

(substituierte Chinone) in einem Achatmörser, so kann man intensive, typische EPR-Pulverspektren eines Tripletzgrundzustandes beobachten, für dessen Bildung die Autoren einen mechanochemisch induzierten Elektronentransfer unter Bildung des stabilen Diradikals Zinktetraphenylporphyrin-Radikalkation/Semichinon-Radikal annehmen^[20].

Tripletzustände sind nicht nur von hohem diagnostischen Wert für quantenmechanische oder mechanistische Studien, sie sind auch für anwendungsorientierte Forschungsfelder von Bedeutung. Für die Materialwissenschaften sind Anregungszustände der Fullerene im Festkörper und kristalline Tripletz-Diradikale, wie das beschriebene Yang-Diradikal, von Interesse wegen ihres möglichen Ferromagnetismus. In der Photosyntheseforschung sind Beiträge zum Verständnis der hohen Effizienz der photosynthetisierenden Systeme zu erwarten, was unter anderem bei der Entwicklung nachwachsender Rohstoffe oder allgemeiner der Nutzung und Speicherung der Sonnenenergie von Bedeutung sein könnte.

- [1] N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, T. Fujioka, Y. Sawaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1484; N. Nakamura, K. Inoue, H. Iwamura, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 872; Übersicht: H. Iwamura, N. Koga, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 346.
- [2] K. Itoh, *Chem. Phys. Lett.* **1967**, *1*, 235; T. Takui, K. Itoh, *ibid.* **1973**, *19*, 120; I. Fujita, Y. Teki, T. Kinoshita, K. Itoh, F. Miko, Y. Sawaki, H. Iwamura, A. Izuoka, T. Sugawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4074.
- [3] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1895**, 287, 359.
- [4] P. S. Skell, R. C. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4496.
- [5] G. Herzberg, *Proc. R. Soc.* **1961**, *262A*, 291.
- [6] R. A. Bernheim, H. W. Bernard, P. S. Wang, L. S. Wood, P. S. Skell, *J.*

Chem. Phys. **1970**, *53*, 1280; E. Wasserman, W. A. Yager, V. J. Kuck, *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *7*, 409.

- [7] K. Schubert, B. Kirste, H. Kurreck, *Angew. Chem. 1983*, *95*, 149, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 150; M. Grimm, B. Kirste, H. Kurreck, *ibid.* **1986**, *98*, 1095 bzw. **1986**, *25*, 1097; B. Kirste, M. Grimm, H. Kurreck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 108, zit. Lit.
- [8] H. Bock, A. John, Z. Havlas, J. W. Bats, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 416, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 416.
- [9] O. Claesson, A. Lund, T. Gillbro, T. Ichikawa, O. Edlund, H. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 1463, zit. Lit.; vgl. auch G. Maier, H. P. Reisenauer, K. Lanz, R. Troß, D. Jürgen, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *Angew. Chem. 1993*, *105*, 119; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 74.
- [10] G. Alinson, R. J. Bushby, J.-L. Paillaud, D. Oduwole, K. Sales, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2062.
- [11] M. Saunders, R. Berger, A. Jaffe, J. M. McBride, J. O'Neill, R. Breslow, J. M. Hoffmann, Jr., C. Perchonock, E. Wasserman, R. S. Hutton, V. J. Kuck, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 3017.
- [12] G. Maier, H.-G. Hartan, T. Sayrac, *Angew. Chem. 1976*, *88*, 252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 226.
- [13] D. C. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem. 1991*, *103*, 1048; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024.
- [14] Vgl. hierzu auch T. Bally, S. Masamune, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 343; zit. Lit.; J. Wirz, A. Krebs, H. Schmalstieg, H. Anglicker, *Angew. Chem. 1981*, *93*, 192; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 192.
- [15] G. S. Hammond, P. Wyatt, C. D. DeBoer, N. J. Turro, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2532.
- [16] G. Closs, P. Gautam, D. Zhang, P. J. Krusic, S. A. Hill, E. Wasserman, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5228; M. Terazima, N. Hirota, H. Shinohara, Y. Saito, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *195*, 333; H. Levanon, V. Meiklyar, A. Michaeli, S. Michaeli, A. Regev, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6128; E. J. J. Groenen, O. G. Poluckov, M. Matsushita, J. Schmidt, J. H. van der Waals, G. Meijer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 314.
- [17] Aktuelle Beiträge beispielsweise in *Chlorophylls* (Hrsg.: H. Scheer), CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1991**, zit. Lit.
- [18] K. Hasharoni, H. Levanon, J. von Gersdorff, H. Kurreck, K. Möbius, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 2916, zit. Lit.
- [19] N. J. Turro, B. Kraeutler, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7432.
- [20] S. D. Chemerisov, O. Ya. Grinberg, D. S. Tipkin, Ya. S. Lebedev, H. Kurreck, K. Möbius, *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.

