
Das Bändermodell der metallischen Bindung im Chemieunterricht der Sekundarstufe

Von Holger Wöhrmann und Lutz Stüdel

1. Einleitung

„Im äußeren Bild jedes Stoffes, in seinem Zustand und in seinem Verhalten spiegelt sich das Geschehen im Bereich der atomaren Dimensionen wieder: die Anordnung winzig kleiner Bausteine – eine Architektur im unvorstellbar Kleinen – und ein Wechselspiel von Kräften, die zwischen den atomaren Bausteinen wirken“ [1]. Diese Architektur der atomaren Bausteine ist uns zwar nicht direkt zugänglich; die experimentellen Erfahrungen haben sich jedoch begrifflich in Modellvorstellungen niedergeschlagen. Entsprechend dem Modellcharakter versuchen alle Atommodelle, vom *Bohrschen* bis zum Kugelwolkenmodell von *Kimball*, bestimmte atomare Eigenschaften mit makroskopischen Begriffen zu veranschaulichen. Sie sind daher alle notwendig nur begrenzt gültig und versagen in den jeweils anderen Bereichen.

So vermag das *Bohrsche* Atommodell die Ionenbindung recht gut zu erklären; andere Modelle lassen die kovalente Bindung plausibel erscheinen. Diese beiden Bindungsarten werden in chemischen Lehrbüchern, sei es für den schulischen oder den Universitätsbereich, ausführlich behandelt; neueste Erkenntnisse finden in Neuauflagen jeweils Berücksichtigung.

Anders ist es bei der metallischen Bindung. In allen von uns daraufhin untersuchten Schul- und den meisten Lehrbüchern der Chemie nimmt dieses Kapitel den kleinsten Raum ein. Und beinahe ängstlich wird von vielen an unseren Universitäten benutzten Lehrbüchern der anorganischen Chemie (so z. B. *Klemm, Hofmann-Rüdorff, Hollemann-Wiberg, Cotton-Wilkinson*) das Bändermodell der metallischen Bindung verschwiegen. Obwohl es in anschaulicher Weise die Unterschiede zwischen Leitern, Halbleitern und Isolatoren deuten kann, begnügt man sich meistens mit der *Drude'schen* Theorie des Elektronengases. Diese vermag sicherlich die typischen metallischen Eigenschaften hinrei-

chend zu beschreiben; das exaktere Bändermodell, in einigen Physikbüchern [2], [3] und auch in den „Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie“ (*Christen*) [4] eindrucksvoll vorgestellt, ist unserer Meinung nach jedoch vorzuziehen.

Im folgenden sollen die *Drude'sche* Theorie und ein einfaches Bändermodell vorgestellt und miteinander verglichen werden. Dabei liegt es nicht in unserer Absicht, einer überzogenen Verwissenschaftlichung des Unterrichts das Wort zu reden und etwa die Behandlung einer quantenmechanischen Ableitung des Bändermodells für die Sekundarstufe I zu fordern. Die folgenden Ausführungen sollen jedoch Grundlagen für den Lehrer darstellen, der ein vereinfachtes Bändermodell in der Sekundarstufe I vermitteln will. Über unsere Erfahrungen damit berichten wir kurz im letzten Abschnitt dieses Aufsatzes.

2. Drudes Theorie vom Elektronengas

Metalle stellen nicht nur die Mehrzahl der natürlichen Elemente dar, sie waren auch wesentlich Voraussetzung zur Entwicklung unserer Zivilisation aus der Steinzeit heraus. Der Jahrtausende währende Umgang mit den Metallen, Verarbeitung und Benutzung, haben den Begriff „Metall“ mit einer ganzen Reihe von Vorstellungen verbunden, von denen hier nur die physikalisch-chemischen genannt werden sollen: Verformbarkeit, metallischer Glanz, elektrische und Wärmeleitfähigkeit.

Um eben diese metallischen Eigenschaften zu erklären, ging man schon frühzeitig von der Annahme aus, daß sich in den Metallen, solange sie fest oder flüssig sind, freie Elektronen befinden, die das Metall wie ein (ideales) Gas durchsetzen (*Riecke*, 1898).

Ein Vergleich zwischen Ionen- und Metallbindung läßt uns diese Vorstellungen am ehesten verstehen:

„Beim Kochsalz beispielsweise bewirken starke elektrische Kräfte den Zusammenhalt der Ionen. Und zwar sind im Gitter zwischen die positiv geladenen Natrium-Ionen negativ geladene Chlor-Ionen so eingelagert, daß die Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen überwiegen. Übertragen auf das Metall Natrium wäre es denkbar, daß in einem Gitter aus Natrium-Ionen Elektronen die Rolle der negativ geladenen Chlor-Ionen übernehmen und den Zusammenhalt der positiv geladenen Natrium-Ionen bewirkten. Tatsächlich gibt auch dieses Bild das Wesen der Bindung in Metallen richtig wieder: es sind die elektrischen Anziehungskräfte zwischen Metall-Ionen und Elektronen, die den Gitterverband zusammenhalten.

In einem Punkt allerdings ist dieses Bild unrichtig: Elektronen können nie an bestimmten Plätzen ruhig verweilen. Vielmehr müssen sie sich – auch bei tiefsten Temperaturen – mit riesiger Geschwindigkeit bewegen. Dabei wird genau die Hälfte der Energie aufgezehrt, die aus der Anziehung der Ladungen gewonnen wird. Indem sich Elektronen so frei bewegen und sich zwischen den positiv geladenen Ionen gleichmäßig verteilen, erinnern sie an das Verhalten eines Gases, das jeden ihm zur Verfügung stehenden Raum gleichmäßig ausfüllt. Man spricht daher regelrecht von einem Elektronengas, in das die positiv geladenen Metall-Ionen eingebettet sind.

Auf der einen Seite weitet dieses Elektronengas durch die heftige Bewegung der Elektronen das Gitter des Kristalls auf, und auf der anderen Seite sorgt das Elektronengas durch elektrische Anziehungskräfte – wie ein Kitt – für den Zusammenhalt im Gitterverband“ [1].

Die Gegenwart freier Elektronen verhindert die Aufrechterhaltung eines elektrischen Feldes innerhalb der Metalle. Potentialdifferenzen – beim Anlegen einer Spannung – werden durch Verschiebung von Elektronen sofort ausgeglichen, ohne daß dabei Massentransport wie bei den Elektrolyten aufträte (wenn man die Elektronenmasse vernachlässigt). Leiter dieser Art nennt man „Leiter 1. Klasse“.

Mit Hilfe dieser Theorie der freien Elektronen konnte eine Reihe physikalischer Gesetzmäßigkeiten, z. B. auch das gemeinsame Auftreten von guter elektrischer und Wärmeleitfähigkeit, erklärt werden (*Drude*, 1902). Eine Begründung der Annahme frei beweglicher Elektronen freilich fehlte.

3. Das Bändermodell von Bloch

Das Bändermodell stellt eine Veranschaulichung der Ergebnisse quantenmechanischer Berech-

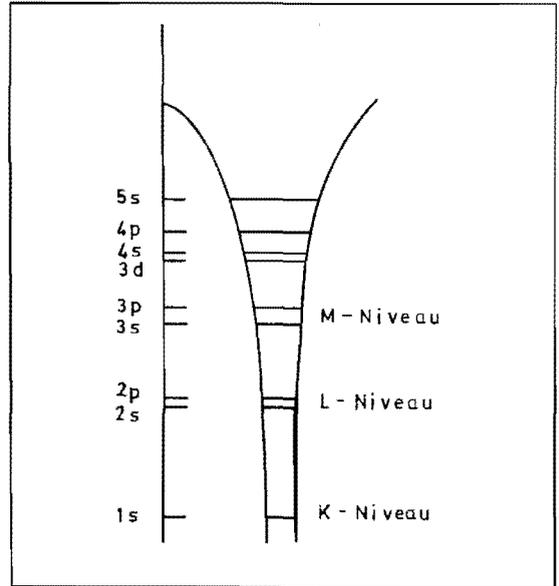


Abb. 1: Termschema eines freien Atoms

nungen dar. Ausgangspunkt ist das freie Metallatom.

Wie die Modellrechnungen zeigen, läßt sich die potentielle Energie der zum Atom gehörigen Elektronen durch eine trichterförmige Kurve (Abb. 1) darstellen. Dabei liegt der Atomrumpf in der Potentialmulde. Die potentielle Energie der Elektronen nimmt mit wachsendem Abstand vom Kern hyperbelartig zu, d. h. je näher ein Elektron dem Atomkern ist, desto fester ist es an diesen gebunden. Die Energiezustände, in denen sich die Elektronen befinden können, sind jedoch nicht kontinuierlich veränderbar. Es können nur diskrete Energieniveaus auftreten. Ein entsprechendes Schema für Atome, die zu einem Kristallgitter vereinigt sind, ist in Abb. 2 dargestellt. Man erkennt (in räumlicher Anordnung zu denken) Potentialberge gleichen Abstandes. Die Potentialkurven der einzelnen Atome sind zu einer Gesamtkurve geworden. Der entscheidende Unterschied zwischen den freien Atomen und den im Gitter befindlichen ist nur der, daß die vorher diskreten Energieniveaus der freien Teilchen im Festkörper durch die Wechselwirkung der Atome gegenseitig gestört und zu Energie-Bändern aufgespalten werden (*Bloch*). Für die Besetzung der innerhalb dieser Bänder auftretenden (eng benachbarten, aber immer noch diskreten) Energieniveaus gilt auch hier das Pauliprinzip, nach dem nur gleichzeitig zwei Elektronen den gleichen Energiezustand einnehmen dürfen. Benachbarte Gitteratome stehen im Sinne der

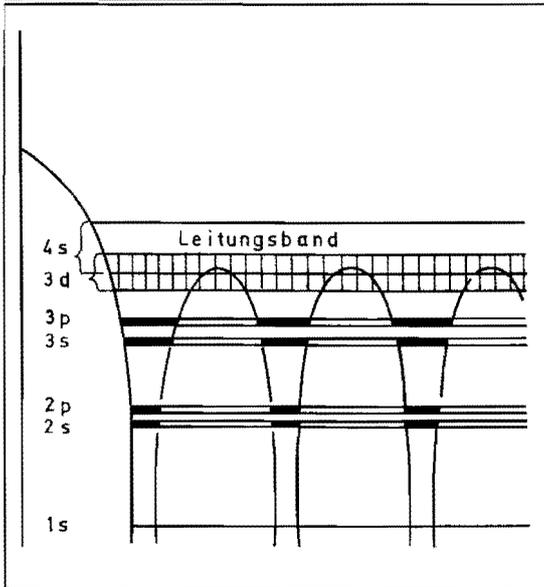
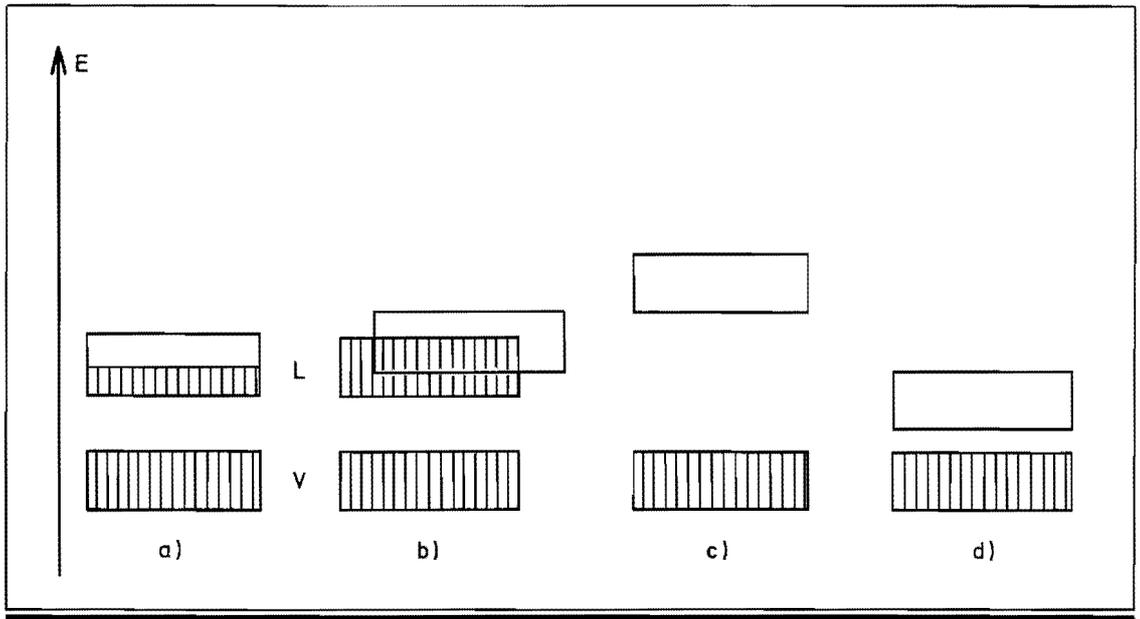


Abb. 2: Bänderschema des Kristallgitters

Wellenmechanik in Elektronenaustausch; es haben sich durchgehende Bänder gebildet, in denen sich die Elektronen bewegen können. Zwischen den Bändern gibt es Energiezonen, die für die Elektronen verboten sind. Das Auftreten dieser verbotenen Zone steht in direktem Zusammenhang mit der Periodizität des Gitters

Abb. 3: Lage der Bänder (schematisch):
a) einwertiges Metall, b) zweiwertiges Metall,
c) Isolator, d) Eigenhalbleiter
(L: Leitfähigkeitsband, V: Valenzband)



eines Festkörpers. Ein direktes Analogon zu den verbotenen Zonen tritt bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Kristallen in Form der Braggschen Reflexionsbedingung auf: Bestimmte Frequenzen unter bestimmten Winkeln sind für den Kristall „verboten“ und werden reflektiert [5].

Zwischen den Elektronen und den Atomrümpfen des Kristalls gibt es keine individuelle Zuordnung mehr, sondern alle diese Teilchen gehören dem Gesamtsystem an.

Ist das oberste von Elektronen besetzte Band vollständig aufgefüllt und ist auch keine Überlappung mit höheren Energieniveaus möglich, so spricht man vom Grund- oder Valenzband. Ist das Band unvollständig besetzt oder kann es Elektronen aus dem darunterliegenden Valenzband leicht aufnehmen, dann bezeichnet man es als Leitfähigkeitsband.

Mit diesem Bändermodell lassen sich die elektrischen Eigenschaften der i. a. voneinander unterschiedenen drei Stoffklassen beschreiben:

1. Metallische Leiter

Metallische Leiter sind gekennzeichnet entweder durch die nur partielle Auffüllung von Bändern oder durch die Überlappung der obersten Bänder.

Ist das Valenzband nur halb besetzt, wie z. B. bei den Alkalimetallen und bei Kupfer, Silber und Gold, dann können sich die Elektronen in diesem Energieband frei bewegen, d.h. das Metall hat eine gute elektrische Leitfähigkeit (Abb. 3a). Die Metalle der zweiten Haupt- und Nebengruppen sollten den elektrischen Strom nicht oder nur schlecht leiten, da das Valenz-

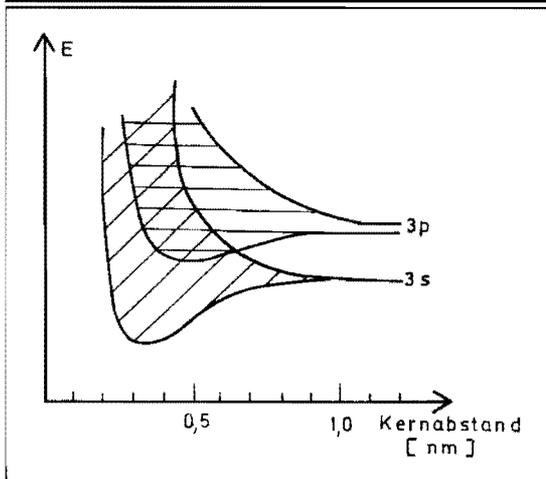


Abb. 4: Überlappung von Energiebändern

band (s-Band) vollständig mit Elektronen besetzt ist. Nun zeigten genaue Berechnungen, daß z. B. im Fall des Magnesiums das 3p-Band niedrig genug liegt, um mit dem obersten Niveau des 3s-Bandes zu überlappen (vgl. Abb. 4). Auf diese Weise werden für die Leitfähigkeits-elektronen zahlreiche leere Niveaus zur Verfügung gestellt (Abb. 3b).

2. Isolatoren

Besteht vom besetzten Valenzband bis zum nächsthöheren leeren Band eine so große Energielücke, daß kein Elektronenübergang möglich ist, so ist der Festkörper ein Isolator. Bei dieser Stoffgruppe liegt der Abstand der betreffenden Bänder oberhalb von 2,5 eV.

3. Halbleiter

Isolatoren und Halbleiter unterscheiden sich nicht prinzipiell voneinander. Entsprechend einer verschiedenen Leitfähigkeit, deren Grenze relativ willkürlich gesetzt ist, besitzen sie nur unterschiedlich große „verbotene Zonen“ zwischen Leitfähigkeitsband und (voll besetztem) Valenzband. Durch eine Energieabschätzung läßt sich zeigen, daß bei Halbleitern der Bandabstand in der Größenordnung von 0,1 bis 2 eV liegen sollte.

Übergänge von Elektronen in einen höheren Energiezustand können auftreten durch Erwärmung, Lichteinstrahlung, Anlegen eines elektrischen Feldes und andere Formen der Energiezufuhr. Diese Vorstellung darf jedoch nicht mechanistisch gehandhabt werden, da sie sonst zu falschen Ergebnissen führen würde. Es entspricht z. B. im Fall der Anregung durch Wärmezufuhr die mittlere thermische Energie bei Zimmertemperatur ($E_{th} = kT$) nur 0,02 eV, wodurch ein Elektronensprung in ein höheres Band sicher nicht zu erklären wäre. Wohl aber wird in Ab-

hängigkeit von der Temperatur die Verteilung der Elektronen auf die vorhandenen Niveaus insgesamt verändert.

Die Leitfähigkeit von Halbleitern beruht auf zwei zusammenhängenden Effekten: Zum einen können sich Elektronen, also negative Ladungsträger, bewegen. In diesem Falle spricht man von Elektronenüberschuß- oder n-Leitung.

Zum anderen können sich fehlende Elektronen, also Löcher, bewegen; diese Art bezeichnet man als Defektelektronen-, Löcher- oder p-Leitung. (Ein Loch in einem Band negativer Elektronen ist nichts anderes als eine positive Punktladung. Daher ist der Sprung eines Elektrons in solch ein Loch äquivalent mit dem Sprung einer positiven Ladung in die vom Elektron freigegebene Position. Wir können daher die Bewegung von Elektronen in einem fast aufgefüllten Band so behandeln, als ob die Löcher positive Ladungen wären, die sich in einem fast leeren Löcherband befinden).

„Zur Veranschaulichung dieser ‚Löcherleitung‘ stelle man sich eine lange Autoschlange vor, in der nahe dem Anfang ein Auto ausschert, also eine Lücke entsteht. Dann rückt jedes folgende Auto um einen Platz nach vorn, während die Lücke durch die ganze Reihe an das hintere Ende wandert. Verkleinert man nun die Autoabstände zu Atomabständen im Kristall, dann beobachtet man bei Messungen am Kristall (z. B. Halleffekt) nicht die kleinen Einzelschritte, wohl aber die Bewegung der Lücke durch einen größeren Kristallbereich“ [6].

Bei den Eigenhalbleitern entsteht für jedes in das Leitfähigkeitsband angehobene Elektron eine Lücke; n-Leitung und p-Leitung sind von gleicher Größe. Typische Eigenhalbleiter sind Graphit, Silicium und Germanium.

Ein Überwiegen der einen oder anderen Art findet man bei den sogenannten Störhalbleitern. Wird nämlich ein Eigenhalbleiter mit bestimmten Zusätzen dotiert, so kann seine Leitfähigkeit um viele Zehnerpotenzen anwachsen.

Baut man z. B. in das Gitter des Germaniums (4 Valenzelektronen) Phosphor- oder Arsenatome (5 Elektronen) ein, so erhält man Elektronenüberschuß, also n-Leitung. Fungiert Bor (3 Elektronen) als Störatom, so herrscht Elektronenmangel, es resultiert p-Leitung. Dotierelemente wie Phosphor und Arsen, die Elektronen an das Leitfähigkeitsband abgeben können, bezeichnet man als Donatoren. Bor, Gallium, Indium sind Akzeptoren. In beiden Fällen wird die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband durch den Einbau der Dotierelemente verkleinert.

Ob n-Leitung oder überwiegend p-Leitung vorliegt, kann übrigens durch den Hall-Effekt entschieden werden, dessen Vorzeichen von der Besetzung des Leitfähigkeitsbandes abhängig ist.

4. Vergleich der Modelle

Wie wir gesehen haben, erklärt das *Drude'sche* Modell des Elektronengases im Metall die wichtigsten metallischen Eigenschaften, ohne auf quantenmechanische Überlegungen eingehen zu müssen. Auch die Größe der Leitfähigkeit kann richtig gedeutet werden, solange es sich um gute Leiter handelt. Eine thermodynamische Betrachtung des Elektronengases allerdings führt zu Widersprüchen; so sollte für ein einfach ionisiertes Metall die spezifische Wärme des Elektronengases mit der eines einatomigen Gases übereinstimmen ($3/2 R$ pro Mol). Die Erfahrung aber widerspricht dieser Aussage. Diese Schwierigkeiten können auf zweifache Weise behoben werden: einmal durch die Annahme der Entartung des Elektronengases, zum anderen jedoch durch den Übergang zu einer anderen Modellvorstellung, dem Bändermodell. Die Besetzung der durch Wechselwirkung im Gitter entstandenen Energiebänder nach dem Pauli-Prinzip beinhaltet bereits die fundamentalen Ergebnisse der quantenmechanischen Betrachtung und erlaubt es darüberhinaus, vom Bändermodell ausgehend, die Unterschiede zwischen Leitern, Halbleitern und Nichtleitern zu interpretieren.

5. Didaktische Überlegungen und Erfahrungen

Ziel dieses Artikels ist es nun keineswegs, eine Verdrängung der Elektronengastheorie durch das Bändermodell anzustreben. Letzteres kann aber bereits für die Sekundarstufe I eine wertvolle Ergänzung bedeuten. Einmal stellt es, wie ausgeführt, eine wohl bessere Annäherung an den heute erreichten wissenschaftlichen Kenntnisstand dar und kann einen Beitrag zur Vertiefung eines naturwissenschaftlichen Weltbildes beim Schüler leisten. Andererseits können so begriffliche Grundlagen für eine weitergehende Behandlung in der Sekundarstufe II gelegt werden.

Ebenso wie die metallische Bindung als eines der Bauprinzipien fester Stoffe von wesentlicher Bedeutung ist für das Verständnis des Aufbaues der Materie, erscheint uns die Kennt-

nis des Bändermodells Möglichkeiten zu eröffnen, die einen Zugang zu Aussagen der Quantenmechanik erleichtern, den sinnvollen Umgang mit Modellvorstellungen fördern und darüber hinaus das Verständnis für die technischen Anwendungen von Metallen und Halbleitern vertiefen könnten.

Für die Erprobung der Thematik in der Sekundarstufe I war zunächst eine Reduktion der Komplexität notwendig. Da die Schüler der betreffenden 10. Klasse (Gesamtschule) jedoch bereits vorher mit einem Energiestufenschema gearbeitet und auch Kenntnis vom Pauli-Prinzip hatten, war eine Erweiterung dieses allgemeinen Modells vom Aufbau der Elektronenhülle eines Atoms in Richtung auf Verbände gleichartiger Atome relativ leicht durchzuführen. Dabei wurde eine Darstellungsweise wie in Abb. 3 erreicht.

Als besonders eindrucksvoll erwiesen sich für die Schüler Analog-Modelle wie die „Auto-schlange“ oder das „Kinositzmodell“ (hierbei findet ein Durchrücken statt; will jemand aus einer vollbesetzten Reihe seinen Platz wechseln, steigt er über die Lehne in eine leere Reihe eines besseren und teureren Ranges). Die erarbeiteten Begriffe und Modellvorstellungen ließen sich von hier aus leicht auf die Metalle übertragen; besonders hilfreich waren sie zur Erschließung der Eigenschaften von Halbleitern und Isolatoren.

Literatur

- [1] Zitat aus einem Drehbuch des Studienprogramms Chemie, Folge 4, ZDF, H. Kuhn, H. J. Bersch: *Ins Innere eines Metalls*.
- [2] E. Lüscher, H. Jodl, Physik gestern, heute, morgen. Heinz Moos-Verlag, München.
- [3] W. Finkelburg, Einführung in die Atomphysik. Springer Verlag, Berlin.
- [4] H. R. Christen, Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie. Verlag Sauerländer, Aarau; Salle Verlag, Frankfurt
- [5] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik. R. Oldenburg-Verlag, München, Wien 1973.
- [6] L. Bergmann, C. Schaefer, H. Gobrecht, Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 2. de Gruyter Verlag, Berlin.

Weitere Literaturhinweise zum Bändermodell:
J. Eggert, L. Hock, G. M. Schwaab, Lehrbuch der physikalischen Chemie. Hirzel-Verlag, Stuttgart
W. J. Moore, D. O. Hummel, Physikalische Chemie. de Gruyter Verlag, Berlin

Chemieunterricht heute, Hrsg. OECD. Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt 1972 (Kapitel 5 und 6)

Natur- wissenschaften im Unterricht

Zeitschrift für die Unterrichtspraxis
der Sekundarstufe I

Physik/Chemie

Herausgeber: Prof. Dr. Wolfgang Bleichroth (Geschäftsführender Herausgeber Physik), Göttingen; Prof. Dr. Heinz Schmidkunz (Geschäftsführender Herausgeber Chemie), Dortmund; Wiss. Rat Dr. Reinders Duit, Kiel; OStDir. Karl Häusler, München; StDir. Martin Volkmer, Hamburg.

Schriftleiter: Dr. Gottfried Merzyn, Göttingen.

Einsendungen von Beiträgen für Physik sind an den Geschäftsführenden Herausgeber Physik zu richten; Einsendungen von Beiträgen für Chemie an den Geschäftsführenden Herausgeber Chemie; alle sonstigen Einsendungen an den Schriftleiter.

Anschriften: Prof. Dr. Wolfgang Bleichroth, Wartburgweg 12, 3400 Göttingen. Prof. Dr. Heinz Schmidkunz, Obermarkstr. 125, 4600 Dortmund 30. Dr. Gottfried Merzyn, Päd. Hochschule, Waldweg 26, 3400 Göttingen.

Biologie

Herausgeber: Prof. Dr. Hans Grupe (Geschäftsführender Herausgeber), Göttingen; StDir. Klaus Dylla, Fulda; Realschulkonrektor Erich Mohn, Gammertingen; Fachleiter Eitel-Friedrich Scholz, Dinslaken.

Schriftleiter: Akadem. Oberrat Dr. Volker Naroska, Northeim.

Einsendungen für die Rubriken Berichte und Lehr- und Lernmittel sowie von Rezensionsexemplaren an den Schriftleiter erbeten; alle übrigen Einsendungen von Beiträgen und weitere den Inhalt der Zeitschrift betreffende Mitteilungen sind an den Geschäftsführenden Herausgeber zu richten.

Anschrift des Geschäftsführenden Herausgebers: Prof. Dr. Hans Grupe, Charlottenburger Str. 19A, 3400 Göttingen-Geismar. Anschrift des Schriftleiters: Akad. Oberrat Dr. Volker Naroska, Vennigerholzstr. 8, 3410 Northeim.

SEPTEMBER 1978 HEFT 9 26. JAHRGANG

Physik/Chemie (NiU-P/C)

ISSN 0340-5479

Beiträge

- Konrad Arnolds: Faseroptik — Anregungen zur unterrichtlichen Behandlung der physikalischen Grundlagen einer modernen Technologie 257
- Karl Wedegärtner: Modellversuch zur voll elastischen Reflexion an einer Wand 266
- Rudolf Eckert: Methodische Anmerkungen zur Einführung in die Elektrizitätslehre 266
- Alfred Schleip: Das Frankfurter Elektronenmodell zur chemischen Bindung 269
- Holger Wöhrmann, Lutz Stäudel: Das Bändermodell der metallischen Bindung im Chemieunterricht der Sekundarstufe 275
- Günter Vollmer: Die Analyse einer Tageszeitung auf ihre chemiefachliche Inhaltskomponente 280
- Hermann Pfeil: Kölnisch Wasser 283
- Tagungen im September/Oktober 284

Vermischtes

- Eva-Maria Krämer: Chemie mach' mit! 274

- Bücher 284

- Zeitschriftenrundschau 287

- Kurzfassung der Beiträge V

Biologie (NiU-B)

ISSN 0342-5487

Beiträge

- Siegfried Albert: Unterrichtseinheit „Die Honigbiene“ — Beispiel eines „improvisierten“ Medienverbundes 257
- Martin Hoebel-Mävers / Hans-Helmut Poppendieck: Ökopflanze Breitwegerich 270
- Friedrich-Wilhelm Dorst: Einfache Versuche zur Vermehrung von Grünalgen 280

Berichte

- Margareta Erber: „Sexualerziehung im Teamwork“ — eine kritische Auseinandersetzung mit einer Neuerscheinung (I. Teil) 281

- Bücher 287

- In Vorbereitung 288

- Kurzfassung der Beiträge V

Belageneinweis: Der Gesamtauflage liegt ein Prospekt des AULIS VERLAGES DEUBNER & CO KG, Köln, bei. Eine Teilaufgabe enthält weitere vier Prospekte des AULIS VERLAGES DEUBNER & CO KG, Köln.