bernhardt, R. J. Driggs, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [138] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5518 (1968).
- [139] R. F. Heck, J. Organomet. Chem. 37, 389 (1972).
- [140] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 91, 6707 (1969).
- [141] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 93, 6896 (1971).
- [142] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 94, 2712 (1972).
- [143] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5538 (1968).
- [144] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5526 (1968).
- [145] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5535 (1968).
- [146] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5542 (1968).
- [147] R. C. Larock, M. A. Mitchell, J. Am. Chem. Soc. 98, 6718 (1976).
- [148] B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, Ya. T. Eidus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 2497; Chem. Abstr. 78, 84498q (1973).
- [149] L. R. Barlow, J. M. Davidson, J. Chem. Soc. A 1968, 1609.
- [150] J. M. Davidson, J. Chem. Soc. A 1969, 193.
- [151] B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, Ya. T. Eidus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1972, 1751, 1753, 2494; Chem. Abstr. 77, 164811f, 151411a (1972); 78, 84506r (1973).
- [152] P. M. Henry, Tetrahedron Lett. 1968, 2285.
- [153] R. C. Larock, J. Org. Chem. 40, 3237 (1975).
- [154] R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc. 90, 5546 (1968).
- [155] Y. Hirota, M. Ryang, S. Tsutsumi, Tetrahedron Lett. 1971, 1531.
- [156] D. Seyferth, R. J. Spohn, J. Am. Chem. Soc. 90, 540 (1968).
- [157] D. Seyferth, R. J. Spohn, J. Am. Chem. Soc. 91, 3037 (1969).
- [158] D. Seyferth, R. J. Spohn, J. Am. Chem. Soc. 91, 6192 (1969).
- [159] K. Takagi, T. Okamoto, Y. Sakakibara, A. Ohno, S. Oka, N. Hayama, Chem. Lett. 1975, 951.
- [160] A. P. Skoldinov, K. A. Kocheschkov, Zh. Obshch. Khim. 12, 398 (1942); Chem. Abstr. 37, 3064 (1943).
- [161] A. L. Kurts, I. P. Beletskaya, I. A. Savchenko, O. A. Reutov, J. Organomet. Chem. 17, P21 (1969).
- [162] R. C. Larock, J. C. Bernhardt, Tetrahedron Lett. 1976, 3097.

Feste Ionenleiter – Grundlagen und Anwendungen

Von Hans Rickert^[*]

Feste Ionenleiter, auch feste Elektrolyte genannt, transportieren den elektrischen Strom mit Hilfe ihrer Ionen. Zu den bekanntesten Beispielen für diese meist kristallinen Verbindungen zählen dotiertes ZrO_2 , $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, AgI und CaF_2 . Die Ionenleitung in festen Elektrolyten erreicht den höchstmöglichen Wert, wenn ein Teilgitter einer festen Verbindung bei höherer Temperatur in einen quasi-geschmolzenen Zustand übergeht. Die Ionenleitfähigkeit in solchen festen Verbindungen ist dann so groß wie in geschmolzenen Salzen. Die festen Elektrolyte haben zahlreiche wissenschaftliche und technische Anwendungen gefunden. So kann man mit ihnen thermodynamische und kinetische Probleme studieren und sie als Bestandteile von Brennstoffzellen, Batterien, Sensoren und chemotronischen Bauelementen verwenden.

1. Grundlagen

Feste Ionenleiter sind feste Stoffe, im allgemeinen kristalline Verbindungen, bei denen ein elektrischer Strom von geladenen Atomen – von Ionen –, getragen wird. Der Stromtransport ist also mit einem Transport von Masse verbunden. Solche

Ionenleiter werden in Analogie zu flüssigen Elektrolytlösungen „feste Elektrolyte“ genannt. Durch diese festen Ionenleiter, durch die festen Elektrolyte, wurde die Entwicklung einer neuen wissenschaftlichen Disziplin möglich, der Elektrochemie der festen Stoffe. Der Bereich der technischen Anwendungen wird im Gegensatz zur Festkörper-Elektronik als Festkörper-Ionik bezeichnet.

Die Tatsache der Ionenleitung fester Stoffe wirft zwei Fragenkomplexe auf. Erstens: Wie kommt atomistisch, mikroskopisch die Ionenleitung zustande, und wie groß kann diese

[*] Prof. Dr. H. Rickert
Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Universität
Otto-Hahn-Straße, D-4600 Dortmund 50

Ionenleitung werden? Zweitens: Welche Anwendungsmöglichkeiten fester Ionenleiter ergeben sich in Wissenschaft und Technik?

Der erste Fragenkomplex führt uns zur Diskussion der Fehlordnung in festen Stoffen, deren einer Grenzfall die strukturelle Fehlordnung – der quasi-geschmolzene Zustand – eines Teilgitters einer kristallinen Verbindung ist. Dadurch wird verständlich werden, daß die Ionenleitung in bestimmten festen Elektrolyten ebenso groß werden kann wie in konzentrierten Elektrolytlösungen oder geschmolzenen Salzen. Feste Ionenleiter benötigen aber für ihre Aufnahme kein Gefäß wie flüssige Elektrolyte, da sie trotz des quasi-geschmolzenen Teilgitters noch fest sind. Ein fester Ionenleiter kann selbst als Gefäß oder als Trennwand zwischen den Elektrodenräumen fungieren. Das führt beim Bau galvanischer Ketten zu interessanten konstruktiven Möglichkeiten, die bei flüssigen Elektrolytlösungen oder geschmolzenen Salzen nicht gegeben sind.

Damit kommen wir zum zweiten Fragenkomplex, zu den wissenschaftlichen und technischen Anwendungen. Diese beruhen überwiegend darauf, daß mit Hilfe fester Elektrolyte galvanische Ketten, auch Zellen oder Elemente genannt, für zahlreiche Zwecke gebaut werden können, also nicht nur für Batterien oder Brennstoffzellen, sondern auch für meß- und steuertechnische Anwendungen, Displayeinheiten und für das sich entwickelnde Gebiet der chemotronischen Bauelemente. In wissenschaftlicher Hinsicht ermöglichen es galvanische Ketten mit festen Elektrolyten, sowohl thermodynamische als auch kinetische Untersuchungen durchzuführen. Für die thermodynamischen Untersuchungen liegt die Bedeutung von galvanischen Festkörperketten darin, daß ihre EMK Aufschluß über chemische Potentiale oder thermodynamische Aktivitäten, Partialdrücke und Gibbs-Energien gibt. Für die kinetischen Untersuchungen ist zusätzlich wichtig, daß in geeignet aufgebauten galvanischen Ketten über den elektrischen Strom Reaktionsgeschwindigkeiten gemessen werden können. Die Kombination der Geschwindigkeitsmessung über einen elektrischen Strom und der Messung thermodynamischer Größen über die EMK erlaubt oft die Analyse von kinetischen Vorgängen. Sowohl die technischen Anwendungen als auch die möglichen thermodynamischen und kinetischen Untersuchungen werden im vorliegenden Aufsatz an typischen Beispielen erläutert. Zuvor sollen jedoch die theoretischen Grundlagen fester Elektrolyte behandelt sowie eine Übersicht über wichtige feste Ionenleiter gegeben werden. Für weitergehende Studien sei auf ein einführendes Lehrbuch^[1] sowie auf zusammenfassende Arbeiten^[2–13] verwiesen.

1.1. Feste Elektrolyte

Die Tatsache, daß feste Stoffe, insbesondere kristalline Verbindungen, Ionenleiter sein können, ist schon seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt. Auch die atomistische Deutung für die Möglichkeit der Ionenleitung in festen Stoffen ist nicht neu. Sie stammt aus den zwanziger Jahren und geht zurück auf Joffé^[14] und Frenkel^[15] sowie Schottky und Wagner^[16]. Die Ionenleitung in festen Stoffen wird durch die Fehlordnung ermöglicht. Fehlordnung bedeutet, daß ein Kristallgitter von der idealen Ordnung abweicht. Bei endlichen Temperaturen können in einem Kristallgitter unbesetzte Gitterplätze (Leerstellen) und im Zwischengitter, d. h. zwischen den regulären Plätzen des Wirtsgitters, zusätzliche Teilchen (Zwischengitteratome oder Zwischengitterionen) vorhanden sein.

Weitere Fehlordnungszentren sind Fremdionen, die sich z. B. auf Zwischengitterplätzen befinden können.

Eine mögliche Fehlordnung ist am Beispiel des Silberchlorids schematisch in Abbildung 1 dargestellt. Der zweidimensionale Schnitt des Silberchloridgitters zeigt zunächst überwiegend Silber- und Chlorteilchen auf ihren normalen Plätzen. Diese Teilchen haben bewußt kein Kennzeichen für die elektrische Ladung erhalten, da es sinnvoll ist, die Ladung nur relativ zum ungestörten Gitter anzugeben. Relativ zum ungestörten Gitter sind aber die Silber- und Chloridionen auf ihren normalen Plätzen elektrisch neutral. Die Abbildung zeigt weiter zwei Silberionen auf Zwischengitterplätzen. Diesen Ionen kommt eine positive Überschußladung zu. Weiterhin sieht man zwei unbesetzte Plätze. Diese Leerstellen sind gegenüber dem ungestörten Gitter negativ geladen.

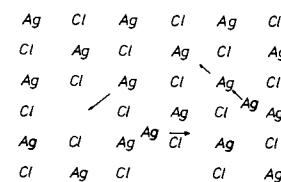


Abb. 1. Zweidimensionaler Schnitt durch einen AgCl-Kristall mit Gitterfehlern (schematisch).

In Abbildung 1 sind auch bereits mögliche Platzwechselmechanismen durch Pfeile angedeutet: Silberteilchen, die einer Leerstelle benachbart sind, können in diese hineinspringen. Auch Zwischengitterteilchen können ihren Platz ändern und auf diese Weise einen Materietransport ermöglichen. Die Konzentrationen der Fehlordnungszentren unterliegen den Gesetzen des thermodynamischen Gleichgewichts, was Frenkel^[15] und insbesondere Schottky und Wagner^[16] gezeigt haben. Die Konzentrationen der Störstellen werden durch Massenwirkungsge setze miteinander verbunden, genau wie die Konzentrationen der Ionen bei der elektrolytischen Dissoziation in flüssigen Elektrolytlösungen. Darum kann man die Behandlung der Fehlordnung mit Recht der Behandlung der elektrolytischen Dissoziation gegenüberstellen. Fehlgeordnete Teilchen, z. B. auch Leerstellen, können als quasi-chemische Teilchen betrachtet werden („quasi-chemical species“) und haben zu einer eigenen Chemie, der Fehlordnungsschemie („imperfection chemistry“), geführt. Leider sind die Bezeichnungsweisen für Fehlordnungszentren in der älteren und neueren Literatur nicht einheitlich, auch nicht einheitlich in ihren Bedeutungen^[17–20].

Die Konzentrationen der Fehlordnungszentren nehmen mit der Temperatur zu. Als Grenzfall gibt es Kristalle, bei denen die Konzentrationen von Leerstellen und Zwischengitterteilchen in einem Teilgitter miteinander vergleichbar werden. Dann liegt eine statistische Verteilung von Teilchen auf normale Gitterplätze und auf Zwischengitterplätze vor. In diesem Zustand ist es nicht mehr sinnvoll, zwischen regulären Gitterplätzen und Zwischengitterplätzen zu unterscheiden. Die Gesamtzahl der möglichen Plätze einer Teilchensorte kann nun ein Vielfaches der Zahl dieser Teilchen im Kristall betragen. Dieser Zustand wird als strukturelle Fehlordnung bezeichnet; ein Teilgitter des Kristalls ist nun quasi geschmolzen. Dieser Zustand kann kontinuierlich (Beispiel CaF₂, siehe weiter unten) oder auch diskontinuierlich, wie bei Silberiodid, erreicht werden. AgI geht bei 149°C von der β- in die α-Phase über, das Iodgitter wandelt sich hierbei in eine kubisch-raumzen-

trierte Struktur um, während die Silberionen statistisch zwischen den Iodidionen verteilt sind.

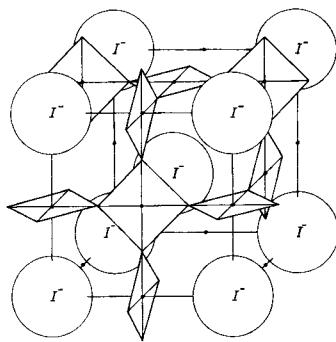


Abb. 2. Silberiodidgitter unter der Annahme von Punktlagen für die Silberionen (für zwei Silberionen existieren 42 Punktlagen).

Früher hat man aufgrund von Röntgen-Strukturuntersuchungen von Strock^[21, 22] den Silberionen im α -AgI feste Punktlagen zugeordnet, über die sie statistisch verteilt sein sollten (Abb. 2). Für zwei Silberionen sind 42 Punktlagen vorhanden, die aber allein schon wegen der Größe der Silberionen nicht alle unabhängig voneinander besetzt werden können. Die Diskussion des Korrelationsfaktors für die Tracerdiffusion in Ag₂S^[23], das eine analoge Fehlordnung wie AgI besitzt, sowie Untersuchungen mit Mikrowellenverfahren und durch Neutronenstreuung^[24-27] haben gezeigt, daß es sinnvoller ist, von Bereichen zu sprechen, in denen sich die Silberionen mehr oder weniger unregelmäßig bewegen (Abb. 3).

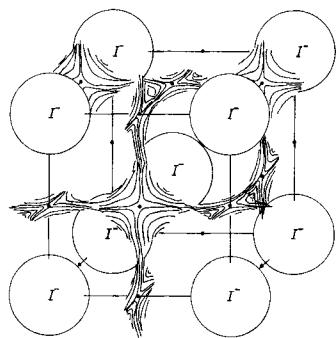


Abb. 3. Silberiodidgitter unter der Annahme von Bereichen, in denen sich die Silberionen bewegen können.

Daß die Silberionen in α -AgI sich bereits in einem quasi-geschmolzenen Zustand befinden, wird auch durch den Diffusionskoeffizienten, der wie bei einer Flüssigkeit von der Größenordnung $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ist, sowie durch thermodynamische Größen erhärtet. Die Entropie für die Umwandlung von β -AgI in α -AgI beträgt $14.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, die Schmelzentropie $11.3 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Man kann daraus folgern, daß das Silberiodid in zwei Stufen schmilzt. Das Silberionenteilgitter geht bei der Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ in den quasi-geschmolzenen Zustand (strukturelle Fehlordnung) über, während das Iodionenteilgitter erst beim eigentlichen Schmelzpunkt flüssig wird. Die Schmelzentropie vergleichbarer Kristalle, die aber nicht das besondere Verhalten der strukturellen Fehlordnung vor dem eigentlichen Schmelzen zeigen, ist etwa so groß wie die Summe von Umwandlungsentropie und Schmelzentropie bei AgI, d. h. etwa doppelt so groß wie die verbleibende Schmelzentropie bei AgI. Ein analoges Bild findet sich auch bei einigen anderen kristallinen Verbindungen, bei denen ein Teilgitter nach einer

Umwandlung im quasi-geschmolzenen Zustand vorliegt. Hierauf haben insbesondere O'Keeffe und Hyde^[28] hingewiesen. Es sei jedoch erwähnt, daß bei allen Beispielen eines solchen Übergangs vom geordneten in den ungeordneten Zustand eines Teilgitters auch das andere Teilgitter die Struktur ändert. Es muß offen bleiben, wie sich die Silberionen verhalten würden, wenn das Iodionenteilgitter des α -AgI auch bei tieferen Temperaturen erhalten bliebe, d. h. wenn man das α -AgI unterkühlen könnte. In diesem Fall wäre es auch denkbar, daß die Silberionen sich mit sinkender Temperatur kontinuierlich mehr und mehr ordnen.

Eine andere Gruppe von Verbindungen (Beispiel CaF₂) zeigt beim Erhitzen einen kontinuierlichen Übergang vom geordneten in den stark fehlgeordneten Zustand. Auch dieser kontinuierliche Übergang eines Teilgitters in den quasi-flüssigen Zustand bei unverändertem Teilgitter der anderen Ionensorte ist von charakteristischen thermodynamischen Eigenschaften begleitet. Im Temperaturbereich, in dem sich die hohe Fehlordnung ausbildet, zeigt sich eine anomal hohe spezifische Wärme^[28]. Die Erhöhung der Fehlordnung erfordert also die Zufuhr von zusätzlicher Energie.

In festen Elektrolyten mit struktureller Fehlordnung sind nicht nur alle Teilchen einer Ionensorte beweglich und können damit gleichzeitig zum Stromtransport beitragen, sondern ihr Diffusionskoeffizient und damit ihre Beweglichkeit erreichen auch Werte, wie wir sie sonst nur in Flüssigkeiten finden oder in Gasen, die bis zur Dichte von Flüssigkeiten komprimiert sind. Damit erreichen die Ionen die möglichen Grenzwerte nicht nur für die Konzentration, sondern auch für die Beweglichkeit, wie sie die Natur für kondensierte Systeme zuläßt. Die Ionenleiter sind also bezüglich der Teilleitfähigkeit einer Ionensorte optimiert, denn für die Teilleitfähigkeit σ_i gilt die Beziehung

$$\sigma_i = |z_i| F u_i c_i \quad (1)$$

Hierbei ist z_i die Wertigkeit der Ionen, F die Faraday-Konstante, u_i die elektrische Beweglichkeit und c_i die Konzentration der beweglichen Ionen. Wenn die Konzentration der beweglichen Teilchen c_i und ihre Beweglichkeit u_i die maximal möglichen Werte erreicht haben, so hat nach Gl. (1) auch die Teilleitfähigkeit σ_i den maximal möglichen Wert erreicht. Die hohe Beweglichkeit und damit der hohe Diffusionskoeffizient werden im atomistischen Bild verständlich, wenn man annimmt, daß die Ionen praktisch nicht mehr um ihre Ruhelage schwingen, sondern sich mit thermischer Geschwindigkeit unregelmäßig im Gitter bewegen. Feste Elektrolyte mit struktureller Fehlordnung werden oft „super ionic conductors“ oder optimierte Ionenleiter genannt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ionenleitung in festen Stoffen durch deren Fehlordnung, insbesondere durch Zwischengitterionen und Leerstellen, ermöglicht wird. Die Fehlordnung kann so groß werden, daß die Teilchen statistisch verteilt sind, sich also flüssigkeitsähnlich verhalten und sozusagen im Raum zwischen dem Gitter der anderen Ionensorte schwimmen. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über einige feste Elektrolyte. Diese Übersicht kann keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben, schon deshalb nicht, weil zur Zeit monatlich, manchmal wöchentlich, über neue Elektrolyte berichtet wird. In Abbildung 4 sind die Leitfähigkeiten einiger wichtiger Festelektrolyte als Funktion der reziproken Temperatur dar-

Tabelle 1. Feste Elektrolyte. In der ersten Spalte ist das Ion angegeben, das überwiegend für die Leitfähigkeit verantwortlich ist.