Schnelle Festkörperchemie: Reaktionen unter Einwirkung von Mikrowellen

Von Rüdiger Kniep*

Man nehme: Kupfer (Pulver), Indium (Pulver) und Schwefel (Pulver) – alle Pulver etwa 100 bis 300 mesh Partikelgröße – im molaren Verhältnis 1:1:2, erzeuge ein homogenes Gemisch, fülle dieses in eine Quarzglas-Ampulle, schmelze diese am Vakuum (ca. 10^{-3} Torr) ab, lege die Ampulle in einen gebräuchlichen Mikrowellenofen und „bestrahle“ sie mit 400 W bei 2450 MHz. Nach 5–10 Sekunden beobachtet man in der Ampulle bereits „blaue Blitze“, die auf die Bildung eines Schwefel-Plasmas zurückzuführen sind. Nach Abklingen der Lichterscheinungen, d.h. etwa weiteren 40–50 Sekunden, wird die Ampulle aus dem Mikrowellenofen herausgenommen und zur Homogenisierung des Ampullen-Inhalts geschüttelt. Der Vorgang ist insgesamt dreimal durchzuführen. Die Dauer des Experiments beträgt also wenig mehr als 180 Sekunden. *Ergebnis*: Kristallines CuInS₂ (Chalkopyrit-Struktur); Nebenprodukt: geringe Anteile amorpher Phasen. *Identifizierung/Charakterisierung*: Röntgenpulvermethoden, Rasterelektronenmikroskopie, energie-

dispersive Röntgenanalyse und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. *Bemerkenswert*: 1. die schnelle Reaktion; 2. die Tatsache, daß die Ampulle bei den zumindest lokal auftretenden Temperaturen von mehr als 1000 °C – man denke an den Dampfdruck des (noch) nicht umgesetzten Schwefels! – nicht explodiert. *Quelle des „Rezepts“*: eine Veröffentlichung von C. C. Landry und A. R. Barron^[1], die die von A. G. Whittacker und D. M. P. Mingos^[2] erstmals für binäre Chalkogenide erarbeitete Methode auf ternäre Halbleitermaterialien des Chalkopyrit-Typs übertragen haben.

Was ist nun so „aufragend“? „Mikrowelle“ in der Küche – das ist hinlänglich bekannt. „Mikrowelle“ in der „Lösungsmittel- und Molekulchemie“ – das kennt man auch (hier „koppeln“ natürlich ebenfalls die polaren Komponenten)^[3]. „Mikrowelle“ zur Darstellung von Diamant (z.B. microwave plasma chemical vapor deposition)^[4] – das sollte sich herumgesprochen haben. Mit „Mikrowelle“ können auch einige Oxide auf gut 1000 °C aufgeheizt werden^[5, 6]. Metalle („am Stück“ oder in Schichten) neigen dagegen unter Mikrowellenbestrahlung zu Plasmaentladungen und sind damit – nach herkömmlicher Meinung – eher ungeeignet, auf diesem Wege erhitzt zu werden.

[*] Prof. Dr. R. Kniep

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
Hochschulstraße 10, D-64289 Darmstadt
Telefax: Int. + 6151/16-4073

Die neue Erkenntnis^[1, 2] besteht nun darin, daß Metallpulver mit Mikrowellenfeldern (2450 MHz) sehr effizient koppeln können, so daß innerhalb weniger Sekunden Temperaturen von 1000 °C und mehr erreicht werden, ohne daß merkliche elektrische Entladungen auftreten. Das ganze ähnelt also der „Ankopplung“ von Zirconium (eingebettet in ZrO₂-Pulver) an eine Hochfrequenz-Induktionsheizung beim Schmelzen („skull melting“), einem Verfahren zur Züchtung von ZrO₂-Einkristallen^[7].

Im einzelnen verläuft die Reaktion zur Bildung von CuInS₂ aus den Elementen unter Einwirkung von Mikrowellen offensichtlich wie folgt: Der dielektrische Verlust des Cu-Pulvers ist – im Gegensatz zu dem von Indium – groß genug, die Reaktion zu starten. Die exotherme Bildung von Kupfersulfid und/oder die hohe Temperatur des Kupfers führen zum Schmelzen des Indiums (Schmp. 157 °C), so daß schließlich eine homogene ternäre Schmelze erzeugt wird, aus der die ternäre Phase bei der schnellen Abkühlung durch homo-

gene Keimbildung kristallisiert. Als Besonderheit treten unter anderem sphärische Partikel auf.

Neben CuInS₂ wurden auf diesem Wege die ebenfalls in der Chalkopyrit-Struktur kristallisierenden Phasen CuInSe₂ und CuInSSe dargestellt^[11]. Die Produkte sind zwar nicht von „Halbleiterqualität“, was besonders zu bedauern ist, da es sich hier um interessante Solarzellen-Materialien handelt^[8], die Methode selbst ist jedoch so faszinierend einfach, daß eine größere Verbreitung dieser Festkörpersynthese unter Mikrowellenbestrahlung nicht nur zu wünschen, sondern auch zu erwarten ist.

- [1] C. C. Landry, A. R. Barron, *Science* **1993**, *260*, 1653.
[2] A. G. Whittaker, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2751.
[3] D. M. P. Mingos, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 1.
[4] P. K. Bachmann, *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 195.
[5] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 829.
[6] T. T. Meek, C. E. Holcombe, N. Dykes, *J. Mater. Sci. Lett.* **1987**, *6*, 1060.
[7] L. Nassau, J. Nassau, *Cryst. Growth Prop. Appl.* **1980**, *2*, 1.
[8] J. Woodyard, G. A. Landis, *Sol. Cells* **1991**, *31*, 297.

Mechanismus der Fullerene-Entstehung

Von Helmut Schwarz*

Of course there must be hundreds of mechanisms whereby a fullerene like C₆₀ can form.^[1]

It should be stated at the outset that almost everything in this section falls into the category of (we hope not wild) speculation. Next to nothing is known about how fullerenes actually grow and form.^[2]

The data presented here unlock the mystery of how fullerenes appear.^[3]

1. Das Problem

Unterschiedlichere Aussagen zum Verständnis des Mechanismus der Fullerene-Entstehung sind kaum vorstellbar; und wenn man sich schon über so gegensätzliche Zitate von renommierten Fullerene-Forschern wundert, wird man dies vermutlich noch mehr tun, wenn man sich die Bedingungen vergegenwärtigt, unter denen Fullerene entstehen: Bei Plasmatemperaturen von über 3000 °C, bei denen der $T\Delta S$ -Term die Entstehung strukturell wenig organisierter, *hochentropischer* Moleküle begünstigen sollte, entstehen aus Kohlenstoffdampf *hochsymmetrische* Moleküle^[4]! Auch die Tatsache, daß Fullerene – bezogen auf Graphit – erheblich destabilisiert sind^[5] und C₆₀ deutlich weniger stabil ist als C₇₀ und höhere Fullerene^[2, 6], C₆₀ aber trotzdem oft das Hauptprodukt der „Graphitverdampfung“ darstellt, schließen einen thermodynamisch gelenkten Pfad aus. Angesichts dieser

Anomalien verblüfft es nicht, daß man den Mechanismus der Fullerene-Entstehung verstehen möchte, gleichgültig, ob man die immer noch herrschende Fullerene-Aktivität als überzogen oder gar als Ausdruck eines Mangels an wirklichen Herausforderungen ansieht.

2. Die Fakten

- Experimente unter Benutzung von Mischungen von ¹²C/¹³C-markiertem Graphit belegen, daß die Einbauraten exakt einer Poisson-Verteilung gehorchen^[7]. Hieraus folgt, daß in irgendeiner Phase des Wachstumsprozesses Kohlenstoffatome am Aufbau der Fullerene beteiligt sein müssen.
- Erzeugt man Fullerene in Gegenwart elektrostatischer Felder, so werden die *neutralen* Kohlenstoff-Cluster praktisch ausschließlich von der Kathode und nicht von der Anode isoliert^[8]. Offensichtlich spielen *kationische* Intermediate im Wachstumsprozeß eine Rolle.
- Die Koaleszenz von *kationischen* (und nicht anionischen) Kohlenstoffringen liefert in Ion/Molekül-Reaktionen Fullerene, die zwingend auf einen *größenselektiven* Wachstumsprozeß hinweisen^[9]: Während aus C₃₀⁺ durch Reaktion mit C₃₀ überwiegend C₆₀⁺ entsteht, liefern C₁₈⁺ und C₂₄⁺ in der Reaktion mit C₁₈ bzw. C₂₄ hauptsächlich – über C₇₂⁺ – das C₇₀-Fulleren. Auch größere Fullerene lassen sich als Multiple kleinerer Bausteine definierter Größe erklären^[10]. Hieraus folgt, daß der sequentiellen Anlagerung sehr kleiner Kohlenstofffragmente C_x (x = 2, 3) an größere Cluster im Wachstumsprozeß nicht notwendigerweise eine besondere Bedeutung zukommt.
- Optimale Fullerene-Ausbeuten werden bei der „Graphitverdampfung“ nur innerhalb relativ enger Randbedingungen

[*] Prof. Dr. H. Schwarz

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314-21102