

- [36] E. Fitzer, W. Hüttner, D. Wolter, Abstracts 13. Bienn. Conf. of Carbon, Irvine 1977, S. 180.
- [37] Hindu 16, 15. Sept. 1979.
- [38] R. Neugeber, L. Claes, G. Helbing, D. Wolter, 11. Int. Biomat. Symp. 5. Annual Meet. Soc. Biomat., Clemson S.C. (USA) 1979, Vol. 3, S. 135.
- [39] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, Proc. 2nd Int. Conf. on Carbon and Graphite, London 1966, S. 369; M. Voll, H. P. Boehm, Carbon 9, 473, 741 (1971).
- [40] E. Fitzer, K.-H. Geigl, L. M. Manocha, Proc. Fifth London Int. Carbon and Graphite Conf. 1978, Vol. I, S. 405.
- [41] R. Weiß, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1978.
- [42] G. C. Deutsch, 23. Nat. SAMPE Symp. and Exhib., Anaheim (Calif.) 1978, S. 34.
- [43] News Release, Ford Motor Company, Oktober 1977.
- [44] E. Fitzer, W. Hüttner, L. M. Manocha, D. Wolter, Proc. Fifth London Int. Carbon and Graphite Conf. 1978, Vol. I, S. 454.
- [45] E. Fitzer, Post Symp. of Int. Symp. of Densification Sintering of Oxides, Tokyo 1978.
- [46] J. Jortner, Abstracts 13. Bienn. Conf. of Carbon, Irvine 1977, S. 443.
- [47] H. Brückmann, Dissertation, Universität Karlsruhe 1979.
- [48] A. Shindo, Y. Nakanishi, J. Soma in J. Preston: High Temperature Resistant Fibres From Organic Polymers. Interscience, New York 1969, S. 271.
- [49] DBP 2021328 (1970), Azko N. V.
- [50] DBP 2315144 (1973), Union Carbide.
- [51] K. Kawamura, G. M. Jenkins, J. Mater. Sci. 5, 262 (1970).
- [52] E. Fitzer, E. Fritz, M. Heym, W. Hüttner, Kernforschungsanlage Jülich, JRW, I-B-16/78 (1978).
- [53] J. Simitzis, Dissertation, Universität Karlsruhe 1975.
- [54] R. Moreton, W. Watt, Carbon 12, 543 (1974).

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 Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche 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.

Amorphe Silbersilicate, Speicherelemente mit niedriger Schaltfeldstärke^[**]

Von Martin Jansen und Hans Herbert Käs^[*]

Die bisher strukturell erforschten Silbersilicate $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{I})^{[1a]}$, $\text{Ag}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{II})^{[1b]}$ und $\text{Ag}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13}^{[1c]}$ weisen wie viele andere silberreiche Oxide charakteristische Silberteilstrukturen auf^[2]. Trotz der gewöhnlich als geschlossen angesehenen Valenzschale von Ag^{1+} sind offenbar anziehende Wechselwirkungen zwischen solchen Teilchen vorhanden, die zu teilweise kürzeren $\text{Ag} \cdots \text{Ag}$ -Abständen als im metallischen Silber führen; die Ag -Anordnungen entsprechen in der Regel Ausschnitten aus der kubisch-flächenzentrierten Struktur des elementaren Silbers. Um zu prüfen, ob mit diesen besonderen Strukturmerkmalen auch besondere physikalische Eigenschaften verbunden sind, haben wir das elektrische Verhalten von – zunächst amorphen (glasartigen) – Silber(t)-silicaten untersucht.

[*] Priv.-Doz. Dr. M. Jansen
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen
Prof. Dr. H. H. Käs
FB Elektrotechnik der Fachhochschule
Schöfferstraße 3, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Silber(t)-silicatgläser zeigen nach einem Formierungsprozeß bistabiles Schaltverhalten und eignen sich deshalb zur digitalen Informationsspeicherung. Neben den bekannten Vorteilen amorpher Speichersysteme zeichnen sich Silbersilicat-Speicherelemente durch eine sehr niedrige äußere Schaltfeldstärke in der Größenordnung 10 V/mm aus. Diese Eigenschaft macht sie für eine Anwendung in der Praxis besonders interessant.

Das Schaltverhalten wird durch einen Formierungsprozeß erzeugt. Dabei wirkt auf die Probe ein Wechselstromstoß ($f=50$ Hz), dessen Amplitude mit dem Formierungswiderstand R_F und dessen Dauer t_F mit einem elektronischen Zeitschalter eingestellt wird^[3]. Zur Erläuterung des Schaltverhaltens sei in Abbildung 1 eine typische Strom-Spannungskennlinie wiedergegeben. Nach dem Formieren ist der Werkstoff hochohmig. Bei Erhöhung der Spannung beobachtet man zunächst Ohmsches und anschließend VDR-Verhalten, bis am Kennlinienpunkt A ein Sprung in den niederohmigen

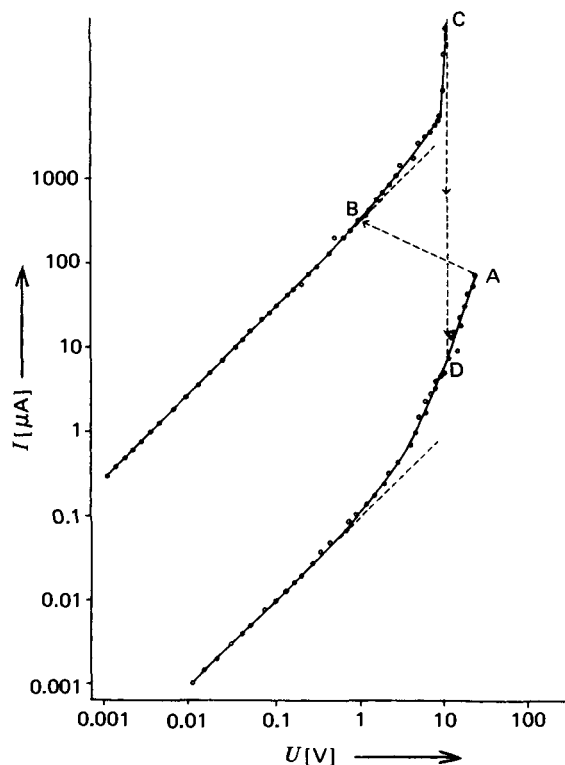


Abb. 1. Strom-Spannungskennlinie eines formierten Silbersilicat-Speicherelementes (Probendicke: 0,4 mm, $\text{Ag}/\text{Si}=4$, $R_F=1$ M Ω , $t_F=0,5$ s).

(„ON“) Kennlinienteil (Punkt B) auftritt. Erniedrigt man jetzt die Spannung, so bleibt der Werkstoff niederohmig. Das reversible Rückschalten zum Kennlinienpunkt D des hochohmigen („OFF“) Zustandes erfolgt, sobald der Punkt C im niederohmigen Kennlinienteil erreicht wird.

Zur Untersuchung des Schaltverhaltens wurden die Proben mit Einzelrechtecksimpulsen der Dauer t_s und der Amplitude U_s bei einem Schutzwiderstand R_s in Reihe geschaltet und Strom sowie Spannung speicheroszillographisch erfaßt. Die Schalteigenschaften hängen ab von der Zusammensetzung der Gläser (Ag/Si-Verhältnis), den Formierungsbedingungen (R_F , t_F) und den Schaltparametern (t_s , U_s , R_s). Als am besten schaltbar erwiesen sich mit $R_F=1\text{ M}\Omega$ und $t_F=0.5\text{ s}$ formierte Proben der Zusammensetzung Ag/Si=4.

