

# Festkörperchemie auf der Nanoskala: Ionentransport über Zwischengitterplätze oder Leerstellen?

Cornelia Bothe, Andreas Kornowski, Hans Tornatzky, Christian Schmidtke, Holger Lange, Janina Maultzsch und Horst Weller\*

**Abstract:** Wieso können Ionenaustauschprozesse in Nanokristallen unter Erhaltung von Form und Größe erfolgen, und wieso ist der Ionentransport viel schneller, als man es von klassischen Interdiffusionsprozessen in makrokristallinen Festkörpern erwarten würde? Wir haben diese Prozesse auf der molekularen Skala anhand einiger Modellreaktionen mittels hochauflösender und analytischer Elektronenmikroskopie in temperaturabhängigen kinetischen Untersuchungen verfolgt. Die Ergebnisse belegen eindeutig einen ausschließlich über Zwischengitterplätze erfolgenden Diffusionsprozess, gefolgt von einem „Kick-out“ zur Verdrängung einzelner Ionen von Gitterplätzen, das ohne Bildung von Leerstellen auskommt und für nanokristalline Systeme bisher noch nicht diskutiert wurde.

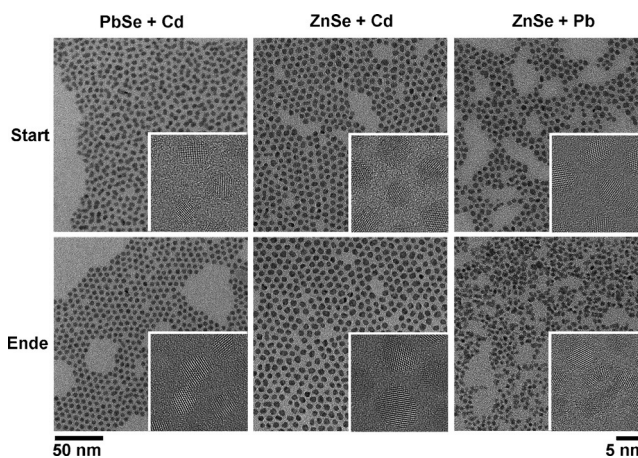
Nanokristalle eignen sich hervorragend für das Studium von Festkörperreaktionen. Nicht nur die Tatsache, dass das große Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis die thermodynamischen Eigenschaften maßgeblich bestimmt, sondern auch, dass die Partikel als sehr einheitliche Einkristalle vorliegen und dass man spektroskopische und analytische Methoden wie in homogener Lösung einsetzen kann, führten bereits in den 90er Jahren zu eindrucksvollen Erkenntnissen. So konnte man ein sehr detailliertes Bild der druckinduzierten Phasenumwandlung von hexagonalen CdSe-Nanokristallen in die Steinsalz-Phase gewinnen<sup>[1,2]</sup> oder auch die Größenabhängigkeit des Schmelzpunktes von Nanopartikeln aufzeigen.<sup>[3,4]</sup>

Ein aktuelles Gebiet der Nanochemie befasst sich heute mit Ionenaustauschreaktionen in Nanokristallen. Basierend

auf den bahnbrechenden Arbeiten zur Erzeugung zwiebel-schalenförmig aufgebauter CdS-HgS-CdS-Kern-Schale-Schale-Partikel<sup>[5–8]</sup> mittels Ionenaustausch, wurde über eine Reihe von Reaktionen berichtet, bei denen ein teilweiser oder kompletter Austausch der Kationen unter Größen- und Formerhaltung zu Nanokristallen führt, die auf direktem Wege manchmal schwierig herzustellen sind. Dabei wird immer wieder die Frage kontrovers diskutiert, ob der Ionentransport und der eigentliche Austausch über Zwischen-gitterplätze oder über Vakanzen erfolgt und welche Parameter dies gegebenenfalls bestimmen. Zur Klärung dieser Fragen haben wir drei Modellsysteme betrachtet, die in unseren Augen eine besonders interessante Situation darstellen [Reaktion (1)–(3)].



Der Austausch nach Reaktion (1) wurde an zwei verschieden großen sphärischen Partikelproben (5 nm und 10 nm Durchmesser) und elongierten Partikeln (Stäbe mit einem Durchmesser-zu-Längen-Verhältnis von 4.5) durchgeführt. Für den Austausch nach Reaktion (2) und (3) wurden etwa 5 nm große ZnSe-Nanopartikel verwendet. In Abbildung 1 sind die 5 nm sphärischen Nanopartikel der Reaktionen (1), (2) und (3) vor und nach dem Austausch gezeigt.



**Abbildung 1.** TEM- und HRTEM-Aufnahmen (Einschub) der Nanoteilchen vor („Start“) und nach („Ende“) dem Kationenaustausch.

[\*] Dr. C. Bothe, A. Kornowski, Dr. C. Schmidtke, Prof. Dr. H. Lange, Prof. Dr. H. Weller

Institut für Physikalische Chemie, Fachbereich Chemie  
Universität Hamburg  
Grindelallee 117, 20146 Hamburg (Deutschland)  
E-Mail: [weller@chemie.uni-hamburg.de](mailto:weller@chemie.uni-hamburg.de)

H. Tornatzky, Prof. Dr. J. Maultzsch  
Institut für Festkörperphysik, Technische Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)

Prof. Dr. H. Weller  
Centrum für Angewandte Nanotechnologie  
Grindelallee 117, 20146 Hamburg (Deutschland)

Prof. Dr. H. Lange, Prof. Dr. H. Weller  
The Hamburg Centre for Ultrafast Imaging (CUI)  
Luruper Chaussee 149, 22761 Hamburg (Deutschland)

Prof. Dr. H. Weller  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
King Abdulaziz University, Jeddah (Saudi Arabien)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507263> zu finden.

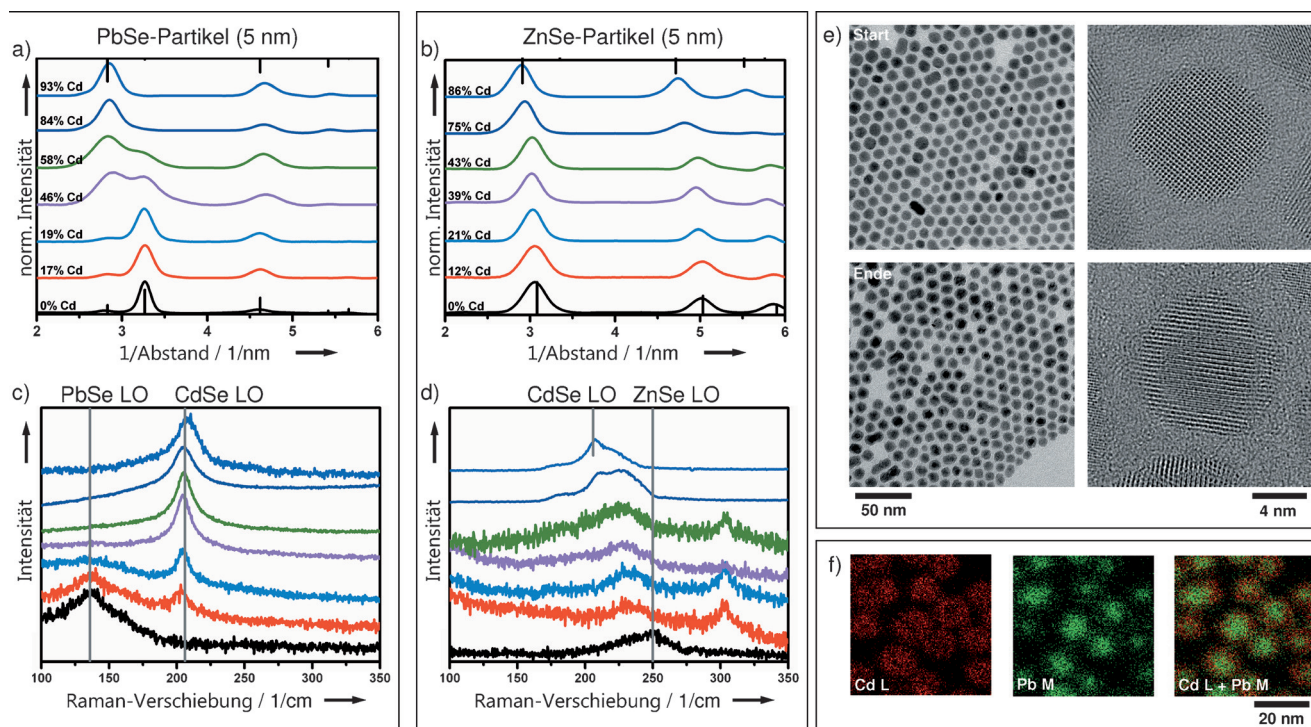
Auffällig ist, dass sich bei den Reaktionen (1) und (2) die Größe und die Form der eingesetzten Partikel nicht ändern, während bei Reaktion (3) eine deutliche Veränderung der Partikelmorphologie auftritt. Wir erklären diesen Befund zum einen mit den unterschiedlichen Diffusions- oder Austauschmechanismen und zum anderen mit den unterschiedlichen Ionenradien ( $\text{Zn}^{2+}$ : 60 pm,  $\text{Cd}^{2+}$ : 78 pm,  $\text{Pb}^{2+}$ : 119 pm)<sup>[9]</sup> und den daraus resultierenden Gitterkonstanten. Die Abweichung vom PbSe- ( $a = 6.1213 \text{ \AA}$ ) zum CdSe-Gitter ( $a = 6.077 \text{ \AA}$ ) beträgt lediglich ca. 1%, wohingegen die Abweichung zum ZnSe-Gitter ( $a = 5.618 \text{ \AA}$ ) ca. 9% beträgt. Dies hat zur Folge, dass die vorhandenen Oktaederlücken im ZnSe zu klein für Bleiionen sind. Ein Austausch mit Bleiionen kann daher nur an der Oberfläche erfolgen. Dringen die Bleiionen, getrieben durch den hohen Bleiüberschuss und die höhere Bindungsenergie ( $\text{ZnSe } 136 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,<sup>[10]</sup>  $\text{PbSe } 302 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[11]</sup>), tiefer in den Kristall ein, kommt es zu einem Auflösen der Kristalle.

Wir haben uns deshalb für weitergehende Studien des Transport- und Austauschprozesses nur noch mit den Reaktionen (1) und (2) befasst. Trotz der Größen- und Formhaltung führen diese Reaktionen zu unterschiedlich strukturierten Produkten. Die Elektronenbeugung und die Raman-spektroskopischen Ensemblemessungen (siehe Abbildung 2 bzw. Abbildung S12,S13) zeigen dies deutlich. Bei Reaktion (1) bleiben während des gesamten Austausches die Beugungsreflexe und longitudinal-optischen(LO) Phononenbanden der reinen PbSe- und CdSe-Phasen erhalten. Nur die

relativen Intensitäten ändern sich, was die Bildung einer Kern-Schale-Struktur mit wachsender Schalendicke bestätigt.<sup>[12]</sup> Im Fall von Reaktion (2) erfolgt dagegen eine kontinuierliche Verschiebung der Beugungsreflexe und der LO-Frequenzen von ZnSe zu CdSe, was ein klares Indiz für eine Mischkristallbildung mit homogener Durchmischung ist.<sup>[13]</sup> Die Bildung einer Kern-Schale-Struktur ist auch in den TEM-Aufnahmen und den EDX-Elementverteilungsbildern (Abbildung 2e und f) von sphärischen (10 nm) PbSe-Nanoteilchen klar zu erkennen.

Um die Frage der Transportmechanismen innerhalb der Kristalle zu klären, hilft zunächst ein Blick auf die jeweiligen Kristallstrukturen. Wie mittels Elektronenbeugung und Raman-Messungen gezeigt, erfolgt bei Reaktion (1) eine Phasenumwandlung von kubischem PbSe in der Steinsalz-Struktur (Koordinationszahl 6) in die kubische CdSe-Zinkblende-Phase (Koordinationszahl 4), während bei Reaktion (2) ein Kationenaustausch unter Erhaltung der kubischen Zinkblende Struktur erfolgt.

Die beteiligten Gitterstrukturen sind in Abbildung 3 gezeigt. Besonders interessant ist hierbei die Tatsache, dass im Fall von Reaktion (1) die Zwischengitterplätze des PbSe die Gitterplätze des zu bildenden CdSe darstellen und umgekehrt, während bei Reaktion (2) ein Austausch auf den Gitterplätzen erfolgen muss. Die in der Literatur beschriebenen Mechanismen für den Kationenaustausch in Nanokristallen gehen von der Diffusion über Leerstellen aus, sowohl für den Austausch von PbSe mit Cadmiumionen<sup>[14,15]</sup> als auch von



**Abbildung 2.** Vergleich der PbSe- und ZnSe-Partikel. Rotationsprofile der Elektronenbeugung der 5 nm PbS-Partikel mit  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen (a) und der 5 nm großen ZnSe-Partikel mit  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen (b). Raman-Spektren der 5 nm PbS-Partikel mit  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen (c) und der 5 nm großen ZnSe-Partikel mit  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen (d). Die Reihenfolge der Spektren ist identisch mit denen der Elektronenbeugung. Die Bande bei  $300 \text{ cm}^{-1}$  stammt von dem Si-Träger. Die stark ausgetauschten ZnSe-Partikel wurden aufgrund der starken Lumineszenz unter veränderten Bedingungen gemessen (siehe die Hintergrundinformationen). e) TEM- und HRTEM-Aufnahmen von PbSe-Nanoteilchen mit 10 nm Durchmesser vor („Start“) und nach Kationenaustausch („Ende“). f) EDX-Elementverteilungsbilder von PbSe nach Kationenaustausch: Pb M, Cd L und deren Überlagerung.

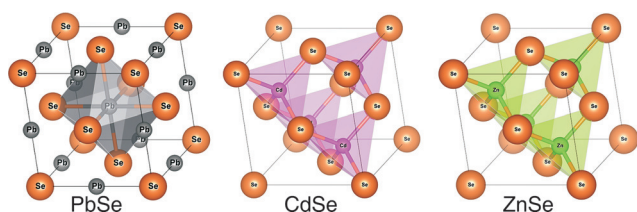


Abbildung 3. Darstellung der Gitterstrukturen.

ZnSe mit Cadmiumionen.<sup>[16,17]</sup> Die Leerstellenkonzentration innerhalb von Nanokristallen ist bedingt durch die kurzen Diffusionswege und die damit verbundene ausgeprägte Selbstreinigung allerdings äußerst gering.<sup>[18–20]</sup> Ein Diffusionsmechanismus über Leerstellen ist daher unwahrscheinlich. Zudem benötigt eine Festkörperreaktion, die über die Bildung von Leerstellen abläuft, eine Aktivierungsenergie im dreistelligen  $\text{kJ mol}^{-1}$ -Bereich, wohingegen eine Austauschreaktion ohne Bildung von Leerstellen nur Werte im zweistelligen Bereich aufweist.<sup>[21,23]</sup> Die Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Kationenaustausch der Systeme (1) und (2) ermöglicht deshalb eine Aufklärung der Diffusions- und Austauschmechanismen.

Hierfür haben wir die Reaktionen nach Zugabe der jeweiligen austauschenden Ionenspezies temperatur- bzw. zeitabhängig mithilfe von TEM/EDX-Elementanalytik (Abbildung S1–S5) und UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die optischen Eigenschaften (Absorption und Fluoreszenz) ändern sich deutlich mit der Zusammensetzung während des Kationenaustausches (Abbildung S6–S8).

Für diese Experimente wurde jeweils ein zwei- bis fünf-facher  $\text{Cd}^{2+}$ -Überschuss bezogen auf den  $\text{Pb}^{2+}$ - oder  $\text{Zn}^{2+}$ -Gehalt der Probe eingesetzt. Eine Konzentrationsabhängigkeit des Austausches von der  $\text{Cd}^{2+}$ -Ionen-Konzentration wurde nicht gefunden, solange Cd im Überschuss eingesetzt wurde. Eine Darstellung des Umsatzes als Funktion der Reaktionszeit zeigt zwei ausgeprägte Bereiche (Abbildung S9–S11). In den ersten Minuten erfolgt ein rascher Umsatz bis zu etwa 30%, danach verlangsamt sich die Reaktion deutlich. Der anfängliche schnelle Umsatz lässt sich klar der direkten Oberflächenreaktion zuordnen, da dieser Anteil mit der Größe der eingesetzten Partikel variiert und recht genau der errechneten Zahl an Oberflächenplätzen entspricht. Aus dem langsamen Umsatz lassen sich die gemittelten Geschwindigkeitskonstanten der Diffusion für den Kationenaustausch bestimmen. Dazu wurde der Umsatz nach 30 Minuten bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, der Oberflächenanteil abgezogen und die entsprechende Geschwindigkeitskonstante nach 1. Ordnung<sup>[22]</sup> berechnet [Gl. (S2)].

In der sich daraus ergebenden Arrhenius-Auftragung (Abbildung 4a) erkennt man für alle untersuchten Proben zwar Unterschiede in den jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten, jedoch durchgängig Aktivierungsenergien von 30 bis  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Werte sind typisch für einen Ionenaustausch ohne Vakanzbildung.<sup>[23]</sup>

Im Fall des Austausches von  $\text{Pb}^{2+}$  gegen  $\text{Cd}^{2+}$  ergibt sich aufgrund der Kern-Schale-Struktur eine weitere Möglichkeit, die Diffusionskoeffizienten zu ermitteln. Aus dem Umsatz und den elektronenmikroskopischen Aufnahmen haben wir

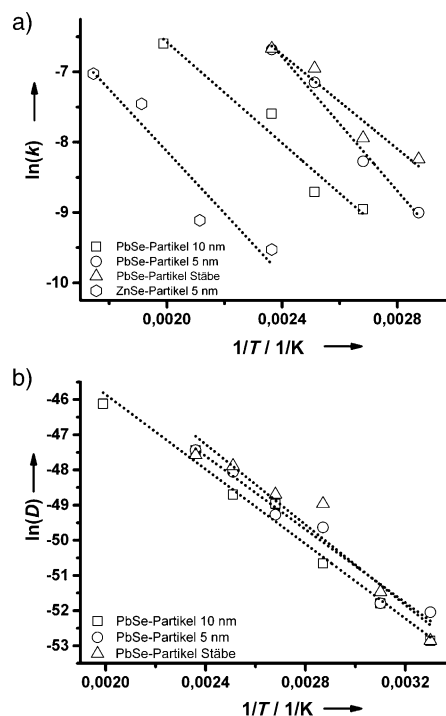
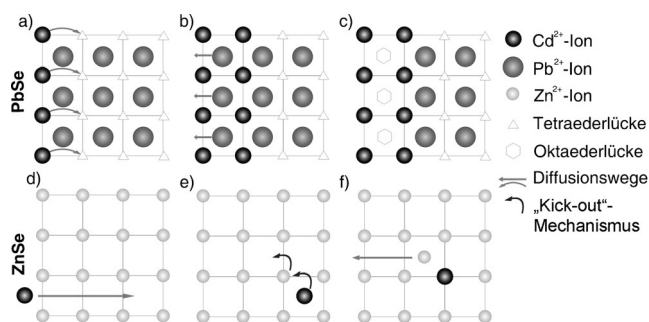


Abbildung 4. Arrhenius-Auftragung der a) Geschwindigkeitskonstanten und b) Diffusionskonstanten ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) mit linearer Regression.

die Schalendicke bestimmt, die sich im Verlauf der Reaktion (1) bis zur vollständigen Umsetzung ergibt. Diese Dicke entspricht dem halben Weg, den  $\text{Cd}^{2+}$ - und  $\text{Pb}^{2+}$ -Ionen insgesamt zurücklegen müssen. Aufgrund der scharfen Grenze zwischen reinem PbSe und CdSe ist auch die Diffusionslänge genau bekannt, und der Diffusionskoeffizient lässt sich einfach aus dem 2. Fick'schen Gesetz ermitteln [Gl. (S3)].<sup>[22,24]</sup> Entsprechende temperaturabhängige Messungen ergaben für alle PbSe-Proben eine Aktivierungsenergie von  $43\text{--}48 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Abbildung 4b), was mit den Daten aus der Auswertung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sehr gut übereinstimmt.

Aufgrund der gefundenen Werte schließen wir, der Ionenaustausch sowohl für Reaktion (1) als auch für Reaktion (2) ohne Leerstellen abläuft. Da aber in Reaktion (1) ein Kern-Schale-System und in Reaktion (2) ein Mischkristall gebildet wird, müssen unterschiedliche Mechanismen für die jeweiligen Reaktionen vorliegen (Schema 1). In Reaktion (1) erfolgt die Diffusion der Cadmiumionen über die freien Tetraederlücken im PbSe. Aufgrund der bereits erwähnten Ähnlichkeit der Gitterkonstanten haben die Tetraederlücken eine nahezu ideale Größe für Cadmiumionen, während alle Oktaederlücken mit Bleiionen besetzt sind. Das Gitter wandelt sich dabei von der Steinsalz-Struktur in die Sphalerit-Struktur um, wobei die Bleiionen über die entstehenden Oktaederlücken im Sphalerit aus den Nanokristall diffundieren. Die, wenn auch geringe, Kontraktion des Gitters schränkt zusätzlich die Rückdiffusion der Bleiionen in das Gitter ein. Der beschriebene Mechanismus führt zu den gezeigten Kern-Schale-Strukturen, bei denen sich eine wachsende CdSe-Schale unter Erhaltung der Form und Größe der ursprünglichen PbSe-Partikel um einen kleiner werdenden





**Schema 1.** Mechanismus für den Kationenaustausch mit Cadmium in a) PbSe-Nanopartikel und b) ZnSe-Nanopartikeln.

PbSe-Kern bildet. Es ist leicht ersichtlich, dass dieser Prozess rein diffusionskontrolliert abläuft. Die ermittelte Aktivierungsenergie ist in diesem Fall also der Wert für die Diffusion über Zwischengitterplätze.

In Reaktion (2) kommt es beim Austausch nicht zu einem Wechsel des Kristallsystems. Sowohl ZnSe als auch CdSe liegen in der Sphalerit-Struktur vor. Cadmiumionen können über die unbesetzten Oktaederlücken und die teilweise unbesetzten Tetraederlücken in den Nanokristall diffundieren. Hierbei ist anzumerken, dass die Oktaederlücken für Cadmiumionen im ZnSe-Gitter das bessere Platzangebot darstellen. Die auf den Zwischengitterplätzen beweglichen Cadmiumionen können dann über einen „Kick-out“-Mechanismus<sup>[25,26]</sup> Zinkionen von ihren Gitterplatz verdrängen, wobei die Zinkionen über Zwischengitterplätze den Nanokristall verlassen. Die Mischkristallbildung erfordert eine statistische Verteilung der Cadmiumionen im ZnSe-Gitter, bevor der eigentliche Austausch erfolgt. Dies bedeutet, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in diesem Fall der Ionenaustausch und nicht die Diffusion ist. Die gemessene Aktivierungsenergie bezieht sich deshalb auf den Kationenaustausch. Dass dieser Wert so klein ist, lässt sich nur mit einem „Kick-out“-Mechanismus erklären,<sup>[23,25,26]</sup> bei dem keine Leerstellen gebildet werden, sondern die sich bildende Leerstelle in einem kooperativen Prozess durch das austauschende Ion aufgefüllt wird, was die Aktivierungsenergie dieses exergonischen Prozesses stark gegenüber der Leerstellenbildung absenkt.

Wir konnten somit zeigen, dass bei einem Überschuss an austauschenden Ionen in der Lösung eine Diffusion in den Nanokristall stattfindet, obwohl keine Leerstellen für den Ionentransport vorhanden sind. Der Transport läuft allein über Zwischengitterplätze ab. In anderen Arbeiten wurde gezeigt, dass bei einem direkten Einbau von Fremdatomen keine Diffusion dieser Fremdatome stattfand („trapped dopant“).<sup>[18,27]</sup> Ebenso haben Sung et al. eine Aktivierungsenergie von  $152 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Interdiffusion von CdSe-ZnSe-Kern-Schale-Partikeln berechnet.<sup>[28]</sup> Diese Untersuchungen fanden jedoch an fertigen Kern-Schale-Partikeln ohne Kationenüberschuss in der Lösung statt. Demzufolge muss dabei zunächst eine Leerstelle erzeugt werden, bevor der Diffusionsprozess auf Zwischengitterplätzen erfolgen kann. Aufgrund der damit verbundenen sehr hohen Aktivierungsenergie erfolgt dieser Prozess bei niedrigen Tempera-

turen praktisch nicht, was auch erklärt, warum Kern-Schale-Partikel meist über Jahre stabil sind und keine Mischkristalle bilden.

Zusammengefasst gibt das Studium von Festkörperreaktionen in Nanokristallen einen sehr detaillierten Einblick in Prozesse auf atomarer Ebene. Aufgrund der starken räumlichen Begrenzung, des Fehlens intrinsischer Leerstellen und der kurzen Diffusionswege lässt sich der für Nanokristalle bisher nicht diskutierte „Kick-out“-Mechanismus zweifelsfrei nachweisen. Dieser Mechanismus wurde in makroskopischen Festkörpern aufgrund auftretender Abweichungen in den Diffusionsprofilen von Dotierungsatomen postuliert. Bei Nanokristallen ist er ein Schlüssel zum Verständnis von Ionenaustauschprozessen.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Exzellenzclusters „Centre for Ultrafast Imaging“ (CUI).

**Stichwörter:** Kationenaustausch · Nanopartikel · PbSe · Reaktionskinetik · ZnSe

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14183–14186  
*Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14389–14393

- [1] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, *Science* **1994**, *265*, 373–376.
- [2] S. H. Tolbert, A. P. Alivisatos, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 595–625.
- [3] A. N. Goldstein, C. M. Echer, A. P. Alivisatos, *Science* **1992**, *256*, 1425–1427.
- [4] P. Buffat, J.-P. Borel, *Phys. Rev. B* **1976**, *13*, 2287–2299.
- [5] A. Häseler, A. Eychmüller, R. Eichberger, M. Giersig, A. Mews, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5333–5340.
- [6] A. Eychmüller, A. Mews, H. Weller, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *208*, 59–62.
- [7] D. Schoos, A. Mews, A. Eychmüller, H. Weller, *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 72–78.
- [8] A. Mews, A. Eychmüller, M. Giersig, D. Schoos, H. Weller, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 934–941.
- [9] B. Y. R. D. Shannon, M. H. N. H. Baur, O. H. Gibbs, M. Eu, V. Cu, *Acta Cryst. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [10] J. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw Hill Book, New York, **1999**.
- [11] R. David, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Chemical Rubber, Ohio, **1997**.
- [12] N. Tschirner, H. Lange, A. Schliwa, A. Biermann, C. Thomsen, K. Lambert, R. Gomes, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 311–318.
- [13] T. Aubert, M. Cirillo, S. Flamee, R. Van Deun, H. Lange, C. Thomsen, Z. Hens, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2388–2390.
- [14] M. Casavola, M. A. Van Huis, S. Bals, K. Lambert, Z. Hens, D. Vanmaekelbergh, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 294–302.
- [15] Y. Justo, L. K. Sagar, S. Flamee, Q. Zhao, Z. H. Physics, *ACS Nano* **2014**, *8*, 7948–7957.
- [16] E. Groeneveld, L. Witteman, M. Lefferts, X. Ke, S. Bals, G. Van Tendeloo, C. de Mello Donega, *ACS Nano* **2013**, *7*, 7913–7930.
- [17] D. Shaw, *J. Cryst. Growth* **1988**, *86*, 778–796.
- [18] S. C. Erwin, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 235433.

- [19] G. M. Dalpian, J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 96, 226802.
- [20] G. Guisbiers, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 2616–2621.
- [21] C. M. Bruff, G. E. Murch, *Chemical Diffusion in Bulk Inhomogeneous Semiconductors*, Springer, Berlin, **1998**.
- [22] R. J. Borg, G. J. Dienes, *An Introduction to Solid State Diffusion*, Academic Press, San Diego, **1988**.
- [23] A. Höglund, C. W. M. Castleton, S. Mirbt, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 113201.
- [24] R. Bürgel, *Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik*, Vieweg Technik, Braunschweig, **1998**.
- [25] U. Gösele, W. Frank, A. Seeger, *Appl. Phys.* **1980**, 23, 361–368.
- [26] U. Gösele, F. Morehead, *J. Appl. Phys.* **1981**, 52, 4617–4619.
- [27] M. Du, S. C. Erwin, A. L. Efros, *Nano Lett.* **2008**, 8, 2878–2882.
- [28] Y. Sung, Y. Lee, K. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9002–9003.

Eingegangen am 4. August 2015  
Online veröffentlicht am 23. Oktober 2015