

- Angew. Chem.* **1985**, *97*, 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 219; H. Schrage, J. Franke, F. Vögtle, E. Steckhan, *ibid.* **1986**, *98*, 335 bzw. **1986**, *25*, 336; M. Lofthagen, J. S. Siegel, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2885; P. Gosh, R. Shukla, D. K. Chand, P. K. Bharadwaj, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3265.
- [10] a) H. Staudinger, J. Meyer, *Helv. Chim. Acta* **1919**, *2*, 635; b) Y. G. Gololobov, L. F. Kasukhin, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 1353; c) Y. G. Gololobov, I. N. Zhmurova, L. F. Kasukhin, *ibid.* **1981**, *37*, 437; d) A. W. Johnson, *Ylides and Imines of Phosphorus*, Wiley, New York, **1993**, S. 403.
- [11] J. R. Goerlich, M. Farkens, A. Fischer, P. G. Jones, R. Schmutzler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 707; A. N. Chernega, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, I. E. Boldeksul, M. P. Ponomarchuk, L. F. Kasukhin, V. P. Kukhar, *Zh. Obshch. Khim.* **1984**, *54*, 1979; A. N. Chernega, M. Y. Antipin, Y. T. Struchkov, M. P. Ponomarchuk, L. F. Kasukhin, V. P. Kukhar, *ibid.* **1989**, *59*, 1256; A. A. Tolmachev, A. N. Kostyuk, E. S. Kozlov, A. P. Polishchuk, A. N. Chernega, *ibid.* **1992**, *62*, 2675; C. G. Chidester, J. Szmuszkowicz, D. J. Duchamp, L. G. Laurian, J. P. Freeman, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, *44*, 1080; Lit. [6a].
- [12] Ein ähnlicher Mechanismus, bei dem sich ein Phosphanarm löst, wurde bei einigen Triphoskomplexen gefunden (siehe Lit. [8c,e]).
- [13] J. C. Craig, K. K. Purushothaman, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1721.
- [14] Kristalle von **4** wurden durch langsames Eindiffundieren von Ether in eine Lösung der Verbindung in CDCl_3 erhalten. Kristalldaten: $C_{62}\text{H}_{57}\text{N}_{10}\text{O}_{13}$; $2\text{H}_2\text{O}$, gelbe Kristalle, $0.37 \times 0.37 \times 0.27$ mm, rhomboedrisch, R_3 , $a = b = 15.0677(7)$, $c = 48.7214(49)$ Å, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, $V = 9579(1)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber}} = 1.102$ g cm $^{-3}$, $Z = 6$, $\mu = 12.22$ cm $^{-1}$, 2328 unabhängige Reflexe, $R(R_w) = 0.105(0.103)$ für 1309 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$. Maximales endgültiges Differenz-Fourier-Signal 0.83 e Å $^{-3}$. Seifert-XRD 3000-S-Vierkreisdiffraktometer, $\text{Cu}_{\text{K}2}$ -Strahlung, Graphitmonochromator, ω -20-Scan, $\theta_{\text{max}} = 60^\circ$. Wegen der Instabilität der Kristalle wurden zwei Datensätze gesammelt, und obwohl hier beschriebene Datensatz schneller aufgenommen wurde, betrug der Zerfallsfaktor 7%. Semiempirische Ψ -Scan-Absorptionskorrektur, Volle-Matrix-Verfeinerung gegen F_0 , Strukturlösung mit Direkten Methoden [15]. Das Molekül wurde auf einer dreizähligen kristallographischen Achse lokalisiert. Die Nicht-Wasserstoffatome wurde anisotrop verfeinert, während die thermischen und die Ortsparameter der H-Atome, deren Lagen eindeutig aus der Differenz-Fourier-Analyse erhalten wurden, bei den letzten Verfeinerungsdurchgängen konstant gehalten wurden. Die Wassermoleküle sind offensichtlich fehlgeordnet, und die H-Atome des Wassermoleküls auf der dreizähligen Achse konnten nicht lokalisiert werden. Außerdem konnte trotz der hohen Auslenkungsparameter der Benzolring-C-Atome C17–C22 kein Fehlordnungsmodell angepasst werden. Das Gewichtungsschema zeigte keinen Trend von $\langle \omega \Delta^2 F \rangle$ gegen $\langle F_0 \rangle$ und $\langle \sin \theta / \lambda \rangle$. Die schlechte Datenqualität könnte eine Folge der Fehlordnungsprobleme sein (niedriger Gesamtpackungskoeffizient von 0.60), die keine Verbesserung des R -Wertes bei der Verfeinerung zuließen. Die meisten Berechnungen wurden mit dem Xtal-System [16] auf einem VAX 6410-Rechner durchgeführt. Die atomaren Streufaktoren stammen aus Lit. [17]. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-135“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033, E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [15] SIR92: A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, G. Polidori, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 435.
- [16] Xtal 3.2: S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart (University of Western Australia, Lamb, Perth), 1994.
- [17] *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV*, Kynoch Press, Birmingham, **1974**.
- [18] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [19] P. Molina, M. Alajarín, C. López-Leonardo, R. M. Claramunt, M. C. Foces-Foces, F. Hernández-Cano, J. Catalán, J. L. G. de Paz, J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 355; P. Molina, M. Alajarín, C. López-Leonardo, F. H. Cano, A. L. Llamas-Saiz, C. Foces-Foces, R. M. Claramunt, J. Elguero, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1992**, 199.