Leitendes Ion	Verbindung	Temperaturbereich [°C]	Lit.
Oxid (O^{2-})	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	600–1600	[29]
	ThO ₂ (Y ₂ O ₃)	600–1100	[30]
	CeO ₂ (Gd ₂ O ₃)	500–1500	[65, 66]
Fluorid (F ⁻)	CaF ₂	600–1400	[31, 32]
	NaF	330–980	[33]
	LiF	350–700	[34]
	PbF ₂	200	[35]
	SrF ₂	500–700	[36]
	BaF ₂	500	[37]
Chlorid (Cl ⁻)	PbCl ₂	200–450	[38]
	BaCl ₂	400–700	[37]
	SrCl ₂	500–780	[39]
	Bromid (Br ⁻)	350–450	[37]
Bromid (Br ⁻)	BaBr ₂	250–365	[38]
	PbBr ₂	605	[40]
	KBr	255	[37]
Iodid (I ⁻)	PbI ₂	610	[40]
Natrium (Na ⁺)	NaF	500	[33]
Natrium (Na ⁺)	NaCl	300–600	[33]
	NaBr	435	[41]
	β -NaAl ₁₁ O ₁₇	20–700	[42]
	Na ₃ Zr ₂ PSi ₂ O ₁₂	20–450	[43]
Silber (Ag ⁺)	α -AgI	150–450	[44, 45]
	β -AgI	100–140	[44, 45]
	AgCl	100–400	[46]
	AgBr	100–400	[47]
	Ag ₃ SBr	10–300	[48, 49]
	Ag ₃ SI	250–400	[50, 51]
	Ag ₃ HgI ₄	50–100	[52–54]
	KAg ₄ I ₅	20–220	[52–54]
	RbAg ₄ I ₅	25–200	[52–54]
	β -CuI	369–407	[55, 56]
Kupfer (Cu ⁺)	CuCl	250–400	[55, 56]
	β -CuBr	385–469	[55, 56]
	γ -CuBr	250–385	[55, 56]
	7CuBr·C ₆ H ₁₂ N ₄ ·CH ₃ Br	20–130	[57]
	KCu ₄ I ₅	260–325	[58]
Lithium (Li ⁺)	β -LiAl ₁₁ O ₁₇	25–800	[59]
	Li ₂ (Al ₂ O ₃)	25–100	[60]
	Li _{0.8} Zr _{1.8} Ta _{0.2} P ₃ O ₁₂	25–200	[61]
Proton (H ⁺)	H ₃ OClO ₄	–20–40	[62]
	C ₆ H ₁₂ N ₂ ·1.73 H ₂ SO ₄	150–200	[63]

gestellt. Zum Vergleich ist die Leitfähigkeit von konzentrierter Schwefelsäure aufgenommen. Man erkennt, daß die Leitfähigkeit von festen Elektrolyten in den Bereich der Leitfähigkeit von konzentrierten flüssigen Elektrolyten kommen kann. Bei Silberiodid, einem Festelektrolyten, bei dem die strukturelle Fehlordnung an einem Umwandlungspunkt einsetzt, macht die Leitfähigkeit bei der Umwandlung von der β -in die α -Phase einen Sprung um vier Größenordnungen. Dagegen steigt bei Calciumfluorid die Leitfähigkeit kontinuierlich bis zum Schmelzpunkt, aber auch hier ändert sie sich durch den Schmelzvorgang nicht mehr, d.h. am Schmelzpunkt haben festes und flüssiges Calciumfluorid praktisch die gleiche Leitfähigkeit. Bei Silberiodid ist die Leitfähigkeit der Schmelze sogar geringfügig niedriger als die Leitfähigkeit des festen Stoffes kurz vor dem Schmelzpunkt.

Wichtige Festelektrolyte mit Sauerstoffionenleitung sind dotiertes Zirconiumdioxid und Thoriumdioxid. In neuerer Zeit wird auch dotiertes Cerdioxid für spezielle Anwendungen diskutiert. Zirconiumdioxid ist zwischen 600 und 1600°C zu benutzen. Es ist auch ein interessantes Beispiel dafür, wie eine hohe Ionenleitung auf anderen als den bereits diskutierten Wegen zustande kommen kann. Die Fehlordnungszentren, die die Ionenleitfähigkeit in Zirconiumdioxid vermitteln, sind

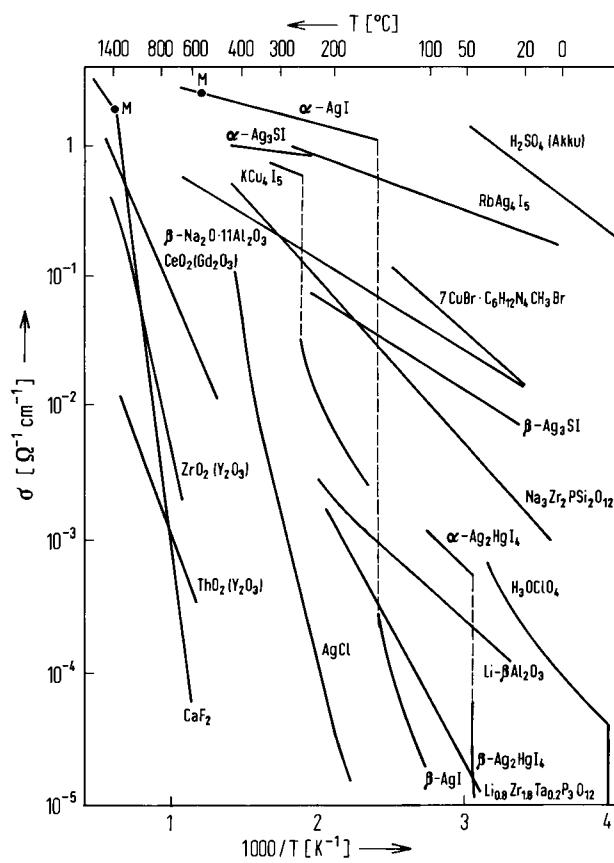


Abb. 4. Leitfähigkeit wichtiger Festelektrolyte (logarithmisch) als Funktion der reziproken Temperatur (siehe Tabelle 1). Zum Vergleich: konz. H₂SO₄ [64]. M = Schmelzpunkt.

geladene Sauerstoffionenleerstellen. Diese entstehen dadurch, daß CaO, MgO oder Y₂O₃ in Zirconiumdioxid gelöst wird. Das Calcium wird auf Zirconiumplätzen eingebaut; da aber mit einem Calciumion nur ein Sauerstoffion eingebracht wird, bleibt für jedes eingebrachte Calcium ein Sauerstoffplatz unbesetzt. Die Dotierungen liegen in der Größenordnung von 10 Mol-%; auf diese Weise wird verständlich, daß die Dotierung eine sehr hohe Zahl von Leerstellen im Zirconiumdioxid erzeugt.

Ein wichtiger Na⁺-Ionenleiter ist Na₂O·11Al₂O₃, das sogenannte β -Al₂O₃. Die beweglichen Natriumionen sind in Ebenen des Gitters eingebaut und können sich darum nur zweidimensional bewegen. Um eine dreidimensionale Leitfähigkeit zu erhalten, wird polykristallines Material verwendet. Interessante Ionenleiter, die bei Raumtemperatur bereits eine hohe Ionenleitfähigkeit zeigen, sind RbAg₄I₅ und verwandte Verbindungen. In ihnen sind die Silberionen beweglich. Sie zeigen ähnlich wie in AgI eine strukturelle Fehlordnung. RbAg₄I₅ hat für die Herstellung chemotronischer Bauelemente Bedeutung erlangt (siehe Abschnitt 2.4).

1.2. Galvanische Ketten mit festen Elektrolyten

Feste Elektrolyte ermöglichen genauso wie flüssige den Bau von galvanischen Ketten. Hierin liegt ihre größte Bedeutung; ihre vielfältigen Anwendungen werden wir weiter unten an Beispielen diskutieren. Die wichtigsten Eigenschaften sollen vorab zusammengestellt werden. Dazu betrachten wir beispielhaft die in Abbildung 5 schematisch dargestellte galvanische

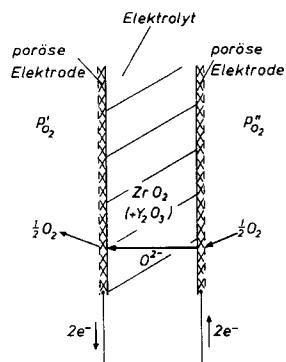
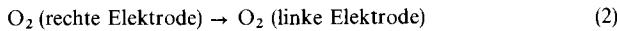


Abb. 5. Galvanische Festkörperkette mit Zirconiumdioxid als Festelektrolyt und zwei Sauerstoffelektroden mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken (schematisch).

Kette. Sie besteht aus dotiertem Zirconiumdioxid als festem Elektrolyten mit praktisch reiner Ionenleitung für Sauerstoffionen. An beiden Seiten befinden sich poröse, elektronenleitende Elektroden, die von Sauerstoffgas mit verschiedenen Partialdrücken umspült sind. Das Zirconiumdioxid muß die Elektrodenräume gasdicht voneinander trennen. Es kann z. B. ein Rohr aus Zirconiumdioxid benutzt werden, das an der Innen- und Außenseite je eine Elektrode trägt und das innen und außen von gasförmigem Sauerstoff mit verschiedenen Partialdrücken umgeben ist. Wenn in der abgebildeten galvanischen Kette ein positiver elektrischer Strom von der linken zu der rechten Elektrode fließt, wird bei einem Ladungsdurchgang von 4 Faraday (4F) ein mol O₂ vom rechten in den linken Elektrodenraum transportiert. Es läuft folgende Zellreaktion ab:



Die galvanische Kette kann also als Sauerstoffpumpe benutzt werden, wenn man durch eine äußere Stromquelle einen elektrischen Strom durch die Zelle oder Kette erzwingt. Sie kann aber auch als Stromquelle dienen, wenn auf der linken und der rechten Seite unterschiedliche Sauerstoffpartialdrücke aufrechterhalten werden. Die elektrische Arbeit, die im reversiblen Fall von der galvanischen Kette für einen Durchgang von 4 Faraday geleistet werden kann, beträgt 4EF, wobei E die EMK der galvanischen Kette ist, definiert als elektrisches Potential der rechten minus dem der linken Elektrode. Diese Arbeit ist gleich der negativen Gibbs-Energie ΔG der Zellreaktion (2). Es gilt also

$$\Delta G \text{ (Zellreaktion)} = -4 EF \quad (3)$$

ΔG können wir durch das chemische Potential μ_{O_2} des Sauerstoffs ausdrücken. Dann erhalten wir für Gl. (3)

$$\mu_{O_2} \text{ (linke Elektrode)} - \mu_{O_2} \text{ (rechte Elektrode)} = -4 EF \quad (4)$$

Das chemische Potential μ_{O_2} hängt mit dem Partialdruck p_{O_2} des Sauerstoffs nach folgender Gleichung zusammen:

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^0 + RT \ln \frac{p_{O_2}}{p_{O_2}^0} \quad (5)$$

Hierin bedeutet $\mu_{O_2}^0$ den Standardwert des chemischen Potentials des Sauerstoffs entsprechend einem Partialdruck $p_{O_2}^0$ von 1 atm. R ist die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Mit Gl. (5) ergibt sich durch Einsetzen in Gl. (4)

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2} \text{ (rechte Elektrode)}}{p_{O_2} \text{ (linke Elektrode)}} \quad (6)$$

also ein Zusammenhang zwischen E, der EMK der galvanischen Kette, und dem Verhältnis der Sauerstoffpartialdrücke an beiden Elektroden. Nach den Gleichungen (4) bis (6) enthält die EMK einer galvanischen Zelle also wichtige thermodynamische Informationen. Die EMK ermöglicht Aussagen über die Gibbs-Energie der Zellreaktion, über chemische Potentiale von Stoffen an den Elektroden oder über Partialdrücke von Gasen. In Abbildung 5 ist eine besonders übersichtliche galvanische Zelle mit einer sehr einfachen Zellreaktion gewählt worden. Zellreaktionen können aber je nach den Elektroden und dem Elektrolyten sehr vielfältig sein, und so konnten und können für viele chemische Reaktionen Gibbs-Energien bestimmt werden. Das wird in Abschnitt 3.2.2 am Beispiel der Bildung von Silbersulfid aus Silber und Schwefel verdeutlicht. Aus der Temperaturabhängigkeit der EMK lassen sich darüber hinaus Reaktionsenthalpien und -entropien erhalten.

Galvanische Zellen sind aber nicht nur in thermodynamischer, sondern auch in kinetischer Hinsicht bedeutsam. Ein elektrischer Strom I durch die Zelle in Abbildung 5 ist ein Maß für die Transportgeschwindigkeit J, mit der Sauerstoff von der rechten zur linken Elektrode transportiert wird. Es gilt

$$J = I/(4F) [\text{mol/s}] \quad (7)$$

Der Transport von Masse – in Form von Ionen durch den Elektrolyten und von Elektronen durch den äußeren Stromkreis – kann oft einer chemischen Reaktion oder einem Transportvorgang an einer Elektrode zugeordnet werden. Auf diese Weise werden Reaktionsgeschwindigkeiten elektrisch messbar (Beispiele siehe Abschnitt 3.2). Oft ist es möglich, durch die Kombination der Geschwindigkeitsmessung über den elektrischen Strom und durch die Messung thermodynamischer Größen – insbesondere chemischer Potentiale – über die EMK der galvanischen Kette einen Reaktionsmechanismus detailliert zu analysieren.

2. Technische Anwendungen fester Elektrolyte

Feste Elektrolyte haben in neuerer Zeit große technische Bedeutung erlangt. Vier typische Gruppen von Anwendungen werden im folgenden beispielhaft diskutiert.

2.1. Sensoren

Galvanische Ketten mit festen Elektrolyten können zur schnellen und direkten Messung von Partialdrücken in Gasen oder von Konzentrationen in Flüssigkeiten und Schmelzen herangezogen werden. Ein besonders aktuelles Beispiel ist die in Abbildung 5 schematisch dargestellte Zelle mit dotiertem Zirconiumdioxid als festem Elektrolyten. Mit Zellen dieses Typs kann ein großer Bereich von Sauerstoffpartialdrücken in Gasen erfaßt werden. Die Zirconiumdioxidsonde hat dabei

eine Temperatur zwischen 600 und 1000°C. In diesem Temperaturbereich wird Zirconiumdioxid erst bei einem Partialdruck des Sauerstoffs von etwa 10^{-16} atm merklich elektronenleitend; d. h. bis zu so kleinen Werten kann der Sauerstoffpartialdruck mit dieser Sonde gemessen werden. Derart kleine Partialdrücke haben praktische Bedeutung, wenn sie z. B. durch H_2/H_2O – CO/CO₂-Gemische oder durch das Gleichgewicht zwischen Metallen und Metalloxiden eingestellt werden. Dieser große Bereich des Sauerstoffpartialdrucks macht die Zirconiumdioxidsonde zu einem hervorragenden Analyseninstrument für die Untersuchung von Gasen. Hervorzuheben ist noch die sehr schnelle, praktisch trägeheitslose Anzeige des Meßwertes. Bei den Messungen verwendet man auf einer Seite des Zirconiumdioxids eine Vergleichsatmosphäre, z. B. Luft oder ein Metall-/Metalloxidgemisch, so daß der Sauerstoffpartialdruck an der einen Elektrode festgelegt ist. Der Sauerstoffpartialdruck an der anderen Elektrode wird dann über die EMK entsprechend Gl. (6) gemessen. Bei der Messung kann das Gas an den Sensor geführt werden. Es gibt kommerzielle Geräte^[67, 68], mit denen der Sauerstoffgehalt z. B. auch in hochreinen Inertgasen bestimmt werden kann.

Eine interessante Anwendung liegt in der Medizin bei der Untersuchung des Sauerstoffverbrauchs in der Atemluft oder in der Technik bei der Analyse der Abgase von Feuerungen oder Verbrennungskraftmaschinen. Hierbei ist es oft sinnvoll, die Zirconiumdioxidsonde in der Nähe der Reaktionsräume im Abgasstrom anzubringen. Abbildung 6 zeigt eine solche Sonde, die zur Kontrolle und Steuerung des Verbrennungsprozesses in Ottomotoren von Kraftfahrzeugen dienen kann^[69]. Die hierdurch geschaffene Möglichkeit für die sehr exakte Steuerung des Benzin-/Luftgemisches ist insbesondere im Zusammenhang mit der Reinhaltung der Luft interessant.

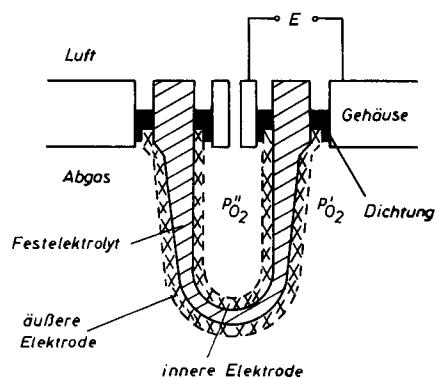


Abb. 6. Zirconiumdioxidsonde zur Messung von Sauerstoffpartialdrücken. Das Gehäuse und die Dichtung sind elektrisch leitend.

Eine ähnliche Sonde kann auch benutzt werden, um die Konzentration oder die thermodynamische Aktivität von Sauerstoff in flüssigen Metallen zu messen. So kann man die Sonde z. B. noch während der Stahlproduktion in die Schmelze eintauchen; die direkte Anzeige der Sauerstoffaktivität führt zu erheblichen Vorteilen. Wenn der Meßbereich der Zirconiumdioxidsonde wegen der einsetzenden Elektronenleitung nicht mehr ausreicht, kann man dotiertes Thoriumdioxid verwenden, mit dem sich noch sehr viel kleinere Sauerstoffaktivitäten erfassen lassen. Mit ThO₂ (+ Y₂O₃) kann man z. B. den Sauerstoffgehalt in flüssigem Natrium messen. Partialdrücke anderer Gase, z. B. Schwefel, können ebenfalls mit Sensoren gemessen werden^[70].

2.2. Brennstoffzellen und Elektrolysatoren

Abbildung 7 zeigt schematisch die Arbeitsweise einer Hochtemperaturlbrennstoffzelle mit dotiertem Zirconiumdioxid als Festelektrolyten. Das Zirconiumdioxid – z. B. in Rohr- oder Scheibenform – trennt zwei Elektrodenräume. Im einen befindet sich Luft oder reiner Sauerstoff, im anderen das Brenngas, z. B. Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Das Zirconiumdioxid trägt zwei poröse Elektroden; auf der Brennstoffseite kann Nickel verwendet werden, auf der Sauerstoffseite Lanthannikel-

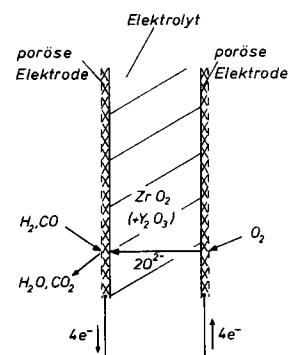


Abb. 7. Hochtemperaturlbrennstoffzelle (schematisch).

keloxid oder ein anderes elektronenleitendes Oxid, das mit Zirconiumdioxid verträglich ist. Das Zirconiumdioxid muß etwa 1 mm dick sein, damit es die Elektroden tragen kann. Andere Entwicklungen gehen dahin, das Zirconiumdioxid als Dünnschichtelektrolyten auszubilden, d. h. wesentlich dünner als 1 mm; dann muß die mechanische Stabilität der Zelle auf andere Weise, z. B. durch Verstärkung einer Elektrode, erreicht werden.

In der Hochtemperaturlbrennstoffzelle nimmt der Sauerstoff an der einen Elektrode Elektronen auf, wandert als Ion durch den Elektrolyten und vereinigt sich an der anderen Elektrode mit H₂ oder CO zu H₂O bzw. CO₂, wobei es Elektronen abgibt, die wieder über den äußeren Stromkreis zur anderen Elektrode fließen. Hierbei wird die gewünschte Energie an den Verbraucher abgegeben. Die Vorteile der Hochtemperaturlbrennstoffzelle liegen darin, daß an den Elektroden keine oder nur sehr geringe Polarisationen auftreten und in der Zelle hohe Stromdichten, z. B. 600 mA/cm² mit einer Leistung von 400 mW/cm² erreichbar sind. Schwierigkeiten bereitet die Auswahl der Werkstoffe; ein Nachteil ist, daß die Zelle nur langsam auf die Arbeitstemperatur erhitzt werden kann. Weitere Ausführungen über die Hochtemperaturlbrennstoffzelle, deren Entwicklung noch gearbeitet wird, sind der Literatur zu entnehmen^[71–74].

Durch Umkehr des Stromflusses in einer Hochtemperaturlbrennstoffzelle, also durch Zufuhr von elektrischer Energie, kann man Wasserdampf zersetzen und die Zelle so als Elektrolysatoren benutzen. Der entstehende Wasserstoff kann gespeichert oder durch Rohrleitungen an andere Stellen transportiert werden, um bei Bedarf wieder in einer Hochtemperaturlbrennstoffzelle zur Stromerzeugung zu dienen. Dieses Prinzip wird in Zusammenhang mit der Großenergiespeicherung und dem Transport von Energie diskutiert. Andere Untersuchungen haben zum Ziel, die Zersetzung von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid in einer Elektrolysezelle mit Zirconiumdioxid zur Rückgewinnung von Sauerstoff aus verbrauchter Atemluft zu benutzen.

zen. Eine derartige Anwendung könnte z. B. bei Weltraumflügen Bedeutung haben. Das Prinzip der Elektrolysezelle kann auch zur Reinigung von Gasen dienen, wenn letzte Spuren Sauerstoff beseitigt werden sollen, oder zur Desoxidation flüssiger Metalle.

2.3. Festelektrolyt-Batterien; Beispiel: Die Natrium-Schwefel-Zelle

Das Schema einer Natrium-Schwefel-Zelle ist in Abbildung 8 dargestellt. Der Festelektrolyt, ein Na^+ -Ionenleiter, besteht aus $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit der Summenformel $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$. Er wird meistens in Form eines einseitig geschlossenen Rohres verwendet und mit flüssigem Natrium als Anode gefüllt. Ein Eisenfilz, der das flüssige Natrium aufsaugt, dient zur besseren Benutzung des Elektrolyten und erhöht zugleich die Sicherheit. Als Stromableitung wird ein Metalldraht nach außen geführt. Die Kathode besteht aus flüssigem Natriumpolysulfid und Schwefel in einem Graphitfilz. Die Betriebstemperatur der Natrium-Schwefel-Zelle liegt im allgemeinen bei 300°C . Bei der Zellreaktion wandern Natriumionen durch den Elektrolyten und Elektronen durch den äußeren Stromkreis, so daß insgesamt Natrium in Natriumpolysulfid übergeht. Hierbei kann elektrische Energie frei werden. Die Energiedichte der Natrium-Schwefel-Zelle ist um ein Vielfaches größer als die des herkömmlichen Bleiakkumulators. Außerdem sind die für den Elektrolyten und die Elektroden notwendigen Materialien in großer Menge auf der Erde vorhanden. Durch Umkehrung der Stromrichtung kann die Zelle wieder aufgeladen werden. Aus diesen Gründen besteht zur Zeit an der Natrium-Schwefel-Zelle viel Interesse. Sie wird für die Großenergiespeicherung und die Elektrotraktion – für das elektrische Auto – diskutiert. Prototypen sind bereits gebaut. Weitere Einzelheiten sind in [75–77] zu finden.

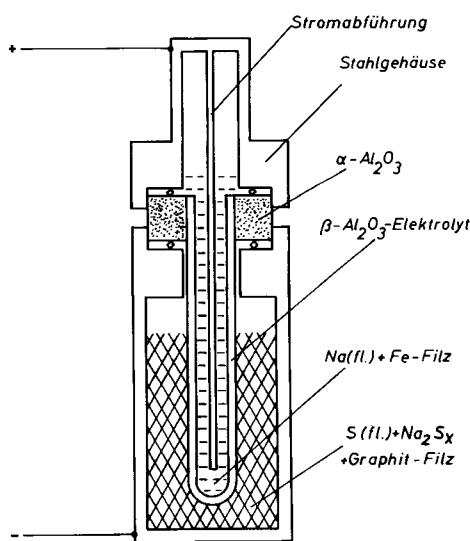


Abb. 8. Natrium-Schwefel-Zelle (schematisch).

Neben der Natrium-Schwefel-Zelle hat man Zellsysteme mit anderen Festelektrolyten entwickelt, die sich zum Teil durch eine sehr hohe Lebensdauer auszeichnen; es wird über mögliche Lagerzeiten von zehn Jahren und mehr berichtet. Solche Lebensdauern können mit den bisher üblichen Batterien nicht annähernd erreicht werden.

2.4. Chemotronische Bauelemente

Feste Elektrolyte oder galvanische Ketten mit festen Elektrolyten, die in elektrischen Schaltkreisen Verwendung finden, werden oft chemotronische Bauelemente genannt. Im folgenden wollen wir Coulometer und Zeitschalter, Analog-Memories sowie Kondensatoren mit festen Elektrolyten beschreiben.

2.4.1. Coulometer und Zeitschalter

Die galvanische Kette



kann als Coulometer oder Zeitschalter verwendet werden. Der Elektrolyt RbAg_4I_5 ist auch bei Raumtemperatur noch ein guter Ag^+ -Ionenleiter. Mit Hilfe eines Stromflusses durch diese Kette wird Silber an der Goldelektrode abgeschieden. Dann befindet sich der Zeitschalter im aufgeladenen Zustand. Durch einen Stromfluß in der entgegengesetzten Richtung kann Silber wieder zur ursprünglichen Silberelektrode zurücktransportiert werden. Bei diesem „stripping“-Vorgang wird die an der Zelle anliegende Spannung im wesentlichen durch Ohmsche Verluste im Festelektrolyten bestimmt. Diese Verluste hängen von der gewählten Stromstärke ab und liegen in der Größenordnung mV. Wenn alles Silber von der Goldelektrode entfernt ist, zeigt die Zelle einen plötzlichen Spannungsanstieg, der als Signal verwendet werden kann. Solche elektrochemischen Zeitschalter eignen sich für Zeiten im Bereich Sekunden bis Monate. Die $\text{Ag}|\text{RbAg}_4\text{I}_5|\text{Au}$ -Zelle kann auch als Coulometer verwendet werden, indem man die bei der Aufladung geflossene Strommenge über den Entladevorgang bestimmt (Einzelheiten siehe [78, 79]).

2.4.2. Analog-Memories

Takahashi und Yamamoto^[80] haben die in Abbildung 9 gezeigte Anordnung für ein Analog-Memory vorgeschlagen. Die Anordnung ist symmetrisch; außen befinden sich zwei Silberelektroden, in der Mitte, jeweils durch den festen Elektrolyten RbAg_4I_5 von den Silberelektroden getrennt, eine Mittelelektrode aus Silberselenid, das eine kleine Menge Silberphosphat gelöst enthält. Diese feste Verbindung zeigt bei Raumtemperatur eine bemerkenswert hohe Ionenleitung neben einer hohen

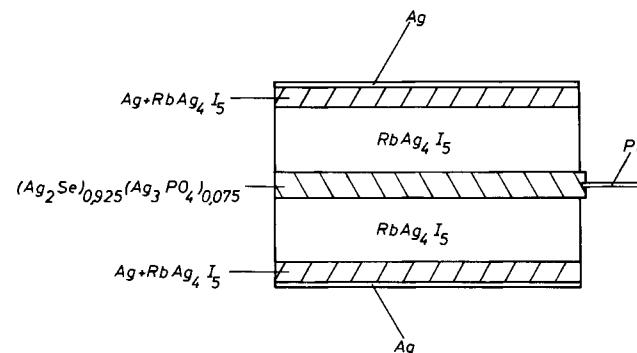


Abb. 9. Analog-Memory (schematisch).

Elektronenleitung. Der Stromfluß über die eine Hälfte der Anordnung kann dieser gemischtleitenden Verbindung Silber entziehen. Hierdurch verringert sich das chemische Potential

des Silbers in dieser Verbindung, und es entsteht eine EMK zwischen der Mittelelektrode und den beiden Silberelektroden. Um Polarisationseffekte zu vermeiden, wird die EMK gegen die Silberelektrode gemessen, die nicht von Strom durchflossen wird. Die EMK ändert sich kontinuierlich mit der Menge der geflossenen Ladung. Hierdurch kann naturgemäß mehr Information gespeichert werden als bei den zuvor beschriebenen Coulometern oder Zeitschaltern. Auch ist die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit in einer solchen Anordnung wesentlich größer.

2.4.3. Kondensatoren mit Festelektrolyten

Mit RbAg_4I_5 als Elektrolyt, einer Silberelektrode und einer Elektrode aus Graphit und RbAg_4I_5 können Kondensatoren gebaut werden, die Kapazitäten von der Größenordnung 10 Faraday/cm³ aufweisen. Diese Kapazitäten sind tausendmal größer als bei herkömmlichen Kondensatoren, denn hier wird die Kapazität der elektrochemischen Doppelschicht an der Grenzfläche Graphit/Elektrolyt direkt ausgenutzt. Diese Grenzfläche kann durch intensives Mischen der beteiligten Substanzen sehr groß gemacht werden. Allerdings ist die Spannung einer einzelnen Zelle auf 0.6 V begrenzt, weil sich der Elektrolyt bei höheren Spannungen zu zersetzen beginnt. Die Anwendungsmöglichkeiten derartiger Kondensatoren sind ähnlich wie bei den zuvor beschriebenen Elementen, darüber hinaus werden diese Kondensatoren wegen der sehr hohen Kapazitäten als Energiespeicher diskutiert.

3. Wissenschaftliche Anwendungen fester Ionenleiter

Feste Elektrolyte können sowohl für thermodynamische als auch für kinetische Untersuchungen angewendet werden. Das wird im folgenden – wiederum an ausgewählten Beispielen – gezeigt.

3.1. Thermodynamische Anwendungen

Die EMK von galvanischen Ketten mit festen Elektrolyten ermöglicht, wie bereits diskutiert, Aussagen über Gibbs-Energien, chemische Potentiale, Partialdrücke oder thermodynamische Aktivitäten. Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der

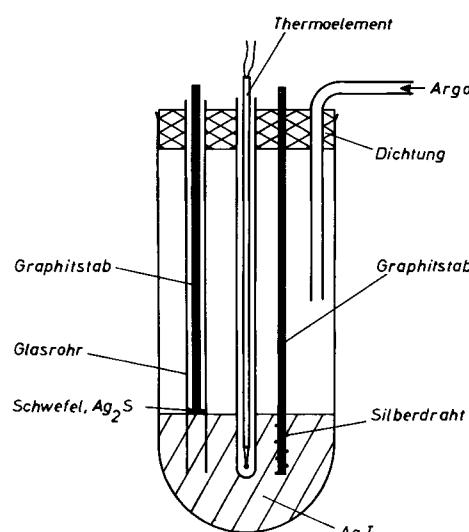


Abb. 10. Galvanische Kette C, $\text{Ag}(\text{fest})|\text{AgI}(\text{fest})|\text{Ag}_2\text{S}(\text{fest}), \text{S}(\text{fl.}), \text{C}$.

EMK erhält man weiterhin Aussagen über Enthalpien und Entropien der Zellreaktionen. Beispielhaft betrachten wir die in Abbildung 10 dargestellte galvanische Kette, mit der *Kiukkula* und *Wagner*^[8,11] den ΔG^0 -Wert für die Bildung von Ag_2S bestimmten. Bei diesen Untersuchungen wird AgI zunächst als Schmelze in die Versuchsanordnung eingebracht; nach dem Erstarren dient es als fester Elektrolyt mit praktisch reiner Ag^+ -Ionenleitung. Die eine Elektrode besteht aus Silberdraht mit einer Graphitableitung und die andere Elektrode aus einer Mischung von Ag_2S und Schwefel, ebenfalls mit einer Graphitableitung. Beim Durchgang von 2 Faraday durch die Kette von der Silberelektrode zur $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Schwefelelektrode}$ findet in der Zelle folgende Reaktion statt:



Da alle Reaktionspartner im Standardzustand vorliegen, ergibt die EMK der Zelle sofort den Standardwert der Gibbs-Energie $\Delta G^0(\text{Ag}_2\text{S})$ für die Bildung von Ag_2S aus Silber und Schwefel:



In den vergangenen Jahren sind eine große Zahl von weiteren thermodynamischen Untersuchungen mit festen Ionenleitern durchgeführt worden. Hierfür sei auf die Spezialliteratur^[1, 11, 82] verwiesen.

3.2. Kinetische Untersuchungen mit festen Ionenleitern

Bei kinetischen Studien kommt zur Messung von EMK-Werten die Messung eines elektrischen Stromes in einer geeigneten aufgebauten galvanischen Kette. Wie hierbei kinetische Vorgänge untersucht werden können, soll im folgenden an vier ausgewählten Beispielen diskutiert werden.

3.2.1. Elektrochemische Messung der Sauerstoffdiffusion in Metallen

Bei der ersten kinetischen Untersuchung^[8,3] mit Zirconiumdioxid als Festelektrolyt wurde der Diffusionskoeffizient D_0 von Sauerstoff in festen Metallen gemessen. Abbildung 11 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. Ein Silberzyylinder war auf eine Zirconiumdioxidtablette aufgeschmolzen und auf der Mantelfläche von einem Al_2O_3 -Rohr umgeben, um die radiale Diffusion von Sauerstoff aus dem Silber zu verhindern.

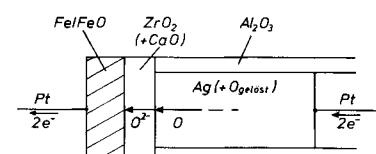


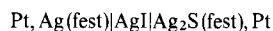
Abb. 11. Anordnung zur elektrochemischen Messung der Sauerstoffdiffusion in festem Silber (schematisch).

Das Silber war vor dem Versuch mit Sauerstoff gesättigt worden und bildete die eine Elektrode der galvanischen Kette. Die Gegenelektrode bestand aus einer Mischung von Eisen und Eisenoxid. Bei Stromfluß bewegen sich Sauerstoffionen in Pfeilrichtung durch das Zirconiumdioxid zur Fe/FeO-Elektrode, wo sie durch Reaktion mit dem Eisen verbraucht werden. Dieser Verbrauch wird durch den Sauerstoff aus dem Sil-

ber ausgeglichen, der an die Phasengrenze Silber/Zirconiumdioxid diffundiert. Der Diffusionsstrom wird also in einen elektrischen Strom umgewandelt und auf diese Weise der Messung zugänglich. Die Auswertung hängt von den gewählten Rand- und Anfangsbedingungen ab. Inzwischen sind weitere Diffusionsmessungen durchgeführt worden, nicht nur an Metallen, sondern auch an Verbindungen^[84-86].

3.2.2. Elektrochemische Untersuchungen über den Durchtritt von Silber durch die Phasengrenze festes Silber/festes Silbersulfid

Als Grundelement der in Abbildung 12 dargestellten Versuchsanordnung diente die Festkörerkette



mit AgI als praktisch reinem Ag^+ -Ionenleiter. Der Unterschied zur Versuchsanordnung in Abbildung 10 besteht darin, daß das Ag_2S sich hier nicht im Gleichgewicht mit Schwefel befindet.

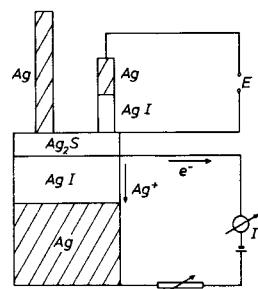


Abb. 12. Meßanordnung zur elektrochemischen Untersuchung des Durchtritts von Silber durch die Phasengrenze $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$.

det. Dadurch kann die Stöchiometrie des Ag_2S – wenn auch nur in geringen Grenzen – und damit das chemische Potential des Silbers im Ag_2S variiert werden. Diese Kette hat zwei für die mitgeteilten Untersuchungen sehr wesentliche Eigenschaften: Erstens ist ein Stromfluß durch die Kette, deren rechte Seite mit dem positiven Pol einer äußeren Stromquelle verbunden ist, ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der dem Ag_2S Silber entzogen wird, indem die Silberionen durch das AgI und die Elektronen durch das Platin wandern. Zweitens hängt E, die EMK der Kette, mit dem chemischen Potential μ_{Ag} des Silbers im Ag_2S zusammen. Im stromlosen Zustand gilt

$$\mu_{\text{Ag}}^0 - \mu_{\text{Ag}} = EF \quad (10)$$

Hierbei bedeuten μ_{Ag}^0 das chemische Potential des reinen Silbers und F die Faraday-Konstante.

Von beiden Möglichkeiten dieser galvanischen Kette wird in der in Abbildung 12 dargestellten Versuchsanordnung Gebrauch gemacht. Sie wurde im Temperaturbereich von 200 bis 400°C benutzt^[87, 88].

Eine Ag_2S -Tablette von einigen Zehntelmillimetern Stärke steht auf einem AgI-Zylinder und dieser auf einem solchen aus Silber. Ag₂S und Ag sind mit Platinzuleitungen verbunden, so daß ein Stromkreis entsteht. Der Strom in diesem Kreis kann durch einen Vorschaltwiderstand eingestellt und durch ein Amperemeter gemessen werden. Bei Stromfluß wird dem Ag_2S Silber entzogen, und das chemische Potential des Silbers

im Ag_2S würde immer weiter sinken und schließlich Schwefel (als Dampf) aus dem Ag_2S freigesetzt werden, wenn nicht auf der anderen Seite wieder Silber zugeführt würde, und zwar durch den auf der Ag_2S -Tablette stehenden Silberstab. Im stationären Zustand geht gleich viel Silber vom Silberstab in das Ag_2S wie durch das AgI bzw. Platin in Form von Silberionen bzw. Elektronen abgeführt wird. Den stationären Zustand erkennt man daran, daß sich das chemische Potential des Silbers im Ag_2S nicht mehr ändert. Das ist mit der eingezeichneten Ag/AgI-Sonde zu messen. Durch diese Sonde entsteht nämlich wieder eine galvanische Kette der Form Pt, Ag(fest)|AgI|Ag₂S(fest), Pt, deren EMK (E) nach Gl. (10) ein Maß für die Differenz des chemischen Potentials des Silbers im reinen Silber und im Silbersulfid ist. Strom- und Potentialmessung sind auf diese Weise getrennt, und die Potentialmessung kann nicht durch eventuelle Polarisationserscheinungen verfälscht werden. Die Sonde entspricht somit einer Luggin-Kapillare, wie sie in der Elektrochemie flüssiger Phasen seit langem in Gebrauch ist. Durch zusätzliche geeignete Sonden ist es möglich, auch Differenzen des elektrochemischen Potentials zu messen und außerdem Silberionen und Elektronen getrennt durch die Phasengrenze fließen zu lassen^[89]. Die Ergebnisse waren bedeutsam für das Verständnis der Reaktion zwischen Silber und Schwefel^[88].

3.2.3. Elektrochemische Untersuchung der Deckschichtbildung auf Metallen; Beispiel: Die Bildung von Nickelsulfid auf Nickel bei höheren Temperaturen

Die Bildung von Nickelsulfid auf Nickel wurde mit der in Abbildung 13 gezeigten Versuchsanordnung untersucht^[90]. Als Festelektrolyt wurde Silberiodid benutzt, das bei den Versuchsbedingungen ein reiner Ag^+ -Ionenleiter ist. Der negative Pol einer Stromquelle war mit der linken Seite der Anordnung

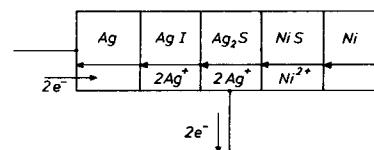


Abb. 13. Galvanische Kette zur elektrochemischen Untersuchung der NiS-Bildung auf Nickel.

und der positive Pol mit der rechten Seite verbunden. Die galvanische Kette selbst bestand aus aufeinander gedrückten Tablettchen in einem mit Stickstoff gespülten Glasrohrrohr. Ein elektrischer Strom, der durch die Zelle fließt, ist zunächst – wie beim vorangegangenen Beispiel – ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der Silber vom Silbersulfid entfernt wird, da Silberionen durch das AgI und Elektronen durch den äußeren Stromkreis wandern. In diesem Fall entspricht aber die Geschwindigkeit des Silberverlustes aus Silbersulfid der Geschwindigkeit der Bildung von Nickelsulfid auf Nickel, da Nickel bei dieser Reaktion das Silber im Ag_2S verdrängt. Die Experimente wurden galvanostatisch und potentiostatisch ausgeführt. Die wichtigen Größen waren wieder a) der Strom, der ein Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion ist, in diesem Fall der Bildung von Nickelsulfid, und b) die EMK der Kette, die zunächst ein Maß für das chemische Potential des Silbers in Silbersulfid ist, aber unter Berücksichtigung der Gibbs-Duhem-Beziehung auch ein Maß für das chemische Potential des Schwefels in dieser Verbindung ist und damit,

wegen der hohen Beweglichkeit des Silbers im Ag_2S , auch für das chemische Potential des Schwefels an der Phasengrenze $\text{Ag}_2\text{S}/\text{NiS}$. Auf diese Weise konnte die parabolische Anlaufkonstante k für die Bildung von NiS auf Nickel bei 400°C als Funktion des chemischen Potentials des Schwefels an der Außenseite von NiS gemessen werden. Die Ergebnisse ermöglichen Aussagen über die Fehlordnung im NiS .

3.2.4. Elektrochemische Untersuchung von Verdampfungs-vorgängen

Als Beispiel wird im folgenden die Verdampfung von Schwefelmolekülen von einer Ag_2S -Oberfläche ins Vakuum zwischen 200 und 400°C betrachtet^[91].

Die in Abbildung 14 dargestellte Versuchsanordnung enthält zwei Ketten des in Abschnitt 3.2.2 besprochenen Typs. Durch eine Kette fließt ein elektrischer Strom. Im stationären Zustand sind die Menge des Schwefels, der von der Silbersulfidoberfläche verdampft, und die Menge des Silbers, das dem

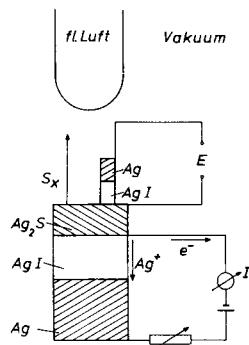


Abb. 14. Anordnung zur elektrochemischen Untersuchung der Schwefelverdampfung von einer Ag_2S -Oberfläche ins Vakuum (schematisch).

Silbersulfid in Form von Ionen und Elektronen entzogen wird, äquivalent. Der stationäre Zustand ist wieder daran zu erkennen, daß sich das chemische Potential von Silber in Silbersulfid nicht mehr ändert und damit E , die EMK der zweiten galvanischen Kette, zeitlich konstant bleibt. Diese EMK ist, wie in Abschnitt 3.2.3 schon diskutiert wurde, ein Maß für das chemische Potential des Silbers und zugleich für das des Schwefels in Silbersulfid. Auf diese Weise kann die Verdampfungs geschwindigkeit des Schwefels als Funktion des chemischen Potentials des Schwefels in Silbersulfid gemessen werden. Der verdampfende Schwefel wird in der Versuchsanordnung, die sich im Vakuum befindet, an einem mit flüssiger Luft gekühlten Kühlfinger niedergeschlagen. Neuere Untersuchungen^[92] haben ergeben, daß der Verdampfungskoeffizient für die Verdampfung von S_2 -Molekülen von einer Schwefeloberfläche 0.5 beträgt.

Herrn Dr. Holzapfel und Herrn Dr. Contreras danke ich für ihre Hilfe bei der Fertigstellung dieser Arbeit, insbesondere bei der Zusammenstellung der Literatur.

Eingegangen am 3. Dezember 1976 [A 194]

- [1] H. Rickert: Einführung in die Elektrochemie fester Stoffe. Springer, Berlin 1973.
- [2] W. van Gool: Fast Ion Transport in Solids – Solid State Batteries and Devices. North-Holland, Amsterdam 1973.
- [3] M. Kleitz, J. Dupuy: Electrode Processes in Solid State Ionics. Reidel, Dordrecht 1976.

- [4] J. Hladik: Physics of Electrolytes. Academic Press, New York 1972.
- [5] C. B. Alcock: EMF-Measurements in High Temperature Systems. Inst. Mining Metallurgy, London 1968.
- [6] R. A. Rapp, D. A. Shores in R. A. Rapp: Techniques in Metals Research. Interscience, New York 1970, Bd. 2, S. 123.
- [7] W. van Gool, Annu. Rev. Mater. Sci. 1974, 311.
- [8] D. O. Raleigh, Prog. Solid State Chem. 3, 83 (1967).
- [9] W. L. Worrell, Am. Ceram. Soc. Bull. 53, 425 (1974).
- [10] L. Heyne, Electrochim. Acta 15, 1251 (1970).
- [11] B. C. H. Steele, J. Solid State Chem. 10, 117 (1972).
- [12] B. B. Owens, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 8, 1 (1971).
- [13] W. A. Fischer, D. Jahnke: Metallurgische Elektrochemie. Springer, Berlin 1975.
- [14] A. Joffé, Ann. Phys. (Leipzig) 72, 461 (1923).
- [15] J. Frenkel, Z. Phys. 35, 652 (1926).
- [16] C. Wagner, W. Schottky, Z. Phys. Chem. B 11, 163 (1930).
- [17] W. Schottky: Halbleiterprobleme. Vieweg, Braunschweig 1958, Bd. 4, S. 235.
- [18] F. A. Kröger, H. J. Vink, Solid State Phys. 3, 307 (1956).
- [19] F. A. Kröger, F. H. Stieljes, H. J. Vink, Philips Res. Rep. 14, 557 (1959).
- [20] F. A. Kröger: The Chemistry of Imperfect Crystals. North-Holland, Amsterdam 1964, S. 207ff.
- [21] L. W. Strock, Z. Phys. Chem. B 25, 441 (1934).
- [22] L. W. Strock, Z. Phys. Chem. B 31, 132 (1935).
- [23] H. Rickert, Z. Phys. Chem. NF 24, 418 (1960).
- [24] W. Jost, K. Funke, Z. Naturforsch. A 25, 983 (1970).
- [25] K. Funke, A. Jost, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 436 (1971).
- [26] K. Funke, R. Hackenberg, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 885 (1972).
- [27] K. Funke, J. Katus, R. Lechner, Solid State Commun. 14, 1021 (1974).
- [28] M. O'Keefe, B. G. Hyde, Philos. Mag. 33, 219 (1976).
- [29] R. E. W. Casselton, Phys. Status Solidi A 2, 571 (1970).
- [30] M. F. Lasker, R. A. Rapp, Z. Phys. Chem. NF 49, 198 (1966).
- [31] R. W. Ure, J. Chem. Phys. 26, 1363 (1957).
- [32] L. E. Nagel, M. O'Keefe, zitiert in [16], S. 165.
- [33] C. Tubandt, H. Reinhold, G. Liebold, Z. Anorg. Allg. Chem. 242, 79 (1939).
- [34] D. C. Ginnings, T. E. Phipps, J. Am. Chem. Soc. 52, 1340 (1930).
- [35] E. Zintl, U. Croatto, Z. Anorg. Allg. Chem. 242, 79 (1939).
- [36] R. Taylor, H. Schmalzried, J. Phys. Chem. 68, 2444 (1964).
- [37] R. Tubandt: Handbuch der Experimentalphysik. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1932, Bd. 12, S. 383.
- [38] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Electrochem. Soc. 104, 509 (1957).
- [39] E. Bartsis, A. Taylor, J. Chem. Phys. 45, 1154 (1966).
- [40] W. Jost, H. Schweitzer, Z. Phys. Chem. B 20, 118 (1933).
- [41] H. W. Schamp, E. Katz, Phys. Rev. 94, 828 (1954).
- [42] M. S. Whittingham, R. A. Huggins, J. Chem. Phys. 54, 414 (1971).
- [43] J. B. Goodenough, H. Y. P. Hong, J. A. Kafalas, Mater. Res. Bull. 11, 203 (1976).
- [44] C. Tubandt, E. Lorenz, Z. Phys. Chem. 87, 513 (1914).
- [45] K. H. Lieser, Z. Phys. Chem. NF 9, 302 (1956).
- [46] J. Ebert, J. Teltow, Ann. Phys. 15, 268 (1955).
- [47] J. Teltow, Ann. Phys. 5, 63 (1949).
- [48] B. Reuter, K. Hardel, Z. Anorg. Allg. Chem. 340, 158 (1965).
- [49] B. Reuter, K. Hardel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 82 (1966).
- [50] B. Reuter, K. Hardel, Naturwissenschaften 48, 161 (1961).
- [51] T. Takahashi, O. Yamamoto, Electrochim. Acta 11, 779 (1966).
- [52] B. B. Owens, G. R. Argue, Science 157, 308 (1967).
- [53] J. N. Bradley, P. D. Greene, Trans. Faraday Soc. 62, 2069 (1966).
- [54] J. N. Bradley, P. D. Greene, Trans. Faraday Soc. 63, 424 (1967).
- [55] J. B. Wagner, C. Wagner, J. Chem. Phys. 26, 1597 (1957).
- [56] C. Tubandt, R. Rindtorff, W. Jost, Z. Anorg. Allg. Chem. 165, 195 (1927).
- [57] T. Takahashi, O. Yamamoto, S. Ikeda, J. Electrochem. Soc. 120, 1431 (1973).
- [58] F. Bonino, M. Lazzari, J. Power Sources 1, 103 (1976/77).
- [59] M. S. Whittingham, R. A. Huggins, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 364, 139 (1972).
- [60] C. C. Liang, J. Electrochem. Soc. 120, 1289 (1973).
- [61] R. D. Shannon, B. E. Taylor, A. D. English, T. Berzins, International Symposium on Solid Ionic and Ionic-Electronic Conductors, Rom 1976.
- [62] A. Potier, D. Rousselet, J. Chim. Phys. 70, 873 (1973).
- [63] T. Takahashi, S. Tanase, O. Yamamoto, S. Yamauchi, J. Solid State Chem. 17, 353 (1976).
- [64] C. Drottschmann, Batterien 19, 761 (1965).
- [65] H. L. Tuller, A. S. Nowick, J. Electrochem. Soc. 122, 255 (1975).
- [66] T. Kudo, H. Obayashi, J. Electrochem. Soc. 122, 142 (1975).
- [67] K. Pentanides, B. Marincek, G. Heimke, Chem.-Anlagen + Verfahren 1973, 167.
- [68] G. Heimke, B. Chiari, E. Gugel, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 52, 321 (1975).
- [69] H. Dueker, K.-H. Friese, W.-D. Haecker, S. A. E. Trans., Automotive Engineering Congress and Exposition, Detroit 1975.
- [70] H. Dietz, W. Haecker, H. Jahnke, Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 10, im Druck.

- [71] H. Binder, A. Köhling, H. Krupp, K. Richter, G. Sandstede, *Electrochim. Acta* 8, 781 (1963).
- [72] W. Fischer, H. Kleinschmager, F. J. Rohr, R. Steiner, H. H. Eysel, *Chem.-Ing.-Tech.* 43, 1227 (1971).
- [73] W. Fischer, H. Kleinschmager, F. J. Rohr, R. Steiner, H. H. Eysel, *Chem.-Ing.-Tech.* 44, 726 (1972).
- [74] W. Baukal, W. Kuhn, *J. Power Sources* 1, 91 (1976/77).
- [75] L. Miles, I. Wynne Jones, *Proc. Br. Ceram. Soc.* 19, 193 (1971).
- [76] H. Kleinschmager, W. Haar, G. Weddingen, W. Fischer in D. H. Collins: *Power Sources*, Academic Press, New York 1976, Bd. 6.
- [77] S. Gratch, J. V. Petrocelli, R. P. Tischer, R. W. Minck, T. J. Whalen, Proc. 7th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, San Diego, Calif., Sept. 1972, Am. Chem. Soc., Washington, D.C. 1972, S. 38.
- [78] M. Woinov in M. Kleitz, J. Dupuy: *Electrode Processes in Solid State Ionics*. Reidel, Dordrecht 1976, S. 431.
- [79] J. H. Kennedy in: *Physics of Electrolytes*. Academic Press, New York 1972, Bd. 2, S. 931.
- [80] T. Takahashi, O. Yamamoto, *J. Appl. Electrochem.* 3, 129 (1973).
- [81] K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* 104, 379 (1957).
- [82] B. C. H. Steele in C. B. Alcock: *EMF-Measurements in High Temperature Systems*. Inst. Mining Metallurgy, London 1968.
- [83] H. Rickert, R. Steiner, *Z. Phys. Chem. NF* 49, 127 (1966).
- [84] H. Rickert, W. Wepner, *Z. Naturforsch. A* 29, 1849 (1974).
- [85] B. Hartmann, H. Rickert, W. Schandler, *Electrochim. Acta* 21, 319 (1976).
- [86] H. Rickert, H. Wagner, R. Steiner, *Chem.-Ing.-Tech.* 38, 618 (1966).
- [87] H. Rickert, C. D. O'Briain, *Z. Phys. Chem. NF* 31, 71 (1962).
- [88] H. Rickert, C. Wagner, *Z. Phys. Chem. NF* 31, 32 (1962).
- [89] M. H. Hebb, *J. Chem. Phys.* 20, 185 (1952).
- [90] S. Mrowec, H. Rickert, *Z. Phys. Chem. NF* 36, 329 (1963).
- [91] H. Rickert, *Z. Electrochem.* 65, 463 (1961).
- [92] H. Rickert, K.-H. Tostmann, *Werkst. Korros.* 21, 965 (1970).

ZUSCHRIFTEN

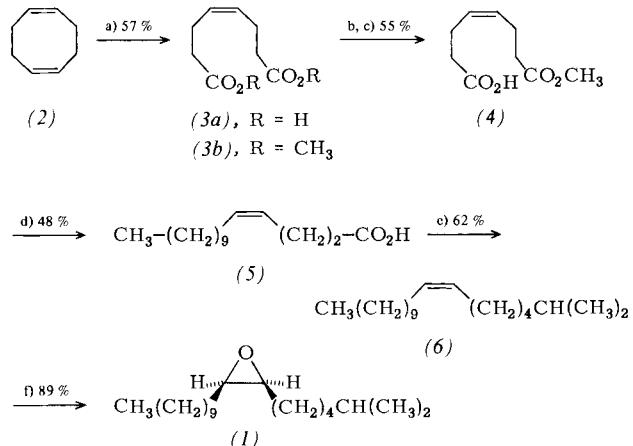
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vor dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Synthese von Disparlure durch Kolbe-Elektrolyse^[1]

Von Helmut Klünenberg und Hans J. Schäfer^[*]

Disparlure [(Z)-7,8-Epoxy-2-methyloctadecan] (1), der Sexuallockstoff des Waldschädlings *Lymantria dispar* (Schwammspinner, gypsy moth)^[2] wurde stereoselektiv mit unterschiedlich hohem (E)-Anteil auf verschiedenen Wegen synthetisiert^[2a, 3]. Da die Lockwirkung synthetischer Pheromone durch die „Verunreinigung“ mit geometrischen Isomeren stark herabgesetzt werden kann^[4], strebten wir die Synthese von konfigurativ reinem (1) an. Sie gelang durch doppelte Kolbe-Elektrolyse ausgehend von (Z,Z)-1,5-Cyclooctadien (2) (vgl. Schema 1).

Ozonolyse von (2)^[5] und oxidative Aufarbeitung mit Jones-Reagens^[6] liefert (3a), das mit Methanol/Schwefelsäure(kat.)



Schema 1. a) O_3 ; Jones-Reagens; b) MeOH, H^+ ; c) $\text{MeOH}, \text{KOH}, \text{H}^+$; d) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$, Pt-Anode, MeOH ; e) $\text{MeOH}, \text{KOH}, \text{H}^+$; f) $m\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{CO}_3\text{H}$.

zu (3b) verestert und dieses mit methanolischem Kaliumhydroxid partiell zu (4) verseift wird. (3b) läßt sich von (4) durch Digerieren des (4)-Kaliumsalzes mit Pentan abtrennen, (4) von (3a) durch Lösen in Tetrachlormethan. (4) und Pelargonsäure im Verhältnis 1:10 werden zu 1% neutralisiert und bei 240 mA/cm^2 coelektrolysiert. Das symmetrische (4)-Dimer entsteht dabei nicht; das Kolbe-Dimer der Pelargonsäure wird mit Petrolether aus dem (5)-Kaliumsalz extrahiert. (5) ergibt unter den gleichen Bedingungen wie (4) – jedoch mit 4-Methylvaleriansäure als Coreaktant – (6), das sich destillativ von den symmetrischen Dimeren trennen läßt. (6) wird zu (1) epoxidiert, dessen Strukturdaten völlig mit den beschriebenen^[2, 3] übereinstimmen.

Der Monoester (4) eignet sich als Edukt für die Synthese weiterer Z-konfigurierter Pheromone.

Eingegangen am 1. September 1977 [Z 833]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1): 29804-22-6 / (2): 1552-12-1 / (3a): 38561-68-1 /
(3b): 54432-94-9 / (4): 64252-89-7 / (5): 64252-91-1 /
(5)-Kaliumsalz: 64252-86-4 / (6): 35354-39-3 / Pelargonsäure: 112-05-0 /
4-Methylvaleriansäure: 646-07-1.

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. H. Klünenberg
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster