

Endkonzentrationen von 0.01–0.03 μM *trans*-seitig appliziert. Die Stromregistrierung und -aufzeichnung erfolgte mit einem Patch-clamp-Verstärker Axopatch 200, einem DigiData-A/D-Wandler und dem Programm pClamp 6 (Axon Instruments). Dabei betrug die Aufnahmefrequenz 5 kHz. Für die weitere Analyse wurden die Daten analog bei 100 Hz gefiltert.

Eingegangen am 7. Oktober 1999 [Z14124]

Direkter Nachweis der Ionenleitung über dreiwertige Kationen in Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 **

Joachim Köhler, Nobuhito Imanaka, Werner Umland und Gin-ya Adachi*

Professor Arndt Simon zum 60. Geburtstag gewidmet

- [1] a) A. Kreusch, P. J. Pfaffinger, C. F. Stevens, S. Choe, *Nature* **1998**, 392, 945; b) D. Doyle, J. M. Cabral, R. A. Pfuetzner, A. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohen, B. T. Chait, R. MacKinnon, *Science* **1998**, 280, 69; c) B. Hille, *Ionic Channels of Excitable Membranes*, Sinauer, Sunderland, MA, USA, **1992**.
- [2] Die Literatur bis 1995 ist zusammengefasst in a) Y. Kobuke in *Advances in Supramolecular Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: G. W. Gokel), JAI, Greenwich, London, **1997**, S. 163–210; b) N. Voyer, *Top. Curr. Chem.* **1996**, 184, 1–37; c) G. W. Gokel, O. Murillo, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 425–432.
- [3] Neuere Arbeiten: a) T. D. Clark, L. K. Buchler, M. R. Ghadiri, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 651–656; b) T. M. Fyles, D. Loock, X. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2997–3003; c) O. Murillo, I. Suzuki, E. Abel, C. L. Murray, E. S. Meadows, T. Jin, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 5540–5549; d) C. L. Murray, E. S. Meadows, O. Murillo, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7887–7888; e) L. A. Weiss, N. Sakai, B. Ghebremariam, C. Ni, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12142–12149; f) J.-C. Meillon, N. Voyer, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1004–1006; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 967–969; g) T. M. Fyles, D. Loock, W. F. van Straaten-Nijenhuis, X. Zhou, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8866–8874; h) D. Seebach, A. Brunner, H.-M. Bürger, R. N. Reusch, L. L. Bramble, *Helv. Chim. Acta* **1996**, 79, 507–517; i) S. Matile, K. Nakanishi, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 812–814; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 757–759.
- [4] U. Koert, M. Stein, K. Harms, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1238–1240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1180–1182.
- [5] H. Wagner, K. Harms, U. Koert, S. Meder, G. Boheim, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2836–2839; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2643–2646.
- [6] R. E. Koeppe, O. S. Andersen, *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **1996**, 25, 231–258.
- [7] a) V. F. Bystrov, A. S. Arseniev, I. L. Barsukov, A. L. Lomize, *Bull. Magn. Reson.* **1987**, 8, 84–94; b) F. Tian, K.-C. Lee, W. Hu, T. A. Cross, *Biochemistry* **1996**, 35, 11959–11966; c) B. Roux, R. Brüschweiler, R. B. Ernst, *Eur. J. Biochem.* **1990**, 194, 57–60.
- [8] a) O. S. Andersen, D. V. Greathouse, L. L. Providence, M. Becker, R. E. Koeppe, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 5142–5146; b) G. A. Wooley, A. S. I. Jaikaran, Z. Zhang, S. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 4448–4454.
- [9] a) C. J. Stankovic, S. H. Heinemann, J. M. Delfino, F. J. Sigworth, S. L. Schreiber, *Science* **1989**, 244, 813–817; b) C. J. Stankovic, S. H. Heinemann, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3702–3704.
- [10] A. Schrey, F. Osterkamp, A. Straudi, C. Rickert, H. Wagner, U. Koert, B. Herrschaft, K. Harms, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2977–2990.
- [11] Der Heptapeptidbaustein **8** wurde ebenso wie der Pentadecapetidbaustein aus den geschützten (Cbz, OMe) Monomeraminosäuren mittels Fragmentkupplung in Lösung aufgebaut. a) R. Sarges, B. Wittkop, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2020–2017; b) L. A. Carpino, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 4397–4398. Alle neuen Verbindungen wurden durch NMR-Spektroskopie und Elementaranalysen oder massenspektrometrisch charakterisiert.
- [12] P. Mueller, D. Rudin, *Nature* **1968**, 217, 713–719.
- [13] G. Eisenman, *Biophys. J. (Suppl. 2)* **1962**, 2, 259–323. Auch Gramicidin A zeigt eine Eisenman-I-Selektivität für diese Kationen.

M^{+} - β'' - Al_2O_3 -Verbindungen ($\text{M} = \text{Na}, \text{Ag}, \text{Cu}$) sind seit mehreren Jahrzehnten für ihre ionenleitenden Eigenschaften bekannt.^[1, 2] Auch die Ionenbewegung in Oxiden mit zweiwertigem Metall, M^{2+} - β'' - Al_2O_3 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$), ist bereits weitestgehend bestätigt und nachgewiesen worden.^[3–5] Die Frage allerdings, ob sich auch M^{3+} - β'' - Al_2O_3 als Leiter mit M^{3+} als beweglichen Ladungsträgern verhalten, ist bis heute noch ungeklärt und in der Fachwelt umstritten. Es wird kritisiert, dass die aus der hohen Ladung der dreiwertigen Kationen resultierenden starken Coulomb-Wechselwirkungen mit der umgebenden anionischen Matrix einen entsprechenden Ladungstransport verhindern. Im Folgenden werden neuartige Experimente und Resultate am Beispiel von Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 -Kristallen präsentiert, die direkt und eindeutig den Transport über dreiwertige Kationen in M^{3+} - β'' - Al_2O_3 bestätigen und nachweisen.

Bereits vor 17 Jahren wurden die Na^{+} -Ionen in Na^{+} - β'' - Al_2O_3 -Kristallen gegen dreiwertige Lanthanoidkationen (Ln^{3+}) ausgetauscht.^[6] Allein die Durchführbarkeit dieser Austauschversuche weist darauf hin, dass die dreiwertigen Kationen bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen^[7] zu einer merklichen Diffusion in der Lage sind. Dennoch konnte bisher nicht der Beweis erbracht werden, dass diese Ionen auch unter dem Einfluss einer elektrischen Potentialdifferenz als Ladungsträger fungieren und makroskopische Distanzen innerhalb des Kristalls zu wandern in der Lage sind.

Bisherige Charakterisierungen von Ln^{3+} - β'' - Al_2O_3 -Verbindungen basieren überwiegend auf impedanzspektroskopischen^[8–11] oder röntgenographischen Untersuchungen,^[12–15] in denen die gemessenen Impedanzen bzw. Elektronendich-

[*] Prof. G.-y. Adachi, Dr. N. Imanaka
Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871 (Japan)
Fax: (+81) 6-6879-7352
E-mail: adachi@chem.eng.osaka-u.ac.jp
Dr. J. Köhler
Department of Applied Chemistry
Faculty of Engineering, Osaka University (Japan)
gegenwärtige Adresse:
Kansai Research Institute (KRI)
Advanced Materials Research Center
Inorganic Fine Laboratory
Kyoto Research Park
17 Chudoji Minami-machi, Shimogyo, Kyoto 600-8813 (Japan)
Prof. Dr. W. Umland
Institut für Anorganische Chemie
Universität Hannover
Callinstraße 9, 30167 Hannover (Deutschland)

[**] Die vollständig ausgetauschten Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 -Kristalle wurden an der Universität Hannover hergestellt. Die elektrochemischen Untersuchungen wurden an der Osaka University durchgeführt. J.K. dankt der Japan Society for the Promotion of Science (JSPS) für ein Forschungsstipendium.

teverteilungen durch die Mobilität der dreiwertigen Kationen indirekt interpretiert werden. Ob es sich dabei allerdings wirklich um eine Ionenleitung über die dreiwertigen Kationen handelt, wird von Kritikern angezweifelt. Alternative Interpretationen der experimentellen Daten sind ebenfalls möglich. Des Weiteren besteht das fundamentale Problem, den Austausch der Na^+ -Ionen in $\text{Na}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ gegen andere Kationen nicht zu 100 % ausführen zu können. In den resultierenden $\text{Ln}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristallen ist daher stets noch ein merklicher Anteil an nicht ausgetauschten Na^+ -Ionen vorhanden, der einen entsprechenden Einfluss auf die Leitfähigkeitsmessungen ausübt und so zu Missinterpretationen führen kann. Ebenso darf man davon ausgehen, dass zweiwertige Mg^{2+} -Ionen in den Leitungsschichten vorhanden sind: Um die metastabile $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase zu stabilisieren, wird üblicherweise zur Synthese von $\text{Na}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ Magnesiumoxid eingesetzt, das sich idealerweise ausschließlich in die Spinellblöcke der Kristallstruktur einbaut. Eine partielle Einlagerung auch in die Leitungsebenen kann jedoch nicht ausgeschlossen werden. Diese Mg^{2+} -Ionen wären dann auch als mobil anzunehmen und würden die Leitfähigkeitsdaten beeinflussen.

Mit Blick auf die in den Leitungsschichten vorhandenen unterschiedlichen Kationen ist daher eine *direkte* Identifizierung der sich im elektrischen Potentialgradienten bewegenden Ladungsträger unbedingt notwendig. Für diesen Zweck hat sich die Gleichstromelektrolyse als die Methode der Wahl herausgestellt. Sie wurde bereits mehrfach erfolgreich zur Identifizierung der elektrischen Leitung über dreiwertige Kationen von Verbindungen eingesetzt, die im $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ -Strukturtyp kristallisieren.^[16] Die zu untersuchende Probe wird dabei für einen bestimmten Zeitraum einer konstanten elektrischen Potentialdifferenz ausgesetzt. Während der Elektrolyse wandern die beweglichen Kationen von der Anode zur Kathode und es kommt bei Verwendung ionenblockierender Elektroden zu charakteristischen Konzentrationsumverteilungen innerhalb der Probe, die sich physikalisch messen lassen.

Von entscheidender Bedeutung für den Nachweis der elektrischen Leitung über dreiwertige Kationen in $\text{M}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist die Temperatur, bei der die Elektrolyse durchgeführt wird. In der Literatur findet sich eine temperaturabhängige Interpretation der gemessenen Ionenleitfähigkeitsdaten von $\text{M}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$).^[15] Dementsprechend basiert bei tiefen Temperaturen ($T < 250^\circ\text{C}$) die Ionenleitung vornehmlich auf dem Transport der verbliebenen, nicht ausgetauschten Na^+ -Ionen. Hingegen sind bei höheren Temperaturen auch die dreiwertigen Kationen mobil und es findet eine gemischte Kationenleitung statt. Dieser Übergang zeigt sich im Arrhenius-Diagramm durch einen bei ca. 250°C stattfindenden Wechsel der Aktivierungsenergien E_a (mit $E_a(T > 250^\circ\text{C}) > E_a(T < 250^\circ\text{C})$).

Basierend auf diesem Modell wurden zwei Elektrolyseexperimente oberhalb und unterhalb der Übergangstemperatur durchgeführt, um durch die zu erwartenden unterschiedlichen Kationenverteilungen eindeutig auf die Nd^{3+} -Ionenleitung schließen zu können. Die Versuchsdurchführung ist schematisch in Abbildung 1 wiedergegeben. Mehrere durch einen Ionenaustausch von $\text{Na}^+-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit NdCl_3 hergestellte $\text{Nd}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle^[17] wurden zwischen zwei ionenblockierenden Platinelektroden positioniert^[18] und

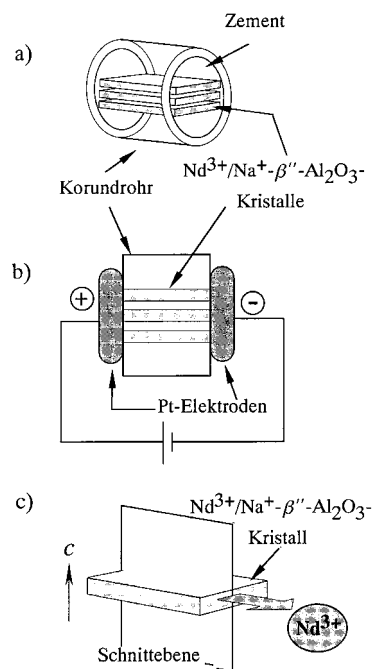


Abbildung 1. Schematische Darstellung der Pellets, der Elektrolyseversuche und der EMPA-Probenvorbereitung. a) Mehrere $\text{Nd}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle sind in einem Korundrohr mit Zement fixiert. b) Elektrolysezelle mit nichtreversiblen Pt-Elektroden, die senkrecht zu den Leitungsschichten der Kristalle angeordnet sind. c) Schnittebene senkrecht zur Leitungsschicht in $\text{Nd}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$. Der entsprechende Querschnitt (von Anode zur Kathode) wurde durch EPMA-Messungen charakterisiert.

einer konstanten Gleichspannung^[19] ausgesetzt.^[20] Wie in Abbildung 1c dargestellt, wurden die Kristalle nach der Elektrolyse senkrecht zur Plattenebene, d.h. senkrecht zur Leitungsschichtebene, in der die Kationenleitung in $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ stattfindet, zerschnitten. Mittels EPMA (electron probe microanalysis) wurden Konzentrationsprofile über den gesamten Probenquerschnitt (von der Anoden- zur Kathodenseite) für die Elemente Natrium, Neodym, Aluminium und Magnesium erstellt. Ebenso wurden die anodische und die kathodische Oberfläche der Kristalle mit Hilfe von EPMA-Messungen charakterisiert.

Die Zusammensetzung der zur Elektrolyse verwendeten Kristalle wurde durch EPMA-Messungen bestimmt. Die durchschnittliche Zusammensetzung aller verwendeten $\text{Nd}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristalle (gemittelt über zehn Exemplare) ergab sich zu $\text{Na}_{0.04}\text{Nd}_{0.57}\text{Mg}_{0.52}\text{Al}_{10.43}\text{O}_{17.04}$ mit einem Austauschgrad von 97.6 %.^[21] Es sind also noch 2–3 % (bezogen auf den ursprünglichen Na^+ -Gehalt) Na^+ -Ionen in den Proben vorhanden. Abbildung 2 zeigt das Konzentrationsprofil der Elemente Na und Nd für einen bei einer Temperatur von 250°C elektrolysierten $\text{Nd}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Kristall. Die Na-Konzentration ist im Vergleich zur gleichmäßigen Verteilung innerhalb der Probe an der Kathodenseite deutlich erhöht. Für Neodym hingegen findet sich innerhalb des Kristalls eine vergleichsweise homogene Verteilung, während die Konzentration an der Kathodenseite nur leicht ansteigt. Zum Vergleich sei angemerkt, dass der Konzentrationsverlauf für Na, Nd, Mg und Al in einer nichtelektrolysierten $\text{Nd}^{3+}-\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Probe (hier nicht dargestellt) über den gesamten Probenquerschnitt homogen war und keine merklichen Intensitätsschwankungen festgestellt werden konnten. Die Erhöhung

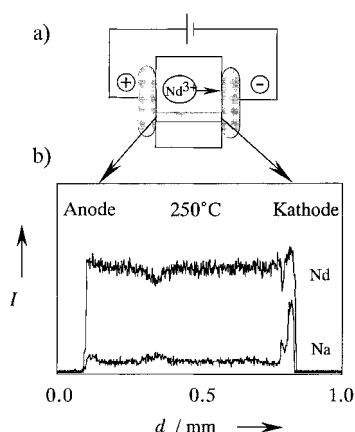


Abbildung 2. a) Schematische Darstellung der Elektrolysezelle. b) Na- und Nd-Konzentrationsprofile über den gesamten Querschnitt (von Anode zur Kathode) eines bei 250 °C elektrolysierten Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 -Kristalls.

des Na-Gehaltes an der Kathode resultiert aus der Beweglichkeit der Na^+ -Ionen, die sich während der Elektrolyse zur Kathodenseite bewegen. Dort kommt es aufgrund der ionenblockierenden Eigenschaft der Platinelektrode zur Akkumulation. Die Nd^{3+} -Ionen hingegen sind bei dieser relativ tiefen Temperatur nicht hinreichend mobil und ein deutlicher Anstieg der Nd-Konzentration an der Kathodenseite bleibt aus. Bei Temperaturen kleiner 250 °C können daher die Na^+ -Ionen als alleinige Ladungsträger angenommen werden.

Ein anderes Bild ergibt sich für die Elektrolyse eines Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 -Kristalls bei der deutlich über der Übergangstemperatur liegenden Temperatur von 650 °C. Die gemessenen Konzentrationsprofile für Na, Nd und Mg sind in Abbildung 3 dargestellt. Wie in Abbildung 2 findet sich auch hier ein

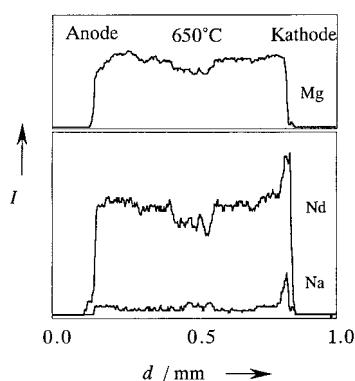


Abbildung 3. Na-, Nd- und Mg-Konzentrationsprofile über den gesamten Querschnitt (von Anode zur Kathode) eines bei 650 °C elektrolysierten Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 -Kristalls. Der krasse Konzentrationsabfall in der Mitte des Querschnittes ist durch ein größeres Loch im untersuchten Abschnitt des Kristalls bedingt.

positiver Na-Konzentrationsgradient an der Kathodenseite der Probe. Demgegenüber ist allerdings die Nd-Konzentration an der Kathode drastisch erhöht. Dieses Ergebnis unterscheidet sich eklatant von dem Resultat der Tieftemperaturelektrolyse. Im Einklang mit dem oben erwähnten Modell zur Ionenleitung in M^{3+} - β'' - Al_2O_3 ^[15] sind bei höheren Temperaturen ($T > 250$ °C) auch die dreiwertigen Nd^{3+} -Ionen mobil. Gemeinsam mit den Na^+ -Ionen kommt es unter dem

Einfluss des elektrischen Potentialgradienten zu einer Wanderung der Nd^{3+} -Ionen durch den Kristall und zu einer entsprechenden Anhäufung an der Pt-Kathode. In Tabelle 1 sind die gemittelten Daten der Elementanalyse (EPMA) für einige ausgewählte Ausschnitte (Punktanalysen) der anodischen und kathodischen Oberfläche der bei hohen Temperaturen elektrolysierten Probe wiedergegeben und den entsprechenden Werten der Elektrolyse gegenübergestellt. Im Vergleich zur nichtelektrolysierten Probe sind die Nd- und Na-Konzentrationen an der Kathodenoberfläche deutlich angestiegen, während der Gehalt beider Elemente an der Anodenseite entsprechend herabgesetzt ist.

Tabelle 1. Kationen-Elementanalyse (EPMA) der kathodischen und anodischen Oberfläche einer Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 -Probe vor und nach der Elektrolyse bei 650 °C. Die Werte sind in Atomprozenten (Atom-%) angegeben und sind Mittelwerte aus acht Messungen an verschiedenen Orten der Probe.

Element:	Na	Nd	Mg	Al
vor der Elektrolyse (Kathode und Anode)	0.4	4.9	4.5	90.2
nach der Elektrolyse (Kathode)	0.7	28.9	2.5	67.9
nach der Elektrolyse (Anode)	0	2.3	4.8	92.9

Sämtliche der diskutierten Beobachtungen weisen damit eindeutig auf bewegliche Nd^{3+} -Ionen (und Na^+ -Ionen) in Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 hin. An der Anodenseite des Pellets findet während der Elektrolyse eine Zersetzung der Probe statt. Die dabei freigesetzten Nd^{3+} - und Na^+ -Ionen wandern unter dem Einfluss des elektrischen Potentialgradienten von der anodischen Seite durch den Festkörper zur kathodischen Oberfläche der Probe, wo es daraufhin zur Akkumulation kommt, die sich in den entsprechenden durch EPMA nachgewiesenen Konzentrationserhöhungen widerspiegelt. An der Anodenseite der Probe hingegen bleiben überwiegend Aluminium- und Magnesiumoxide zurück.^[22] Eine derartige Konzentrationsumverteilung des Neodyms könnte nicht stattfinden, wenn die Nd^{3+} -Ionen in der Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 -Matrix unbeweglich wären. Es ist nicht möglich, die Resultate lediglich mit elektrolytischer Zersetzung und/oder chemischer Reaktion des Elektrolyten mit der Atmosphäre zu erklären ohne bewegliche Ladungsträger anzunehmen. Diese Befunde sind somit der erste direkte und eindeutige Hinweis auf eine in β'' - Al_2O_3 stattfindende elektrische Leitung über dreiwertige Kationen.

Mit Blick auf den recht gleichförmigen Mg-Konzentrationsverlauf über den gesamten Probenquerschnitt sowohl bei tiefen als auch bei hohen Temperaturen (Abbildung 3) lässt sich zudem schließen, dass diese Kationen nicht mobil sind. Die Messungen bestätigen demnach den ausschließlichen Einbau der Mg^{2+} -Ionen in die Spinellblöcke. In analogen Messungen wurde auch für Aluminium die Nichtmobilität nachgewiesen (Konzentrationsprofil hier nicht dargestellt). Ergänzende Experimente, z. B. Polarisationsmessungen oder O_2 -Partialdruck-abhängige Leitfähigkeitsmessungen, wurden zur weiteren Charakterisierung des Festkörperelektrolyten Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 durchgeführt. Die detaillierte Beschreibung dieser Experimente liegt jedoch außerhalb des Rahmens dieses Artikels und ist aus Platzgründen nicht eingefügt. Die

elektrische Leitung in Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 wird also weder durch elektronische noch durch O^{2-} -Ladungsträger verursacht.

Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 lässt sich den hier vorgestellten Befunden zufolge als Festkörperelektrolyt charakterisieren, in dem mobile dreiwertige Kationen den elektrischen Strom transportieren. Jedoch kann der Einfluss der noch in geringer Zahl vorhandenen nicht ausgetauschten Na^+ -Ionen auf das Leitfähigkeitsverhalten nicht vernachlässigt werden. Bei tiefen Temperaturen findet der Stromfluss ausschließlich über die Na^+ -Ionen statt, während es bei hohen Temperaturen zu einer gemischten Kationenleitung kommt, in der auch die Nd^{3+} -Ionen zum Stromtransport beitragen. Mit diesen Untersuchungen konnte zum ersten Mal direkt gezeigt werden, dass selbst hochgeladene dreiwertige Kationen in der β'' - Al_2O_3 -Matrix mobil sein können. Für zukünftige Untersuchungen bleibt das ehrgeizige Ziel erhalten, den Stromtransport über dreiwertige Ladungsträger nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ zu bestimmen. Diese Herausforderung lässt sich experimentell, z.B. mit Hilfe von „Tubandt-Elektrolysen“, bewerkstelligen.

Eingegangen am 12. Juli 1999,
veränderte Fassung am 6. September 1999 [Z13709]

- [1] Y.-F. Y. Yao, J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 2453.
- [2] G. C. Farrington, J. L. Briant in *Fast Ion Transport in Solids* (Hrsg.: P. Vashita, J. N. Mundy, G. K. Shenoy), Elsevier, North-Holland, **1979**, S. 395–400.
- [3] J. O. Thomas, M. Aldén, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* **1983**, 9/10, 301.
- [4] R. Seevers, J. DeNuzzio, G. C. Farrington, B. Dunn, *J. Solid State Chem.* **1983**, 50, 146.
- [5] G. S. Rohrer, G. C. Farrington, *J. Solid State Chem.* **1990**, 85, 299.
- [6] B. Dunn, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* **1983**, 9/10, 223.
- [7] Der Begriff „tiefe Temperatur“ ist hierbei im Zusammenhang mit der „normalisierten Temperatur“ $T_n < 0.5$ zu verstehen; $T_n = T_a/T_m$ (T_a = aktuelle Temperatur, T_m = Schmelzpunkt der betrachteten Verbindung).
- [8] F. Tietz, W. Urland, *Solid State Ionics* **1995**, 78, 35.
- [9] J. Köhler, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 231.
- [10] J. Köhler, W. Urland, *Solid State Ionics* **1996**, 86–88, 93.
- [11] J. Köhler, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **1996**, 127, 161.
- [12] W. Carrillo-Cabrera, J. O. Thomas, G. C. Farrington, *Solid State Ionics* **1983**, 9/10, 245.
- [13] J. Köhler, W. Urland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 191.
- [14] J. Köhler, W. Urland, *J. Solid State Chem.* **1996**, 124, 169.
- [15] J. Köhler, W. Urland, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 150; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 85.
- [16] J. Köhler, N. Imanaka, G. Adachi, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3790.
- [17] Na^+ - β'' - Al_2O_3 -Kristalle wurden über die Flux-Evaporation-Methode durch langsames Abdampfen des Flussmittels Na_2O bei ca. 1700°C hergestellt. Für den Ionenaustausch werden die Na^+ - β'' - Al_2O_3 -Kristalle 6 d unter Argon in geschmolzenem wasserfreiem NdCl_3 auf 760°C erhitzt. Die Kristalle hatten nach dem Austausch die für Nd^{3+} typisch blauviolette Eigenfarbe.
- [18] Die Kristalle wurden durch Einsetzen in ein Korundrohr und Ausfüllen der verbleibenden Zwischenräume mit einem erhärtenden Flüssigzement fixiert.
- [19] Die angelegte Gleichspannung betrug in beiden Versuchen 6 V. Im Falle der Tieftemperatur-elektrolyse ($T = 250^\circ\text{C}$) wurde die Probe 130 d elektrolysiert, im Fall der Hochtemperaturanalyse ($T = 650^\circ\text{C}$) 16 d.
- [20] Bei Verwendung nichtreversibler Elektroden muss die angelegte Spannung oberhalb der Zersetzungsspannung des Elektrolyten liegen, damit es zu einem stetigen Ladungsträgerfluss kommt. Diese Zersetzungsspannung wurde im Fall von Nd^{3+} - β'' - Al_2O_3 in Vorversuchen zu 1.5–2 V bestimmt.

- [21] Der Austauschgrad bezieht sich auf den ursprünglichen Na^+ -Gehalt der eingesetzten Na^+ - β'' - Al_2O_3 -Kristalle.
- [22] Die quantitative Bestimmung der Überföhrungszahlen ist nicht möglich, da die absolute Masse der transportierten Ladungsträger unbestimmbar bleibt. Die Mikrosondenanalyse gibt lediglich eine relative Elementverteilung an den Oberflächen des elektrolysierten Pellets wieder, wobei allerdings die in den tieferen Schichten befindlichen Kationen vernachlässigt werden.

Einfache Synthese vierfach Acceptor-substituierter Alkene durch formale Dehydrodimerisierung von Malonsäureestern**

Torsten Linker* und Ursula Linker

Professor Bernd Giese zum 60. Geburtstag gewidmet

Acceptor-substituierte Alkene haben als Vorstufen für Diels-Alder-Reaktionen, Michael-Additionen oder Polymerisationen große Bedeutung. Aufgrund der elektronischen Eigenschaften erweisen sich Ethentetracarbonsäureester, für die allerdings keine einfachen Synthesemethoden existieren, als besonders reaktiv. Klassische Verfahren gehen von Halogenmalonsäurediestern und Natrium oder Mesoxalsäure aus,^[1] während modernere Varianten über die Dimerisierung von Malonsäurediestern einen Überschuss an Oxidationsmittel oder den Einsatz von Azoverbindungen erfordern.^[2] Zudem besteht der Nachteil aller Methoden in den nur mäßigen Ausbeuten. Wir berichten hier über einen einfachen neuen Zugang zu vierfach Acceptor-substituierten Alkenen über eine formale zweistufige Dehydrodimerisierung von Malonsäurediestern, der sich durch kostengünstige Reagentien und sehr gute Ausbeuten auszeichnet.

Im Rahmen unserer Untersuchungen Übergangsmetall-vermittelter Radikalreaktionen^[3] führten wir die Addition von Malonsäuredimethylester **1a** an verschiedene Alkene durch. Um die Ausbeuten solcher Reaktionen weiter zu steigern, interessierten wir uns für Umsetzungen unter Ultraschallbehandlung, die sich durch milde Bedingungen auszeichnen. Solche Reaktionen haben in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen^[4] und fanden auch schon für Übergangsmetall-vermittelte Radikalreaktionen Verwendung.^[5] Allerdings zeigten unsere Untersuchungen bald, dass die Ultraschallreaktionen keine Additionsprodukte, sondern in guten Ausbeuten den Alkohol **2a** liefern. Um diese überraschende Reaktion zu optimieren, wurde Malonsäuredimethylester **1a** ohne Alkene unter verschiedenen Bedingungen beschallt (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. T. Linker, Dr. U. Linker
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-685-4269
E-mail: torsten.linker@po.uni-stuttgart.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 347 „Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle“) gefördert.