Zur Beweglichkeit dreiwertiger Ionen: Pr^{3+} in $\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3^{**}$

Joachim Köhler und Werner Urland*

In letzter Zeit wurde zunehmend über ionenleitende Systeme mit dreiwertigen Ionen als Ladungsträger berichtet^[1–3]. Hinweise auf einen derartigen Ladungstransport finden sich dabei insbesondere in den mit Lanthanoidionen ausgetauschten $\text{Na}^+-\beta''$ -Aluminiumoxiden $\text{Na}^+/\text{Ln}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}^{[4]}$, $\text{Pr}^{[1,5–7]}$, $\text{Gd}^{[3]}$, $\text{Ho}^{[2]}$) sowie in den Seltenerdwolframaten, z.B. $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3^{[8]}$.

Aus elektrostatischen Gründen eignen sich insbesondere niedrig geladene Ionen für den ionischen Stromtransport. Dementsprechend existieren zahlreiche kationenleitende Systeme mit einwertigen Ionen (z.B. $\alpha\text{-AgI}$, $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$, Li_3N). Verbindungen mit mobilen zweiwertigen Kationen (z.B. $\text{M}^{2+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$) oder gar dreiwertigen Ladungsträgern sind dagegen nur wenige bekannt, da der Ionentransport über mehrwertige Ionen wegen der starken Coulomb-Wechselwirkungen mit der umgebenden Matrix erschwert ist. Wir stellen hier temperaturabhängige röntgenographische Einkristallstrukturuntersuchungen vor, anhand derer die aus impedanzspektroskopischen Messungen erhaltenen Hinweise hinsichtlich der Ionenleitfähigkeit dreiwertiger Kationen im System $\text{Na}^+-\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3^{[1,6]}$ bestätigt und erhärtet werden.^[9]

Im allgemeinen lässt sich die Zusammensetzung des Mg^{2+} -stabilisierten Superionenleiters $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ durch die Formel $\text{Na}_{1+x}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ ($x = 0.24–0.70$) angeben. Die Kristallstruktur^[10] hat einen schichtartigen Aufbau, wobei sich dicht gepackte Spinellblockschichten mit „Leitungsschichten“, in denen drei Viertel der Sauerstofflagen unbesetzt bleiben, abwechseln. Die Blöcke werden miteinander durch kovalente Al-O-Al-Brücken verbunden sowie durch Coulomb-Anziehungskräfte der ausschließlich in den Leitungsschichten befindlichen Na^+ -Ionen mit den angrenzenden Sauerstoffionen. Die geringe Sauerstoffbesetzung ermöglicht einen vergleichsweise leichten Platzwechsel der Na^+ -Ionen und damit das Auftreten einer zweidimensionalen Leitfähigkeit. Aufgrund der hohen Beweglichkeit sind die Na^+ -Ionen gegen andere ein-, zwei- und dreiwertige Kationen austauschbar, insbesondere auch durch Lanthanoidionen, was zu Verbindungen des Typs $\text{Na}_{1+x-y}\text{Ln}_{y/3}\text{Mg}_x\text{Al}_{11-x}\text{O}_{17}$ führt.^[11,12] Damit bieten diese Oxide einen vergleichsweise einfachen Zugang zu ionenleitenden Systemen, in denen die leitende Ionenspezies variiert und damit die Ionenleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Art und Konzentration des Ladungsträgers untersucht werden kann.

Eine idealisierte Darstellung der Leitungsschicht von $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ (*ab*-Ebene) ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Den Kationen stehen innerhalb dieser Ebenen zwei kristallographische Positionen zur Verfügung: die „Beevers-Ross“ (BR)-Lage (C_{3v} -Symmetrie) mit einem dreifach überdachten tetraedrischen Koordinationspolyeder (4 + 3-Koordination) sowie die „Mid-oxygen“ (mO)-Lage (C_{2h} -Symmetrie) mit achtfacher Koordination (zweifach überdachtes Oktaeder). Die Höhe H_L der Leitungsschichten (Ausdehnung in *c*-Richtung) wird über Coulomb-Wechselwirkungen durch die Art (Größe und Ladung) und Konzentration der Kationen in den Schichten bestimmt und nimmt mit wachsender Kationenkonzentration

[*] Prof. Dr. W. Urland, Dr. J. Köhler
Institut für Anorganische Chemie und Sonderforschungsbereich 173
Callinstraße 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. 511/7623006
E-mail: urland@mbox.acc.uni-hannover.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

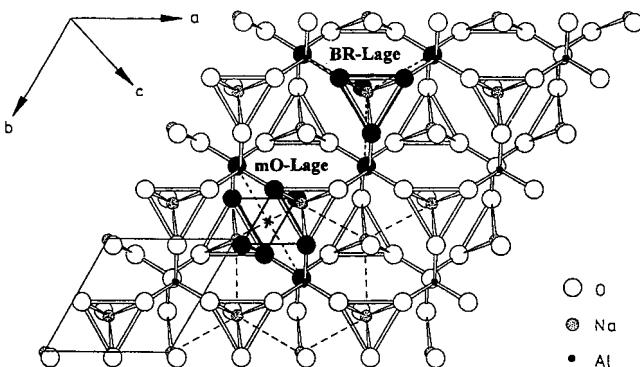


Abb. 1. Idealisierte Darstellung der Leitungsschicht in $\text{Na}^+\cdot\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($R\bar{3}m$, $Z = 3$) mit den angrenzenden Sauerstofflagen der benachbarten Spinellblöcke. Die BR-Lagen sind, der hypothetischen Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$, entsprechend, vollständig mit Na^+ -Ionen besetzt. Für jeweils eine BR- und mO-Position sind die Koordinationssphären durch ausgefüllte Kreise hervorgehoben. Die gestrichelten Linien deuten die Leitungsbahnen der Na^+ -Ionen an, während die hexagonale Elementarzelle mit durchgezogenen Linien dargestellt ist.

ab, wie röntgenographische Untersuchungen an $\text{Na}^+\cdot\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[6, 13] und $\text{Pr}^{3+}\cdot\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[14] zeigen. H_L beeinflußt wiederum die Kationenverteilung innerhalb der Schichten sowie das Ionenleitfähigkeitsverhalten.^[14, 15] Der Ionentransport innerhalb der Leitungsschichten wird durch einen alternierenden Platzwechsel der mobilen Ladungsträger zwischen den beiden nicht äquivalenten Positionen erreicht (siehe Leitungspfad in Abb. 1). In dem in dieser Arbeit untersuchten vollausgetauschten $\text{Na}^+\text{/Pr}^{3+}\cdot\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristall^[16] der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.01}\text{Pr}_{0.53}\text{Mg}_{0.72}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ (Austauschgrad $\xi = 99\%$)^[17] stehen für den Stromtransport nahezu ausschließlich Pr^{3+} -Ionen zur Verfügung. Die mit steigender Temperatur zu erwartende Mobilität dieser Kationen sollte sich anhand veränderter Lagenbesetzungen in röntgenographischen Strukturuntersuchungen nachweisen lassen.

Das wichtigste Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 2 dargestellt.^[18] Sie gibt den prozentualen Anteil der die BR-Lagen besetzenden Pr^{3+} -Ionen ($x_{\text{BR}}(\text{Pr}^{3+})$) in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Die Kationenverteilung bei Raumtemperatur beträgt 7–10% auf BR- und 90–93% auf mO-Lagen. Dieses Verhältnis entspricht dabei dem Wert, der sich aus der Kristallzusammensetzung theoretisch ableiten läßt.^[6, 14] Mit zunehmender Temperatur kommt es zu einer erhöhten BR-

Lagenbesetzung. Bereits bei 180°C besetzen ca. 25% der Pr^{3+} -Ionen die BR-Positionen, während bei 250°C beide Lagen annähernd gleich besetzt sind. Eine weitere Steigerung der Temperatur führt hingegen wieder zu einer verstärkten Umverteilung der Pr^{3+} -Ionen auf die mO-Positionen. Für Temperaturen höher als 400°C beträgt das Besetzungsverhältnis ($x_{\text{BR}}:x_{\text{mO}}$) für beide kristallographischen Lagen 17:83.

Diese Resultate deuten auf eine bei höheren Temperaturen einsetzende Mobilität der Pr^{3+} -Ionen hin. Dabei ist die zum Verlassen einer bestimmten kristallographischen Position benötigte Aktivierungsenergie E_a für beide Lagen unterschiedlich und übersteigt im Fall der BR-Position deutlich die der mO-Position ($E_a(\text{BR}) > E_a(\text{mO})$). So sind die Pr^{3+} -Ionen bereits bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen ($T < 180^\circ\text{C}$) in der Lage, die mO-Position zu verlassen. Die thermische Energie im Temperaturintervall $25 < T < 250^\circ\text{C}$ reicht jedoch nicht aus, um gleichfalls den Sprung aus der BR- in die mO-Position zu ermöglichen, so daß es zu einer Anreicherung der Pr^{3+} -Ionen in der niedriger koordinierten BR-Lage kommt. Erst oberhalb 250°C (die „Übergangstemperatur“ T_f) sind die Pr^{3+} -Ionen in der BR-Lage thermisch ausreichend angeregt, um die mit dem Platzwechsel in die mO-Position verbundene Potentialbarriere zu überwinden. Im Temperaturbereich $250 < T < 400^\circ\text{C}$ verringert sich demnach die prozentuale Besetzung der BR-Position von $x_{\text{BR}}(\text{Pr}^{3+}) = 50\%$ auf den oberhalb 400°C beobachteten Wert von $x_{\text{BR}}(\text{Pr}^{3+}) = 17\%$. Dieses Verhalten unterscheidet sich deutlich von den temperaturabhängigen Platzwechselvorgängen in einigen Spinellen, wo keine Ionleitung auftritt.

Beim langsamen Abkühlen des Systems von 250°C auf Raumtemperatur stellt sich die ursprüngliche Kationenverteilung ($x_{\text{BR}}:x_{\text{mO}} = 7:93$) nicht wieder ein. Vielmehr werden die bei 250°C in den BR-Lagen befindlichen Pr^{3+} -Ionen festgehalten („trapping“), da die zum Verlassen dieser Lage benötigte Aktivierungsenergie thermisch nicht mehr aufgebracht werden kann. So finden sich auch nach dem Abkühlen noch ca. 50% der Pr^{3+} -Ionen auf den BR-Lagen (in Abb. 2 nicht dargestellt).

Insgesamt stimmen die hier dargestellten Resultate mit den Ergebnissen der impedanzspektroskopischen Messungen an $\text{Na}^+\text{/Pr}^{3+}\cdot\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen gut überein.^[1, 6, 7] In Abbildung 3 sind die Leitfähigkeitsdaten exemplarisch für einige $\text{Na}^+\text{/Pr}^{3+}\cdot\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle unterschiedlichen Austauschgrades in einer Arrhenius-Auftragung wiedergegeben.^[1] Es sind zwei Temperaturbereiche erkennbar, die dahingehend interpretiert werden, daß bei tiefen Temperaturen die Leitfähigkeit

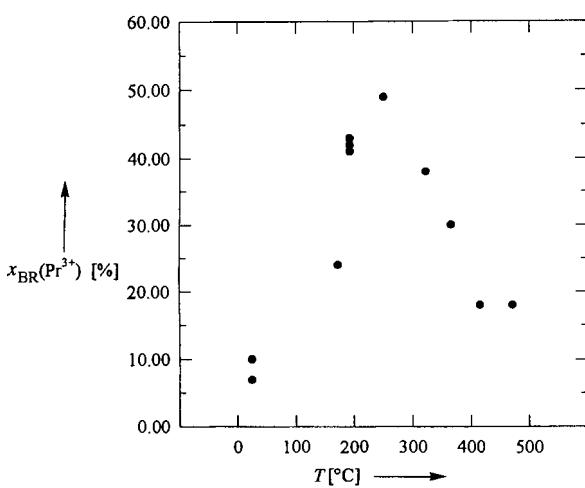


Abb. 2. Prozentuale Besetzung der BR-Lage (x_{BR}) durch Pr^{3+} -Ionen in Abhängigkeit von der Meßtemperatur in $\text{Na}_{0.01}\text{Pr}_{0.53}\text{Mg}_{0.72}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$.

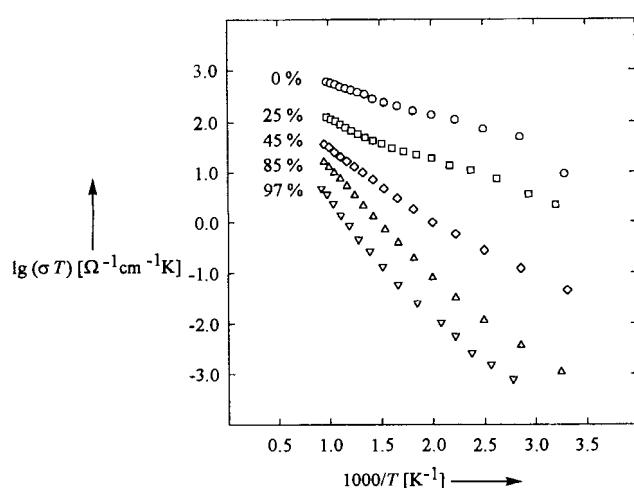


Abb. 3. Arrhenius-Diagramm für $\text{Na}^+\text{/Pr}^{3+}\cdot\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle mit unterschiedlichen Austauschgraden.

durch die Beweglichkeit der unausgetauschten Na^+ -Ionen bedingt ist, während sich die im hohen Temperaturbereich stärker ansteigende Leitfähigkeitskurve auf die erhöhte Mobilität der Pr^{3+} -Ionen zurückführen lässt.^[1, 6] Die mit dem Auftreten der Pr^{3+} -Beweglichkeit verbundene Temperatur lässt sich anhand der Arrhenius-Kurven aller experimentell untersuchten $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle zu $290 \pm 40^\circ\text{C}$ ermitteln (durch Bestimmung der Schnittpunkte der beiden aus den Meßdaten resultierenden Geraden im hohen und tiefen Temperaturbereich).^[6, 15] Genau in diesem Temperaturbereich setzt aber auch, wie bereits diskutiert, neben dem schon stattfindenden Platzwechsel der Pr^{3+} -Ionen von mO- auf BR-Lagen auch der Sprung von BR- auf mO-Lagen ein. Für das Ionenleitfähigkeitsverhalten von $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ ergibt sich somit folgendes Bild: Bei Temperaturen kleiner als 250°C ist zwar bereits für einen Teil der Pr^{3+} -Ionen ein Platzwechsel (von mO- auf BR-Lagen) möglich, jedoch kann diese niedriger koordinierte Lage nicht mehr verlassen werden. Ein anhaltender Stromfluß ist daher trotz der Teilmobilität der Kationen noch nicht meßbar, da die in den BR-Lagen fixierten Ionen die Leitungspfade und damit den Stromtransport unterbrechen. Die gemessenen Leitfähigkeitswerte lassen sich demnach nur auf unausgetauschte Na^+ -Ionen zurückführen, die beide Lagen bei diesen Temperaturen ungehindert passieren können. Erst oberhalb von 250°C werden die Pr^{3+} -Ionen voll beweglich und können alle über den Leitungsweg verteilten Potentialmulden und -barrieren überwinden, so daß ein meßbarer Ionentransport und damit ein Anstieg der Ionenleitfähigkeit (vgl. Abb. 3) stattfindet.

Die zuvor genannte Übergangstemperatur von 250°C ist nur für $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle der Zusammensetzung $\text{Na}_{0.01}\text{Pr}_{0.53}\text{Mg}_{0.72}\text{Al}_{10.33}\text{O}_{17}$ gültig, da die Höhe H_L der Leitungsschichten direkt von der Kationenkonzentration abhängt.^[14] Die Ausdehnung von H_L wiederum beeinflußt aus sterischen Gründen die Größe der für die Ionen aus der BR-Lage heraus zu überwindenden Potentialbarriere. Experimente zur Untersuchung des Verhältnisses zwischen der Kationenkonzentration und der Übergangstemperatur sind in Vorbereitung.

Eingegangen am 10. Juni 1996 [Z 9210]

Stichworte: Aluminium · Festkörperstrukturen · Ionenbeweglichkeit · Lanthanoide · Leitfähige Materialien

- [1] J. Köhler, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 191.
- [2] F. Tietz, W. Urland, *Solid State Ionics* **1995**, 78, 35.
- [3] G. C. Farrington, B. Dunn, J. O. Thomas, *Appl. Phys. A* **1983**, 32, 159.
- [4] J. Köhler, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, im Druck.
- [5] T. Dedecke, J. Köhler, F. Tietz, W. Urland, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **1996**, 33, 185.
- [6] J. Köhler, Dissertation, Universität Hannover, **1996**.
- [7] J. Köhler, W. Urland, *Abstr. 10th Int. Conf. Solid State Ionics*, Singapur, **1995**, 17.
- [8] N. Imanaka, Y. Kobayashi, G. Adachi, *Abstr. 10th Int. Conf. Solid State Ionics*, Singapur, **1995**, 407; N. Imanaka, Y. Kobayashi, G. Adachi, *Chem. Lett.* **1995**, 433.
- [9] In diesen Untersuchungen wird die Kristallstruktur eines ausgewählten $\text{Na}^+/\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalls bekannter Zusammensetzung auf dem Vierkreisdiffraktometer bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Diese temperaturabhängigen Messungen werden mit Hilfe eines Enraf-Nonius-Goniometerkopfes sowie der aufmontierbaren Kristallheizung FR 559 durchgeführt. Zur genauen Temperaturkontrolle wird die Kristallheizung in Vorversuchen sowohl durch ein externes Pt/Rh-Thermoelement als auch durch Schmelzpunktbestimmungen der niedrig schmelzenden Metalle In, Sn, Pb, Zn und Al geeicht.
- [10] M. Bettman, C. R. Peters, *J. Phys. Chem.* **1969**, 73, 1774.
- [11] B. Dunn, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* **1983**, 9/10, 223.
- [12] S. Sattar, B. Ghosal, M. L. Underwood, H. Mertwoy, M. A. Saltzberg, W. S. Frydrych, G. S. Rohrer, G. C. Farrington, *J. Solid State Chem.* **1986**, 65, 317.
- [13] F. Harbach, *J. Mater. Sci.* **1983**, 18, 2437.
- [14] J. Köhler, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **1996**, 124, 169.
- [15] J. Köhler, W. Urland, *J. Solid State Chem.*, im Druck.

- [16] $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle werden nach der „flux evaporation“-Methode durch langsames Abdampfen des Flußmittels Na_2O bei ca. 1700°C dargestellt. Der vollständige Ionenaustausch mit Pr^{3+} -Ionen wird durch Einbringen der $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle für 2–3 h in geschmolzenes, wasserfreies PrCl_3 (790°C , Inertgasatmosphäre) erreicht.
- [17] Die Zusammensetzung und der Austauschgrad ξ (ξ bezieht sich auf den ursprünglichen Na^+ -Gehalt des eingesetzten unausgetauschten $\text{Na}^+-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kristalls) wurden durch Mikrosondeanalyse bestimmt.
- [18] Kristallstrukturdaten von $\text{Pr}^{3+}-\beta''-\text{Al}_2\text{O}_3$ für einige ausgewählte Temperaturen. Siemens-AED-2-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung, $\lambda = 71.07 \text{ pm}$, Graphit-Monochromator, $\omega-2\theta$ -Scan Lp- und numerische Absorptionskorrektur, anisotrope Verfeinerung mit SHEXL-93. a) Raumtemperaturmessung: Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), $Z = 3$, $a = 563.50(28)$, $c = 3337.7(17)$ pm, $V = 916.99 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.480 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 45.97^\circ$, $\omega-2\theta$ -Scan, 1713 gemessene Reflexe, davon 201 symmetrieeunabhängige, 196 Reflexe mit $I_0 > 4\sigma(I_0)$, 48 freie Parameter verfeinert, R -Werte (alle Daten): $R1 |F| = 0.0433$, $wR2 |F^2| = 0.1096$, min/max $\Delta\rho = -0.67/1.08 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3} \times 10^{-6}$. b) Messung bei 322°C : $a = 564.26(35)$, $c = 3345.7(17)$ pm, $V = 922.52 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.462 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 45.88^\circ$, $\omega-2\theta$ -Scan, 1708 gemessene Reflexe, davon 201 symmetrieeunabhängig, 201 Reflexe mit $I_0 > 4\sigma(I_0)$, 45 freie Parameter verfeinert, R -Werte (alle Daten): $R1(F) = 0.0756$, $wR2(F^2) = 0.1947$, min/max $\Delta\rho = -1.17/1.27 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3} \times 10^{-6}$. c) Messung bei 471°C : $a = 565.87(36)$, $c = 3350.1(20)$ pm, $V = 929.01 \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 3.438 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max}} = 59.87^\circ$, $\omega-2\theta$ -Scan, 3400 gemessene Reflexe, davon 388 symmetrieeunabhängig, 365 Reflexe mit $I_0 > 4\sigma(I_0)$, 50 freie Parameter verfeinert, R -Werte (alle Daten): $R1 |F| = 0.0704$, $wR2 |F^2| = 0.1938$, min/max $\Delta\rho = -1.06/1.06 \text{ e} \cdot \text{pm}^{-3} \times 10^{-6}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405335 (Kristall a), CSD-405334 (Kristall b) und CSD-405333 (Kristall c) angefordert werden.

Chirale Polyethylenoxide: unkonventionelle amphiphile Polymere **

Henk M. Janssen, Emiel Peeters, Marga F. van Zundert, Marcel H. P. van Genderen und E. W. Meijer *

In den letzten Jahren hat die „Doppelwendel“ (engl. coiled-coil)-Überstruktur α -helicaler Polymere beachtliches Interesse gefunden.^[1] Natürliche Proteine^[2] und synthetische Polypeptide^[3] wurden untersucht, um die Faktoren zu verstehen, die an der Bildung von Doppelwendelstrukturen beteiligt sind. Man geht heute davon aus, daß das entscheidende Strukturmerkmal von Doppelwendel-bildenden Polypeptiden die regelmäßige Wiederholung hydrophober Aminosäuren in einer hydrophilen Sequenz ist. Dies läßt sich durch eine $[\text{PAPPAPP}]_n$ -Primärstruktur darstellen, in der P für polare und A für apolare Aminosäuren (üblicherweise Leucin) steht. Aufgrund der Wiederholung polarer und apolarer Einheiten bildet sich entlang der α -Helix ein hydrophobes Band, was in Wasser zur Dimerisierung zweier α -Helices führt: Es entsteht eine Doppelwendel mit einem (Leucin-)Reißverschlußmotiv.^[4] Trotz einer Vielzahl von Arbeiten über synthetische amphiphile Polymere^[5] und Polymerkomplexe^[6], wurde dieser spezielle Typ von synthetischen Bandamphiphilen bisher noch gar nicht untersucht. Wir berichten nun über Herstellung und Eigenschaften der ersten potentiell bandartigen amphiphilen Polymere (Abb. 1), die auf chiral modifizierten Polyethylenoxiden (PEOs) basieren. Diese Polymere können eine Brücke von „komplizierten“ biologischen Systemen zu „einfachen“ synthetischen Analoga schlagen.^[7]

[*] Prof. Dr. E. W. Meijer, H. M. Janssen, E. Peeters, M. F. van Zundert, Dr. M. H. P. van Genderen
Laboratory of Organic Chemistry
Eindhoven University of Technology
P.O. Box 513, NL-5600 MB Eindhoven (Niederlande)
Telefax: Int. +40/2451036
E-mail: tgobm@chem.tue.nl

[**] DSM-Research gilt unser Dank für großzügige finanzielle Unterstützung.