Der Mechanismus des Schaltvorganges ist noch nicht im einzelnen geklärt. Vermutlich sind „Silbercluster“ von Bedeutung, wie sie in den kristallisierten Silber(I)-silicaten mit Röntgenbeugungsmethoden nachgewiesen worden sind^[1a,2] und mit hoher Wahrscheinlichkeit auch in den untersuchten Gläsern vorliegen. Solche silberreiche Zonen neben silberarmen Bereichen wurden auch bei der Deutung des vergleichbaren Schaltverhaltens von Silbermetaphosphatgläsern^[4] diskutiert. Da der jeweils eingestellte Speicherzustand ohne Haltestrom bestehen bleibt, müssen während des Schaltvorganges Strukturänderungen stattfinden. Besonders aufschlußreich erscheint daher ein Vergleich der Strukturen des Werkstoffs in den beiden Schaltzuständen (ON/OFF); entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Experimentelles

Zur Herstellung der Gläser wurden intensiv vermahlene (Achatkugelmühle) Gemenge von Ag_2O (p.a., Merck) und SiO_2 (T-Quarz, Riedel-deHaen) in Korundfingertiegeln unter einem Sauerstoffdruck $\geq 1800\text{ bar}$ bei 600°C geschmolzen (Ag/Si-Verhältnisse: 1, 2, 3, 4, 6 und 8). Die erkalteten Tiegel wurden mit dem glasartig erstarrten Inhalt in Scheiben von ca. 1 mm Dicke geschnitten (Diamantscheibe) und

- [1] a) M. Jansen, Acta Crystallogr. B 33, 3584 (1977); b) noch unveröffentlicht; c) M. Jansen, H.-L. Keller, Angew. Chem. 91, 500 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 464 (1979).
[2] M. Jansen, Habilitationsschrift, Universität Gießen 1978; J. Less-Common Met; im Druck.
[3] H. H. Käs, W. Platzer, J. Tille, Glastechn. Ber. 52, 25 (1979).
[4] H. H. Käs, Naturwissenschaften 64, 434 (1977); H. H. Käs, H. Herwig, Sci. Electr. 24, 124 (1978).

Drei Variationen der [2+2]-Cycloaddition von Bicyclopropylyden^[**]

Von Walter Weber, Ihsan Erden und Armin de Meijere^[*]
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Bicyclopropylyden (1), über dessen [2+2]- und [2+4]-Cycloadditionen an konjugierte Diene früher berichtet wurde^[1], ist neuerdings relativ gut zugänglich^[2] und kann als Synthone zur Darstellung von Verbindungen genutzt werden, die die Bicyclopropylgruppierung als Teil eines Dispirosystems enthalten. Wie wir jetzt fanden, reagiert (1) nicht mit elektronenreichen Olefinen, sehr glatt dagegen mit einer Reihe elektronendefizienter Doppelbindungssysteme.

So ergibt (1) mit Trichlorethylen die Trichlor-dispiroverbindung (2) (siehe Tabelle 1), und mit Acrylnitril bildet sich in 2 h bei 180°C mit mehr als 90% Ausbeute das Cyanderivat (3). Vermutlich verläuft die Addition zweistufig über ein 1,4-Diradikal oder im zweiten Falle auch ein 1,4-Zwitterion^[3], denn mit Fumarsäuredinitril entsteht analog ein Gemisch von 78% *trans*- (4) und 22% *cis*-Dispiro[2.0.2]octan-7,8-dicarbonitril (5). Dabei ist der Ringschluß der Zwischenstufe reversibel; gaschromatographisch gereinigtes (4) isome-

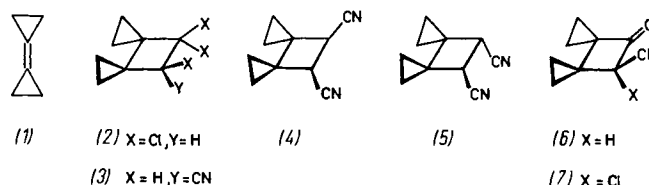


Tabelle 1. Cycloadditionen an Bicyclopropylyden und charakteristische Daten der Produkte [a].

Reaktionsbedingungen	Ausb. [%]	Produkt	(Fp $^\circ\text{C}$)	$^1\text{H-NMR}$ - (δ -Werte) und IR-Daten ($\bar{\nu}$ [cm^{-1}])
4 d, 180°C	18	(2)	(—)	0.29–1.27 (m, 8 H), 5.02 (s, 1 H); 3080, 3000 ($\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ cyclopropyl.)
2 h, 180°C	90	(3)	(32)	0.18–0.82 (m, 8 H), 3.25 (AB-Teil eines ABX, 1 H), 2.40–2.58 (dd, 2 H); 2230 ($\nu_{\text{C-N}}$)
2 h, 180°C	56	{ 78% (4) 22% (5)	(88–90)	0.15–0.89 (m, 8 H), 3.53 (s, 2 H); 2240 ($\nu_{\text{C-N}}$) 0.17–0.89 (m, 8 H), 3.40 (s, 2 H); 2240 ($\nu_{\text{C-N}}$)
17 h, 34°C , Et_2O	63	(6)	(30)	0.58 (m, 2 H), 0.73 (m, 2 H), 0.92 (m, 1 H), 1.00 (m, 1 H), 1.38 (m, 3 H); 1790 ($\nu_{\text{C=O}}$)
17.5 h, 34°C , Et_2O	59	(7)	(74)	0.79 (m, 2 H), 1.02 (m, 2 H), 1.32 (m, 2 H), 1.56 (m, 2 H); 1800 ($\nu_{\text{C=O}}$)
20 min, -78°C , dann 2 h, 25°C	65	15% (9b)	(120)	0.59 (m, 2 H), 0.73 (m, 2 H), 0.93 (m, 2 H), 1.23 (m, 2 H), 5.83 (br. s, 1 H); 3220 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1740 ($\nu_{\text{C=O}}$)
CH_2Cl_2 , Hydrolyse		85% (10b)	(87)	1.02 (m, 2 H), 1.49 (m, 2 H), 4.16 (m, 2 H), 4.56 (m, 1 H), 4.77 (m, 1 H), 6.90 (br. s, 1 H); 3210 ($\nu_{\text{N-H}}$), 1695 ($\nu_{\text{C=O}}$)
10 min, 0°C , CHCl_3	83	(12)	(228–230)	0.80 (m, 4 H), 2.25 (dd, 2 H), 3.18 (dd, 2 H, $^3J=7.8, 8.6\text{ Hz}$), 7.48 (m, 5 H); 1760 ($\nu_{\text{C=O}}$)
0.5 h, 60°C , C_6H_6	80	{ 56% (14) 22% (15) 22% (16)	{ (192) (140–145)	1.30 (m, 2 H), 1.57 (m, 2 H), 3.51 (m, 2 H), 4.81 (m, 1 H), 5.09 (m, 1 H); 2260 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1660 ($\nu_{\text{C=C}}$) 0.85 (m, 4 H), 1.20 (m, 4 H); 2260 ($\nu_{\text{C=N}}$) 0.67 (m, 2 H), 1.41 (m, 2 H), 2.39 (m, 2 H), 2.64 (m, 2 H); 2260 ($\nu_{\text{C-N}}$)
12 d, 20°C , CD_3CN	57	(17)	(92)	0.80 (m, 2 H), 1.00 (m, 2 H), 1.29 (m, 4 H); 2250 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1672 ($\nu_{\text{C=N}}$)
2 d, 100°C , $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	60	(19)	(99–102)	1.15 (m, 2 H), 1.64 (m, 2 H), 1.82 (s, 6 H), 4.40 (m, 2 H), 5.56 (m, 1 H), 5.63 (m, 1 H); 2250 ($\nu_{\text{C-N}}$), 1640 ($\nu_{\text{C=C}}$)

[a] Alle neuen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysenwerte und/oder massenspektrometrisch bestimmte Molekulargewichte.

planparallel auf 0.4 mm Dicke abgeschliffen. – Beim Formieren und Schalten liegen die so vorbereiteten Proben zwischen zwei federnden, halbkugelförmigen Elektroden aus Gold.

Eingegangen am 26. Oktober 1979 [Z 443]

[*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. W. Weber, Dr. I. Erden
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt.