

- [2] Zusammenfassungen: a) R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980; b) F. Serratos, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 170; c) A. H. Schmidt, *Chem. Unserer Zeit* 16 (1982) 57.
- [3] G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 804.
- [4] T. Fukunaga, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 610.
- [5] B. Gerecht, G. Offermann, G. Seitz, *Synthesis* 1982, 727.
- [6] Zur Aromatizität von Oxokohlenstoff-Dianionen siehe J. Aihara, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 103; K. Jug, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1344.
- [7] Zusammenfassung: G. Seitz in [2a], S. 15.
- [8] Z. Yoshida, *Top. Curr. Chem.* 40 (1973) 48; R. Gompper, U. Jersak, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3409; Z. Yoshida, S. Miki, S. Yoneda, *ibid.* 1973, 4731.
- [9] T. I. Ito, W. P. Weber, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1694.
- [10] Anwendung des Reaktionsprinzips: Z. Yoshida, *Jap. Kokai* 7562,954 (29. Mai 1975), Mitsubishi Chemical Industries; *Chem. Abstr.* 83 (1975) 113752d.
- [11] 8b, Ramanspektrum:  $\bar{\nu} = 1678$  w, 1212 w, 354 s  $\text{cm}^{-1}$ ; IR (Nujol):  $\bar{\nu} = 1223$  vs, 694 s, 220 m, 198 m, 157 s, 139 w, 115 w  $\text{cm}^{-1}$ .
- [12] R. West, A. Sado, S. W. Tobey, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2488.
- [13] Herrn Prof. Dr. K. Dehnicke, Marburg, danken wir für die IR- und Ramanspektren von 8b und für anregende Diskussionen.
- [14] 8c,  $(\text{Ph}_3\text{MeP})_2\text{C}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z=2$ ,  $a=10.106(5)$ ,  $b=11.845(5)$ ,  $c=18.478(4)$  Å,  $\alpha=72.03(3)$ ,  $\beta=101.93(3)$ ,  $\gamma=115.27(3)^\circ$ ; 6616 unabhängige Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma$  auf Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit  $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei  $-70^\circ\text{C}$  vermessen; numerische Absorptionskorrektur ( $\mu = 27.5 \text{ cm}^{-1}$ ), H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert. 608 Parameter,  $R_w = 0.049$  (Gewichte  $w = 1/\sigma^2(F_0)$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52696, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] M. Sundaralingam, L. H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3302; 88 (1966) 198.
- [16] A. T. Ku, M. Sundaralingam, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 1688.
- [17] R. Allmann, T. Debaerdemaeker, K. Mann, R. Matusch, R. Schmiedel, G. Seitz, *Chem. Ber.* 109 (1976) 2208.
- [18] Beispiele: G. Adiwidjaja, H. Gunther, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1116, zit. Lit.: H. Lund, E. Hoyer, R. G. Hazell, *Acta Chem. Scand. B* 36 (1982) 207; R. Mattes, F. Waldmann, *Z. Naturforsch. B* 38 (1983) 335.
- [19] C. K. Johnson: *ORTEP, A Fortran Thermal-Ellipsoid Plot Program for Crystal Structures Illustrations*, Oak Ridge 1965.

## Steuerung der supraleitenden Eigenschaften von $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ über topotaktische Redoxreaktionen

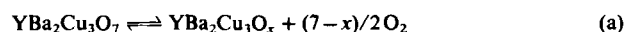
Von Heinz Eickenbusch, Werner Paulus, Elmar Gocke, Joachim Friedrich March, Hans Koch und Robert Schöllhorn\*

Professor Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem wurde über eine Reihe von ternären Kupferoxiden mit perowskitartigen Strukturen berichtet, die ungewöhnliche Supraleitungseigenschaften aufweisen mit Sprungtemperaturen, die wesentlich höher liegen als die der bisher bekannten Supraleiter<sup>[1,2]</sup>. Im Falle des Defektoperowskites  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , der die bisher höchste (bestätigte) Übergangstemperatur aufweist, konnte nachgewiesen werden, daß der Sauerstoffgehalt eine wichtige Rolle für das elektronische Verhalten spielt<sup>[3-5]</sup>. Wir berichten hier über die Änderung der Supraleitungseigenschaften dieser Verbindung durch topotaktische Ein- und Auslagerung von Sauerstoff; auf diese Weise kann die Sprungtemperatur reversibel und kontinuierlich zwischen 93 K und 30 K verändert werden. Da Festkörper, die durch elektronische Leit-

fähigkeit, leere Gitterplätze und redoxaktive Übergangselemente charakterisiert sind, in der Regel Elektronen/Kationen-Transferreaktionen eingehen<sup>[6]</sup>, haben wir weiterhin Untersuchungen zur Einlagerung kleiner Kationen in das Gitter von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  durchgeführt, die ergaben, daß sowohl Wasserstoff als auch Lithium aufgenommen werden können.

Die Ausgangsverbindung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7 \pm 0.05}$  1 wurde wie beschrieben<sup>[5,7]</sup> dargestellt. Polykristalline, gepreßte Proben von 1 wurden unter Gleichgewichtsbedingungen bei definierten Temperaturen zwischen  $25^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  24 h in einer Sauerstoffatmosphäre (1 bar) getempert und anschließend in flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Analytische Untersuchungen (Gravimetrie, Differentialthermoanalyse, Reduktion in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre) zeigen eine kontinuierliche Änderung [Gl. (a)] des Sauerstoffgehaltes mit



zunehmender Temperatur von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  bei  $25^\circ\text{C}$  auf  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  bei  $750^\circ\text{C}$  (Abb. 1), wobei die Gleichgewichtseinstellung ab  $350^\circ\text{C}$  in wenigen Stunden erreicht wird. Die kritischen Umwandlungstemperaturen zur Supraleitung  $T_c$  wurden durch Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen bestimmt, wobei Bleiprobe von gleichem Volumen zur Ermittlung der Volumensuszeptibilität dienten. Zusätzliche Messungen des Restwiderstandsverhältnisses nach der Vierpunktmethode von *van der Pauw* wurden zu Vergleichszwecken herangezogen. Aus Abbildung 1 ist ersichtlich, daß die Übergangstemperatur tatsächlich kontinuierlich zwischen 93 K und 30 K verändert werden kann.

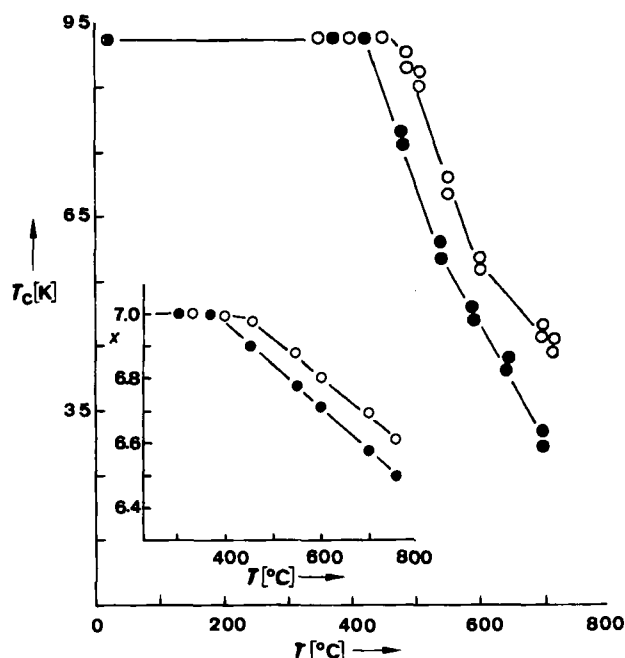


Abb. 1. Groß: Einsatztemperaturen  $T_c$  (Wechselstromsuszeptibilitätsmessungen) der Phasenumwandlung Normalleitung/Supraleitung für  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -Phasen in Abhängigkeit von der Temperaturentemperatur  $T$  unter Sauerstoffatmosphäre (O) und Luft (●). Klein: Änderung des Sauerstoffgehaltes  $x$  mit  $T$ . Bei den bei  $760^\circ\text{C}$  getemperten Proben wurde bis 4.2 K keine Phasenumwandlung gefunden.

Dieser Effekt ist vollständig reversibel; die Behandlung der Proben mit niedrigerer  $T_c$  in Sauerstoffatmosphäre bei  $400^\circ\text{C}$  führt wieder zu dem ursprünglichen Wert von 93 K

[\*] Prof. Dr. R. Schöllhorn, H. Eickenbusch, Dipl.-Chem. W. Paulus, E. Gocke  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12  
Dr. J. F. March, Dr. H. Koch  
Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Institut Berlin  
Abbestraße 2-12, D-1000 Berlin 10

zurück. Proben, die oberhalb von 750°C getempert wurden, zeigen Halbleiterverhalten bis 4 K. Bei höheren Temperaturen sinkt der Sauerstoffgehalt zunächst bis auf  $x \approx 6$ , danach sind in Übereinstimmung mit anderen Berichten<sup>[4]</sup> nicht-topotaktische Prozesse und das Auftreten von Phasengemischen zu beobachten. Die Übergangsbreite – definiert als die Temperaturdifferenz zwischen 10% und 90% des Suszeptibilitätssprungs – ändert sich von 1 K für  $x=7.0$  auf 3 K für  $x=6.58$ . Ähnliche Ergebnisse mit leicht unterschiedlichen Werten für den Sauerstoffgehalt und  $T_c$  bei gleicher Reaktionstemperatur wurden beim Tempern an Luft erhalten. Die Verringerung der Volumenssuszeptibilität bei Tempertemperaturen oberhalb von 580°C und Röntgenbeugungsuntersuchungen zeigen jedoch, daß Nebenreaktionen ablaufen, die zu einem zunehmenden Anteil nicht-supraleitender Phasen führen.

Die Änderung der Gitterparameter mit dem Sauerstoffgehalt  $x$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  ist in Abbildung 2 dargestellt. Mit abnehmendem  $x$  vergrößert sich die orthorhombische  $c$ -Achse linear, während die Werte von  $a$  und  $b$  sich gegenläufig derart ändern, daß bei  $x=6.5$  beide gleich werden, so daß sich die Symmetrie des Systems von orthorhombisch nach tetragonal ändert. Die Gesamtänderung des Einheitszellvolumens von  $x=7$  bis  $x=6.5$  beträgt nur 1%.

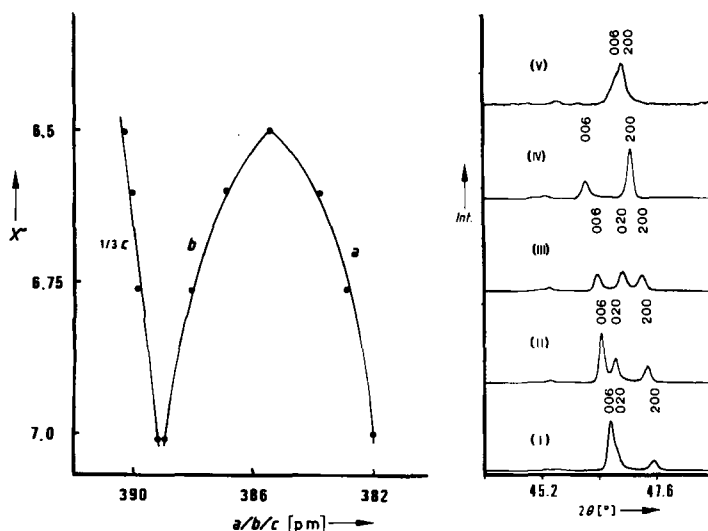


Abb. 2. Links: Änderung der Gitterparameter von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  mit dem Sauerstoffgehalt  $x$ . Rechts: Röntgendiffraktogramm-Ausschnitte im Bereich des Übergangs orthorhombisch/tetragonal: (I)  $x=7.0$ ; (II)  $x=6.76$ ; (III)  $x=6.6$ ; (IV)  $x=6.5$ ; (V) pseudokubische metastabile Phase (siehe Text). Int. = Intensität.

Die orthorhombische Verzerrung von 1 ist auf den geordneten Einbau von  $\text{O}^1$  in die Basisebene des Defektoperowskits zurückzuführen (Abb. 3)<sup>[6]</sup>. Sauerstoffverlust führt für  $x=6.5$  zu tetragonaler Symmetrie, da 50% der  $\text{O}^1$ -Atome selektiv aus dem Gitter entfernt werden, wobei die restlichen  $\text{O}^1$ -Atome statistisch in dieser Ebene verteilt sind. Die formale Ladung der Kupferatome in 1 beträgt 2.33 ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_2^{2+}\text{Cu}^{3+}\text{O}_7$ , wenn integrale Oxidationszahlen betrachtet werden). Es ist sinnvoll anzunehmen, daß  $\text{Cu}^{3+}$  bevorzugt  $\text{Cu}^1$ -Positionen (kurze  $\text{Cu}^1\text{-O}^2$ -Abstände) einnimmt, die Ketten entlang der  $b$ -Achse bilden, während  $\text{Cu}^{2+}$  sich in verzerrt pyramidalen Koordination in der Nähe der sauerstofffreien  $\text{Y}^{3+}$ -Ebenen befindet. Diese Position von  $\text{Cu}^{2+}$  ist günstig für die Wechselwirkung der partiell gefüllten  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale über die Mittelebene der

Einheitszelle hinweg (Abb. 3), was zu verzerrt pseudooktaedrischer Koordination des Kupfers mit einem schwach gekoppelten Elektronenpaar als sechstem Liganden führen würde.

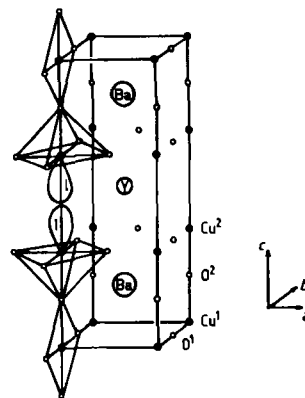
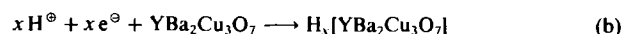


Abb. 3. Strukturmodell von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ; Schema der Einheitszelle, das die Koordination der Kupferatome und partiell gefüllte  $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale zeigt.

Dieses Modell könnte die vor kurzem nachgewiesene Abwesenheit von temperaturabhängigem Magnetismus in 1<sup>[9]</sup> trotz der Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$  erklären. Beim Übergang orthorhombisch/tetragonal entspricht die Stöchiometrie formal zweiwertigem Kupfer, d.h.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3^{2+}\text{O}_{6.5}$ ; die magnetischen Eigenschaften dieser Phase wurden bisher nicht ausführlicher untersucht.

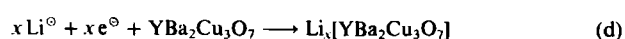
Von besonderem Interesse – auch im Hinblick auf eine mögliche Anwendung im Bereich der heterogenen Katalyse – ist die hohe Beweglichkeit von Sauerstoff in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen. Die abgeschreckte metastabile Phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  vermag Sauerstoff bereits ab 285°C unter Bildung von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  aufzunehmen<sup>[5]</sup>. Bei eingehenderen Untersuchungen dieses Reaktionswegs beobachteten wir eine „pseudokubische Phase“ mit  $a=b=c/3=388$  pm, deren Bildung beweist, daß der Tieftemperatur-Reaktionsmechanismus sich von dem Reaktionsablauf unter Gleichgewichtsbedingungen – bei dem diese Phase nicht erscheint (Abb. 2) – erheblich unterscheidet. Dieser Tatbestand ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Positions-Selektivität der diffundierenden Sauerstoffatome unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen zurückzuführen. Vor kurzem wurde die Existenz von Löchern im Anionenvalenzband von  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  als Folge eines Gleichgewichts  $\text{Cu}^{3+}/\text{O}^{2-} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}/\text{O}^{\bullet-}$  diskutiert<sup>[5]</sup>. Wir schlagen zur Erklärung der hohen Sauerstoffbeweglichkeit ein Modell vor, das auf der Anwesenheit von formal einfach geladenen  $\text{O}^{\bullet-}$ -Ionen beruht, deren Aktivierungsenergie für Platzwechselvorgänge erheblich unter dem entsprechenden Wert für doppelt geladene  $\text{O}^{2-}$ -Ionen liegen muß.

Untersuchungen zur Einlagerung von Wasserstoff basierten zunächst auf der Annahme, daß der  $\text{Cu}^{3+}$ -Anteil in 1 quantitativ in einer topotaktischen Reaktion unter Bildung einer Wasserstoffbronze zu  $\text{Cu}^{2+}$  reduziert werden kann [Gl. (b)]. Der maximale Wert für  $x$  ergibt sich nach Gleichung (c) zu  $x=1$ .



Die elektrochemische Reaktion wurde durch galvanostatische kathodische Reduktion gepreßter Pulverelektroden von 1 in einer galvanischen Zelle mit wäßrigem Elektrolyten ( $\text{pH}=6.5$ ) durchgeführt, wobei ein gleichmäßiger Po-

tentialabfall beobachtet werden konnte. Nach einem Elektronentransfer von  $n = 0.3 e^- / YBa_2Cu_3O_7$  erreichte die Arbeitselektrode das Potential der Wasserstoffabscheidung. Der unter diesen Bedingungen gewonnene Endwert der Einlagerung entsprach demnach  $x = 1/3$ . Die direkte Reaktion mit Wasserstoffgas wurde in einem geschlossenen System durchgeführt, wobei 1 durch Sputtern mit Pt (1 Gew.-% Pt, „Overspill“-Technik<sup>[6]</sup>) aktiviert wurde. Die volumetrische Bestimmung der Wasserstoffaufnahme bei 25°C/1 bar entsprach in Übereinstimmung mit der elektrochemischen Reaktion dem Wert  $x = 1/3$ . Die Gitterparameter der entstandenen Wasserstoffbronze  $H_{1/3}YBa_2Cu_3O_7$  (orthorhombisch,  $a = 382.5$  pm,  $b = 388.5$  pm,  $c = 1169$  pm) unterscheiden sich nur geringfügig von denen der Ausgangsphase 1. Suszeptibilitätsmessungen ergaben, daß die Phase einen breiten Übergang mit einer Einsatztemperatur von 89 K aufweist. Weiterreduktion mit Wasserstoff bei stark verlängerter Reaktionszeit oder erhöhter Temperatur führte zu irreversiblen Strukturänderungen.



Die Einlagerung von Lithium in 1 nach Gleichung (d) wurde in einer galvanischen Zelle  $Li/LiClO_4$ , Propylencarbonat/ $YBa_2Cu_3O_7$  sowohl unter galvanostatischen als auch unter potentiostatischen Bedingungen durchgeführt. Die Reaktion verläuft topotaktisch bis zu  $x = 1/3$  unter Bildung von  $Li_{0.33}YBa_2Cu_3O_7$  (tetragonal,  $a = 388.1$  pm,  $c = 1172.6$  pm). Bei Ladungstransferwerten, die größer sind als  $n = 1/3$ , treten irreversible Nebenreaktionen auf. Durch Reaktion mit *n*-Butyllithium (1.5 M Lösung in Hexan) bei Raumtemperatur läßt sich eine Phase erhalten, die mit dem elektrochemisch erhaltenen Produkt identisch ist. <sup>7</sup>Li-NMR-Untersuchungen an  $Li_{0.33}YBa_2Cu_3O_7$  ergaben eine chemische Verschiebung von  $\delta = -2$  gegen  $LiCl/H_2O$  bei 300 K sowie eine sehr geringe Halbwertsbreite der Resonanzlinie (450 Hz), die einer hohen Lithiumbeweglichkeit bei Raumtemperatur entspricht, wie sie vor kurzem auch für Molybdänclusterchalkogenide  $Li_xMo_6X_8$  mit Raumnetzgitter gefunden wurde<sup>[10]</sup>.

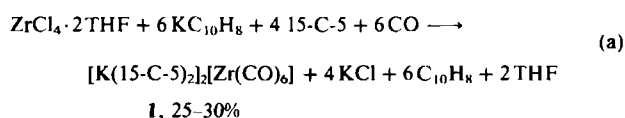
Die Befunde zeigen, daß die physikalischen Eigenschaften der neuen Hochtemperatursupraleiter auch über die chemische Reaktivität dieser Phasen gesteuert werden können.

Eingegangen am 31. Juli,  
veränderte Fassung am 9. September 1987 [Z 2384]

## Hexacarbonylzirconat(2-), $[Zr(CO)_6]^{2-}$ : Der erste binäre Carbonylkomplex von Zirkonium\*\*

Von Kai Ming Chi, Scott R. Frerichs, Stephen B. Philson  
und John E. Ellis\*

Seit den Pionierarbeiten von Walter Hieber<sup>[1]</sup> wurden von praktisch allen d-Block-Übergangsmetallen – mit Ausnahme der Elemente der 3., 4. und 11. Triade – ein- und/oder mehrkernige Carbonylmetallate isoliert. Verbindungen dieser Klasse haben sich als äußerst nützlich für die chemische Synthese erwiesen<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über Herstellung, Isolierung und Charakterisierung des ersten binären Carbonylzirkoniumkomplexes  $[Zr(CO)_6]^{2-}$  als Salz 1, in welchem Zirkonium erstmals in der formalen Oxidationsstufe –2 vorliegt<sup>[3]</sup>. Abgesehen von einigen entscheidenden Modifizierungen (siehe Arbeitsvorschrift) wurde 1 mit der Naphthalinalkalimetall-Methode erhalten, die wir ursprünglich für die reduktive Carbonylierung von  $MCl_5$  zu  $[M(CO)_6]^-$  ( $M = Nb$  und  $Ta$ )<sup>[4]</sup> bei Normaldruck entwickelt hatten. Die leichte Zugänglichkeit von  $[Zr(CO)_6]^{2-}$  dürfte Untersuchungen der Carbonylchemie von Zirkonium erleichtern, die bisher fast ausschließlich auf Cyclopentadienyllderivate wie  $[(C_5H_5)_2Zr(CO)_2]^{[5]}$  und  $[(C_5H_5)_4Zr(CO)_4]^{[6]}$  sowie Derivate mit anderen Carbocyclen beschränkt waren. Die Reaktionsfolge für die Herstellung von 1 ist in Gleichung (a) wiedergegeben (THF = Tetrahydrofuran,  $C_{10}H_8$  = Naphthalin, 15-C-5 = [15]Krone-5 = 1,4,7,10,13-Pentaoxacyclopentadecan und DME = 1,2-Dimethoxyethan). Einzelheiten sind in der Arbeitsvorschrift zu finden.



Es ist bemerkenswert, daß der Carbonylierungsschritt bei Abwesenheit eines Komplexierungsmittels für Alkalimetalle wie Kronenethern oder Cryptanden<sup>[7]</sup> kein isolierbares  $[Zr(CO)_6]^{2-}$  liefert. Die Bildung von 1 wird zweifellos durch seine Unlöslichkeit in DME begünstigt, doch löst sich 1 in stark polaren aprotischen Solventien wie Acetonitril, und die Lösungen sind bei Raumtemperatur ziemlich stabil. Schwach solvatisierte Alkalimetall-Ionen scheinen entweder die Bildung von  $[Zr(CO)_6]^{2-}$  zu verhindern oder dessen Zersetzung bereits bei tiefen Temperaturen zu bewirken. Bei der Synthese des isoelektronischen Anions  $[Nb(CO)_6]^{[4]}$  sind dagegen keine effizienten Komplexbildner für Alkalimetalle erforderlich.

Die Kristallisation von 1 aus Acetonitril/THF liefert dunkelviolette, äußerst luftempfindliche Mikrokristalle, die unter Argon bei Raumtemperatur völlig stabil sind (Zersetzungspunkt ca. 140°C). Die spektroskopischen Eigenschaften von 1 sind mit der vorgeschlagenen Formel in Einklang<sup>[8]</sup>. So zeigt 1 eine einzige intensive IR-Bande bei  $1757\text{ cm}^{-1}$  (vgl.  $[Na_2Ru(CO)_4]$  in  $(Me_2N)_3PO$ :  $1736\text{ cm}^{-1}$ ), im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint eine einzige CO-Resonanz bei  $\delta = 245.2$  (vgl.  $[HV(CO)_5]^{2-}$  in  $NH_3$ :  $\delta = 250.3$ <sup>[9]</sup> und  $[W(CO)_5]^{2-}$  in THF:  $\delta = 247.4$ <sup>[10]</sup>), und im <sup>91</sup>Zr-NMR-

\*] Prof. Dr. J. E. Ellis, K. M. Chi, S. R. Frerichs, Dr. S. B. Philson  
Chemistry Department, University of Minnesota  
Minneapolis, MN 55455 (USA)

\*\*] Stark reduzierte Organometallverbindungen, 22. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der U. S. National Science Foundation und dem Petroleum Research Fund der American Chemical Society gefördert. – 21. Mitteilung: B. K. Stein, S. R. Frerichs, J. E. Ellis, *Organometallics* 6 (1987) 2017.

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys.* B64 (1987) 189.
- [2] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Tong, P. H. Hor, R. L. Wong, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 908.
- [3] P. Strobel, J. J. Capponi, C. Chaillout, M. Marezio, J. L. Tholence, *Nature (London)* 327 (1987) 306.
- [4] P. K. Gallagher, H. M. O'Bryan, S. A. Sunshine, D. W. Murphy, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987) 995.
- [5] H. Eickenbusch, W. Paulus, R. Schöllhorn, R. Schlögl, *Mater. Res. Bull.* 22 (1987), im Druck.
- [6] R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1015; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 983; in J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol: *Inclusion Compounds, Vol. 1*, Academic Press, New York 1984, S. 249.
- [7] H. Koch, R. Cantor, J. F. March, H. Eickenbusch, R. Schöllhorn, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 722; R. Cantor, H. Eickenbusch, U. Gernert, H. Koch, R. Schöllhorn, *PTB-Mitt.* 97 (1987) 187.
- [8] M. A. Alario-Franco, C. Chaillout, J. J. Capponi, J. Chenavas, unveröffentlicht.
- [9] K. Kadowaki, Y. K. Huang, M. van Sprang, E. Salomons, A. C. Moleman, A. A. Menowsky, *J. Less Common Met.*, im Druck.
- [10] E. Gocke, R. Schöllhorn, G. Aselmann, W. Müller-Warmuth, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1805.