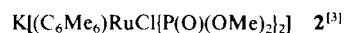
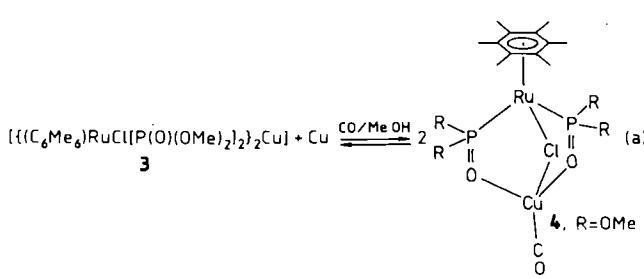


1 ist an der Luft stabil und in chlorierten Kohlenwasserstoffen sowie in THF gut löslich, nur sehr wenig aber in Diethylether, Pentan und Wasser. Zur Verwendung als Chelatligand kann **1** z. B. mit wässrigen Lösungen von Metall(II)-acetaten direkt zu Bis(ligand)metall-Komplexen umgesetzt werden. Für Reaktionen mit hydrolyseempfindlichen metallorganischen Verbindungen läßt sich **1** zuerst mit festem Kaliumhydrid in Dichlormethan unter Wasserstoffentwicklung zu



umsetzen, das in Dichlormethan gut löslich ist. Bei Untersuchungen zur Koordinationschemie von Kupfer(I)-Verbindungen haben wir überraschend gefunden, daß der Bis(ligand)kupfer(II)-Komplex **3** mit Kupferpulver in Methanol beim Einleiten von CO den Carbonylkupfer-Komplex **4** bildet.



Das Komproportionierungsgleichgewicht (a) stellt sich bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden ein und liegt bei 1 atm CO vollständig auf der rechten Seite. Es ist erstaunlich, wie rasch sich der Carbonyl-Komplex **4** bildet, denn der Kupfer(II)-Komplex **3** ist in Methanol fast völlig unlöslich. Die Komproportionierung findet, allerdings deutlich langsamer, auch in Dichlormethan statt. Der Carbonyl-Komplex **4** ist im Vergleich zu $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]$ oder $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2]$ auffällig stabil^[4]. Bei einstündigem Trocknen im Hochvakuum bei Raumtemperatur tritt kein CO-Verlust auf. An der Luft zerersetzt sich **4** allerdings unter Bildung einer grünen Verbindung noch ungeklärter Zusammensetzung. Mit PMe_3 und PPh_3 reagiert **4** sofort unter Verdrängung des CO-Liganden. Die entstehenden Produkte sind ebenfalls oxidationsempfindlich. Die $\nu(\text{CO})$ -Frequenz im IR-Spektrum von **4** (2089 cm^{-1} in Methanol) ist ähnlich niedrig wie die der Lösungsmittelkomplexe von $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]$ in Methanol und THF^[5]. Durch den O,O,Cl -Liganden $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_2]^{\ominus}$ [$1-\text{H}]^{\ominus}$] wird offensichtlich eine elektronische Umgebung geschaffen, die der in den eben erwähnten Lösungsmittelkomplexen ähnelt. Die hohe thermische Stabilität von **4**, die man wohl auf den großen Chelateffekt zurückführen muß, ist erstaunlich, wenn man bedenkt, daß die Solvenskomplexe mit Methanol und THF auch unter CO-Atmosphäre bei 0°C bei der Isolierung CO verlieren^[5]. Die Bereitwilligkeit, mit der sich der Carbonylkupfer-Komplex **4** bildet, und seine Stabilität deuten auf ein interessantes Synthesepotential dieses Liganden in der Organometallchemie hin.

Arbeitsvorschriften

1: 6.60 g (9.87 mmol) $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2$ und 40 mL Dimethylphosphit wurden in 500 mL Methanol 4 d unter Rückfluß gerührt bis die anfangs rote Reaktionslösung gelb geworden war. Anschließend wurde im Hochvakuum eingeengt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete, der nach Zugabe von 100 mL Dichlormethan wieder in Lösung ging. Die so erhaltene klare gelbe Lösung wurde sechsmal mit je 15 mL Wasser ausgeschüttelt, um Salzsäure und noch vorhandenes Dimethylphosphit zu entfernen. Beim Abziehen des Lösungsmittels fiel das Produkt als gelbes Pulver aus. Ausbeute 9.75 g (95%). Umkristallisation aus Dichlormethan/Hexan lieferte seine gelbe Kristalle. $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.1$ (t, $^4\text{J}(\text{PRuCCH}) = 0.9 \text{ Hz}$, 18 H; CCH_3), 3.59 (virt. t, $^3\text{J}(\text{POCH}) = 11.1 \text{ Hz}$, 6 H; OCH_3), 3.72 (virt. t, $^3\text{J}(\text{POCH}) = 10.3 \text{ Hz}$, 6 H; OCH_3), 12.7 (br. s, 1 H; PO-H).

3: Eine Suspension von 1.50 g (2.9 mmol) **1** in 20 mL Wasser wurde mit 570 mg (2.9 mmol) $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 4 h gerührt. Das Produkt wurde abzentrifugiert, zweimal mit wenig Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 1.49 g (94%). Nach Umkristallisation aus Dichlormethan/Pentan erhielt man analysenreine gelbe Kristalle.

4: 150 mg (0.14 mmol) **3** und 200 mg (3.15 mmol) Kupferpulver wurden unter CO-Atmosphäre in 15 mL Methanol gerührt, bis der Kupfer(II)-Komplex sich vollständig gelöst hatte (ca. 3 h). Die gelbe Lösung wurde unter CO-Atmosphäre vom überschüssigen Metall abgetrennt und eingeengt. Das gelbe feste Produkt wurde 1 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 135 mg (81%). IR (CH_3OH): 2089 cm^{-1} ($s, \nu(\text{CO})$). **4** ist gut löslich in Methanol und Dichlormethan, unlöslich in gesättigten Kohlenwasserstoffen. **4** zerfällt sich bei Luftzutritt rasch in Methanol, langsamer in Dichlormethan und im festen Zustand.

Eingegangen am 19. November 1987 [Z 2504]

[1] a) W. Kläui, A. Müller, W. Eberspach, R. Boese, I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 164, zit. Lit.; b) W. Kläui, E. Buchholz, unveröffentlicht.

[2] Wir haben solche Addukte von NaI und NaPF_6 mit $\text{Na}[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_2]$ und analogen Verbindungen, beispielsweise $\text{Na}[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{CoI}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_2]$ und $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{RuI}_2\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_2]$ gefunden. Siehe hierzu auch die Strukturbestimmung von $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}_2\text{I}\{\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2\}_2]$, das mit einem Äquivalent NaI fehlgeordnet kristallisiert. U. Schubert, R. Werner, L. Zinner, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 363.

[3] 2: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.0$ (t, $^4\text{J}(\text{PRuCCH}) = 0.8 \text{ Hz}$, 18 H; CCH_3), 3.48 (virt. t, $^3\text{J}(\text{POCH}) = 10.5 \text{ Hz}$, 6 H; OCH_3), 3.50 (virt. t, $^3\text{J}(\text{POCH}) = 10.1 \text{ Hz}$, 6 H; OCH_3).

[4] M. I. Bruce, *J. Organomet. Chem.* 44 (1972) 209, zit. Lit.

[5] M. Pasquali, C. Floriani, A. Gaetani-Mansfredotti, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 3382. Für die $\nu(\text{CO})$ -Frequenz von solvensfreiem $[\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl}]$ in Nujol wird ein Wert von 2120 cm^{-1} angegeben.

Die Strukturen der supraleitenden Oxide

$\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_{8-\delta}$ und $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_3\text{Cu}_2\text{O}_{10-\delta}$ mit $0 \leq x \leq 0.3$ bzw. $0.16 \leq y \leq 0.33^{**}$

Von H. G. von Schnering*, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf

Die durch die bahnbrechende Entdeckung von Bednorz und Müller^[1] ausgelöste Begeisterung ist auch an uns nicht spurlos vorüber gegangen. Gestützt auf frühere Erfahrungen an ternären Oxiden und auf Kenntnisse der vielfältigen Varianten der Perowskit-Struktur^[2] und hier insbesondere derjenigen, die von Aurivillius^[3] und Sillén et al.^[4] bei

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dr. L. Walz, Dr. M. Hartweg, Dipl.-Mineraloge T. Popp
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

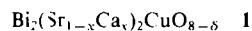
Dr. M. Schwarz, Dr. W. Becker, Dr. B. Hettich, Dr. G. Kämpf
Hoechst AG,
Postfach 8003 20, D-6230 Frankfurt am Main 80

Dr. P. Müller
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße, D-5100 Aachen

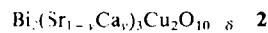
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. Dachs, Berlin, für die Möglichkeiten am TAS 1, Risø National Laboratories, Dänemark.

$\text{BiO}^{(n)}$ -Derivaten entdeckt wurden, haben wir im Februar 1987 mit der Suche nach komplexen Oxiden vom Typ $(\text{Bi}_2\text{O}_2)\text{M}'_{m-1}\text{M}_m\text{O}_{3m+1}$ mit $m=1,2,\dots$ begonnen. Für die Kationen M' und die Zentralatome M kommen im Prinzip alle Metalle in Frage, für die näherungsweise gilt $d(\text{M}'-\text{O})/d(\text{M}-\text{O}) \approx \sqrt{2}$ mit $d(\text{M}-\text{O}) = 185-205 \text{ pm}$. Ohne nähere wissenschaftliche Begründung haben wir vermutet, daß die erwartete starke Elektron-Phonon-Kopplung auf eine „virtuelle Valenzinstabilität“ von M zurückgeht, die mit einer „virtuellen Koordinationsänderung“ verknüpft ist. Weiterhin sollte bei M eine Elektronenkonfiguration mit ungerader Elektronenzahl und starker antiferromagnetischer Kopplung vorliegen (vgl.^[5]). Nach chemischer Erfahrung versprach Cu^{2+} schnelle Erfolge.

Bereits im April 1987 hatten wir erstmals eine supraleitende Phase in Händen, und eine Strukturanalyse an Einkristallen ergab im wesentlichen die Verteilung der Metallatome, aber nur unzureichende Informationen über die O-Positionen. Die genaue Identifizierung als



und vor allem die reproduzierbare Synthese gelang erst im Oktober 1987^[6]. Die Komplikationen röhren einerseits von starken Absorptionsfehlern und andererseits von der Existenz mindestens einer weiteren Phase her, nämlich



über die kürzlich von Maeda et al.^[7] und Chu et al.^[8] berichtet wurde. Wir sind sicher, daß die von Michel et al.^[9] beschriebene Phase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{7-\delta}$ der Verbindung $\text{Bi}_2(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_2\text{CuO}_{8-\delta}$ **1** entspricht.

Die Verbindungen **1** und **2** erhält man durch Reaktion der binären Oxide oder Carbonate bei $1070 \text{ K} \leq T \leq 1225 \text{ K}$ an Luft (Korundtiegel). Homogene Pulver bilden sich bereits durch Sinterreaktionen bei $1070-1100 \text{ K}$ im Verlauf weniger Stunden. Bei 1150 K wird die Schmelze erreicht, aus der nach einigen Minuten Kristalle gezogen werden können. **1** und **2** bilden schwarzglänzende Plättchen, oft mit gut ausgebildeten begrenzenden Flächen, die ein ausgeprägtes stengeliges Wachstum (bis zu 5 mm Länge) entlang [010] anzeigen. In welchem Verhältnis **1** und **2** entstehen, läßt sich nicht so sehr durch das Verhältnis der Edukte, als vielmehr durch die thermische Behandlung beeinflussen. Reaktionen bei $T \leq 1070 \text{ K}$ und langsames Abkühlen sowie Nachtempern bei 970 K führt bevorzugt zu **1**, während Aufschmelzen und Abschrecken **2** begünstigen. Es sieht so aus, als wäre zur erfolgreichen Synthese von **2** ein Überschuß an CuO notwendig. Möglicherweise werden hierdurch Neben- und Folgereaktionen unterdrückt und die Bildung von **2** begünstigt. Bei den Reaktionen im Korundtiegel entstehen farblose kristalline Randschichten, die Aluminium enthalten; in den klar separierten, tief-schwarzen Supraleitern ist Aluminium nicht nachweisbar.

Eine wichtige Beobachtung ist die Farbänderung (schwarz → dunkelbraun) bei Proben von **1** in Abhängigkeit von der thermischen Behandlung und dem O_2 -Partialdruck. Die Struktur bleibt unverändert, jedoch ändert sich die Oxidationsaktivität (Bildung von Cl_2 aus HCl), und dies steht – in Übereinstimmung mit der Neutronenbeugung (vgl. unten) – in direktem Zusammenhang mit der Anzahl der Defekte δ in der $(\text{Bi}_2\text{O}_{4-\delta})$ -Partialstruktur.

Die Kristallstrukturen von **1** und **2** wurden durch Röntgenbeugung an Einkristallen sowie durch Neutronenbeugung an Pulvern bestimmt. Beide Verbindungen kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe *Amaa* (Nr. 66) mit jeweils vier Formeleinheiten (Tabelle 1). Für **1** und **2**

Tabelle 1. Kristallographische Daten [11] für **1** (oben) und **2** (unten) in der Raumgruppe *Amaa* (Nr. 66) mit $a, b, c = 539.2, 539.4, 2453.7 \text{ pm bzw. } 539.5, 539.3, 3062.8 \text{ pm}$

Atom	x	y	z	$U[\text{\AA}^2]$
Bi	0 [a]	0.272	0.0658	0.083 [a]
Sr [b]	0	0.755	0.1802	0.030
Cu	0	1/4	1/4	0.050
O1	1/4	0	0.245	0.04
O3	0	0.25	0.156	0.10
O4	1/4	0	0.055	0.2
O5 [d]	1/4	1/2	0.055	(0.2) [d]
Bi	0 [a]	0.273	0.0522	0.058 [a]
Sr [b]	0	0.750	0.1408	0.016
Ca [c]	1/2	1/4	1/4	0.030
Cu	0	0.250	0.1966	0.023
O1	1/4	0	0.196	0.03
O2	1/4	1/2	0.198	0.03
O3	0	0.250	0.123	0.10
O4	1/4	0	0.043	0.2
O5 [d]	1/4	1/2	0.043	(0.2) [d]

[a] $U_{11}=0.18$ bzw. 0.11 \AA^2 und $U_{22} \approx U_{33}=0.035 \text{ \AA}^2$ entspricht einer Split-atom-Position mit $x(\text{Bi})=\pm 0.06$ bzw. ± 0.04 . [b] kein Ca-Gehalt. [c] $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$ mit $x=0.5$. [d] Besetzungsdichte 0.2 entsprechend $\delta=1.6$.

sind die Intensitäten der Röntgenreflexe mit $h+k, h+l=2n+1$ sehr klein. Sie haben aber für die orthorhombische Symmetrie und die Strukturen eine essentielle Bedeutung, ebenso wie die auffällig starke Schwächung der Intensitäten mit ansteigender Ordnung in h . Beide Effekte beruhen auf a) ungewöhnlicher Anisotropie der Bi-Atome parallel [100] mit $U_{11}=0.18$ bzw. 0.11 \AA^2 oder auch Split-positionen mit $x=\pm 0.06$ bzw. $\pm 0.04 \neq 0$ sowie b) der Verschiebung der Bi-Atome parallel [010] mit $y=0.275 \neq 1/4$. Läßt man diese außer acht, so entsteht der Eindruck, beide Verbindungen kristallisierten tetragonal in der Raumgruppe *F4/mmm* ($\equiv I4/mmm$ mit $a'=b'=a/\sqrt{2} \approx 385 \text{ pm}$). Tatsächlich fanden wir auch Kristalle, bei denen die erwähnten Reflexe diffus verschmiert sind. Ferner erhielten wir Kristalle, die längs [100] eine (nicht-kommensurabile) fünfzehnfache und längs [001] eine daran gekoppelte zweifache Überstruktur aufweisen, die mit großer Wahrscheinlichkeit mit einer longitudinalen Modulation der Parameter $x(\text{Bi})$ längs [100] zu tun haben. Die exakte Bestimmung der Position der O-Atome anhand der Röntgenintensitäten bereitet große Schwierigkeiten, was auch die neuesten Untersuchungen von Subramanian et al. an **2** deutlich zeigen^[10]. Nur die O-Atome in den CuO_2 -Schichten (Abb. 1) lassen sich durch Röntgendiffraktionsdaten lokalisieren, während die anderen O-Atome (vor allem im $\text{Bi}_2\text{O}_{4-\delta}$ -Bereich) zusammen mit den Bi-Atomen beträchtliche Auslenkungen erfahren. Die Neutronenbeugung ermöglichte aber eine eindeutige Zuordnung (vgl. Tabelle 1).

Das Resultat ist in Abbildung 1 dargestellt. Die Strukturen von **1** und **2** sind die beiden ersten Glieder der homologen Reihe $\text{Bi}_2\text{M}'_2\text{M}''_n\text{M}_{n+1}\text{O}_{8+2n-\delta}$ ($n=0,1$) mit $d(\text{M}'-\text{O}) > d(\text{M}''-\text{O})$ und $d(\text{M}'-\text{O})/d(\text{M}-\text{O}) \approx \sqrt{2}$. Die Struktur **1** existiert mit $\text{M}=\text{Cu}$ und $\text{M}'=\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$ ($0 \leq x \leq 0.3$), wobei sich die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von x wenig ändern. Der untersuchte Einkristall enthielt nur Sr. Die Struktur **2** existiert mit $\text{M}=\text{Cu}$, $\text{M}'=\text{Sr}$ und $\text{M}''=\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x$ ($0.5 \leq x \leq 1$; entsprechend $0.16 \leq y \leq 0.33$). Der untersuchte Einkristall enthielt $x=0.5$ Ca. In **1** und **2** werden verschiedene große Fragmente der Perowskit-Struktur durch bisher unbekannte (Bi_2O_4) -Schichten eingefasst (Abb. 1 oben). Ganz ungewöhnlich ist vor allem die Anpassung beider Teilstrukturen aneinander; sie unterscheidet sich essentiell von den bekannten $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ -Derivaten^[3], indem längs der c -Achse gerade Bi-O-Cu unmittelbar aufeinander folgen

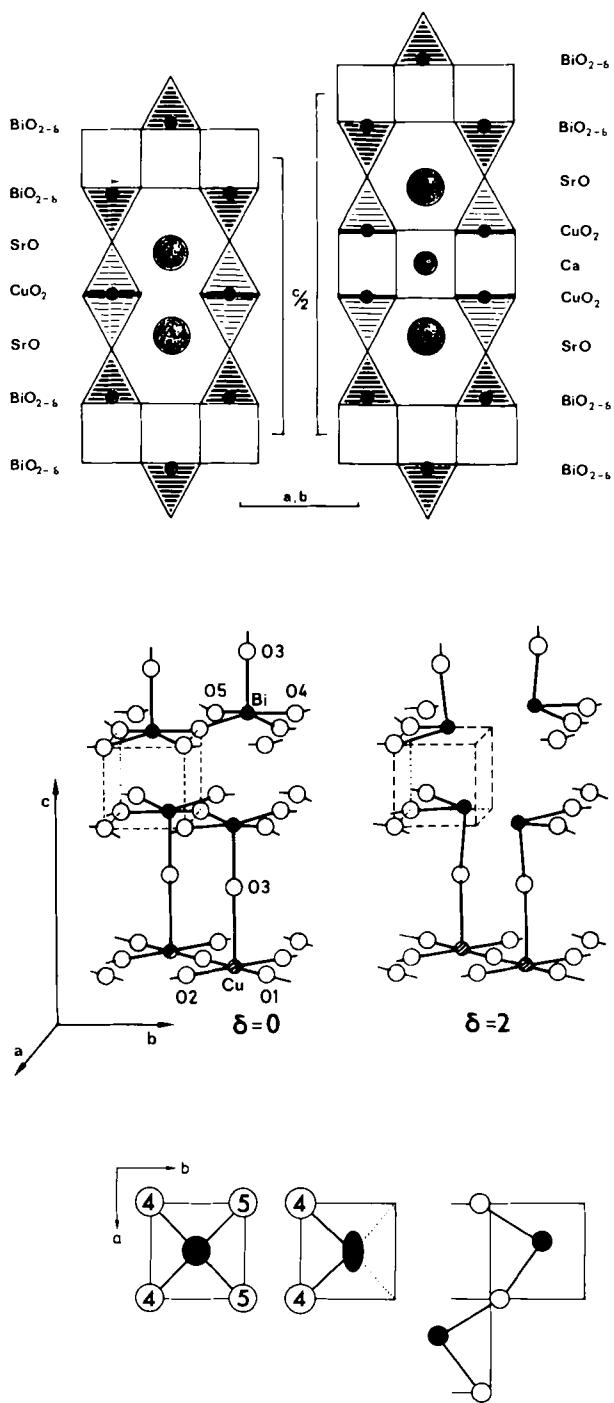


Abb. 1. Oben: Schematische und idealisierte Darstellung der Strukturen von 1 und 2. ($a/2$ in Projektionsrichtung). Die O-Atome besetzen alle Kreuzungspunkte der Polygone. Die kleinen aber signifikanten Verschiebungen der Bi-Atome sind für eines der Atome durch einen Pfeil angegedeutet. Mitte: Perspektivischer Ausschnitt mit der Verknüpfung Bi-O-Cu-O. Der linke Teil gilt für $\delta=0$, der rechte für $\delta=2$. Unten: Ausschnitt der $(\text{Bi}_2\text{O}_{4-\delta})$ -Ebene mit $\delta=0$, $x(\text{Bi})=0$ und $y(\text{Bi})=1/4$ (links), mit $\delta=2$, $y(\text{Bi})=0.275$ und $U_{11}=0.18 \text{ \AA}^2$ (Mitte) sowie eine daraus abgeleitete Ordnungsvariante (rechts) mit einer längs a modulierten Struktur ($\delta=2$, $x(\text{Bi})=0.05$, $y=0.275$). Die Größe der Atome (Bi = schwarz) entspricht den thermischen Parametern.

(Abb. 1 Mitte). Die Reduzierung der zwölffachen Koordination der Kationen M' und M'' zu einer quadratisch-antiprismatischen oder würfelförmigen achtfachen Koordination führt einerseits von der (Bi-O-Cu)-Packung her und resultiert andererseits aus dem Fehlen der (Cu-O-Cu)-Brücken längs [001] in 2. Im einzelnen sind in 1 die Cu-Atome an $4+2$ O-Atome gebunden mit $d(\text{Cu}-\text{O})=191 \text{ pm}$

($4x$) und 231 pm ($2x$), wobei eine für Cu^{2+} typische elongierte ${}^2_\infty[\text{CuO}_{4/2}\text{O}_2]$ -Partialstruktur gebildet wird. In 2 liegt dagegen eine ($4+1$)-Koordination vor mit $d(\text{Cu}-\text{O})=191 \text{ pm}$ ($4x$) und 225 pm ($1x$). Hier sind zueinander *trans*-orientierte verzerrte tetragonale CuO_{4+1} -Prismen durch $M''\text{O}_8$ -Würfel verbunden (Abb. 1). Die Koordination von Sr^{2+} und Ca^{2+} entspricht den Erfahrungen ($\text{Sr}-\text{O} \approx 260 \text{ pm}$). Dagegen ist die Koordination der Bi-Atome völlig unerwartet. Sind die O_4 - und O_5 -Positionen vollständig besetzt ($\delta=0$), dann liegt Bi^V vor, und sehr wahrscheinlich werden mit $y(\text{Bi})=1/4$ auch vier kurze Abstände $\text{Bi}-\text{O}_4$ und $\text{Bi}-\text{O}_5=192 \text{ pm}$ neben $\text{Bi}-\text{O}_3=221$ bzw. 217 pm erreicht. Ist die O_5 -Position vollständig unbesetzt ($\delta=2$), dann liegt Bi^{III} vor, und mit $y(\text{Bi})=0.275$ erhält man drei passende Bi-O-Abstände und eine bisher in solchen Strukturen nicht beobachtete Orientierung der freien Elektronenpaare nahezu parallel (001).

Nach dem Ergebnis der Neutronenbeugung befinden sich die Defekte δ tatsächlich ausschließlich bei der Position O_5 , wenn $y(\text{Bi}) \geq 1/4$. Das besondere dieser beiden Strukturen ist also darin zu sehen, daß sie im $(\text{Bi}_2\text{O}_{4-\delta})$ -Teil für alle Oxidationsstufen Bi^{q+} mit $3 \leq q \leq 5$ angepaßt werden können. Man darf erwarten, daß formale Ladungsübergänge $\text{Bi}^V-\text{O}-\text{Cu}^{II} \rightleftharpoons \text{Bi}^{IV}-\text{O}-\text{Cu}^{III}$ und $\text{Bi}^{IV}-\text{O}-\text{Cu}^{II} \rightleftharpoons \text{Bi}^{III}-\text{O}-\text{Cu}^{III}$ sowie auch $\text{Bi}^{IV}-\text{O}-\text{Bi}^{IV} \rightleftharpoons \text{Bi}^{III}-\text{O}-\text{Bi}^V$ für die Supraleitung eine große Rolle spielen. In diesem Zusammenhang sei auf die Überstruktur bei Verbindung 1 verwiesen, die eine periodische Modulation der Bi_2O_4 -Schichten anzeigt (vgl. Abb. 1 unten), welche Änderungen der Bi-O-Koordination entspricht, die qualitativ zu einem Prozeß $2\text{Bi}^{IV} \rightarrow \text{Bi}^{III} + \text{Bi}^V$ paßt. Sehr wahrscheinlich steht diese Modulation mit der Anzahl der Defekte δ in Zusammenhang. Bei den bisher untersuchten Kristallen ist $\delta \approx 1.5$, d.h. hier liegt formal Bi^{IV} neben Bi^{III} vor. Kleine Änderungen der Gitterkonstanten bei Pulverproben beweisen aber eine merkliche Variabilität von δ . So sind z.B. bei tief-schwarzen Proben von 1 die a - und b -Achse etwas kleiner (535.0 pm). Bei 2 zeigt der Vergleich unserer Werte mit denen anderer Autoren, daß die c -Achse über einen größeren Bereich variiert ($3086 \text{ pm}^{[7]}$, $3078 \text{ pm}^{[8]}$, $3090.4 \text{ pm}^{[10]}$), was vermutlich auch mit unterschiedlichem Ca-Gehalt der Proben zu tun hat.

Die elektrische Leitfähigkeit (4-Punkt-Methode) und der Meißner-Effekt (SQUID-Magnetometer) stäbchenförmiger Proben zeigen kritische Temperaturen von $70-85 \text{ K}$ (in einigen Proben auch nur von 40 K) mit breiten Übergängen, die Anteile an supraleitendem Material sind gering (5-50%). In Kenntnis des thermischen Verhaltens und der Struktur können diese Befunde auf den noch nicht optimal eingestellten Sauerstoffgehalt der Proben zurückgeführt werden. Offensichtlich ist der Bereich für δ (O-Defekte in der Bi_2O_4 -Partialstruktur), in welchem Supraleitung auftritt, bei 1 enger als bei 2. Bei einer Probe der ungefähren Zusammensetzung $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ (kleiner Ca-Gehalt) konnte einmal ein scharfer Leitfähigkeitssprung bei 140 K ($\Delta T \leq 2 \text{ K}$) um mehrere Zehnerpotenzen bis auf einen kleinen Restwiderstand beobachtet werden, der erst bei 80 K verschwunden war. Diese Probe konnte bisher nicht reproduziert werden.

Eingegangen am 4. März 1988 [Z 2647]

- [1] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Z. Phys. B* 64 (1986) 189.
- [2] H. G. von Schnering, *Dissertation*, Universität Münster 1960; *Habilitationsschrift*, Universität Münster 1964.
- [3] B. Aurivillius, *Ark. Kemi* 1 (1949) 463, 499; *ibid.* 2 (1950) 519; *ibid.* 5 (1952) 39.
- [4] L. G. Sillén, E. Jörstad, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 250 (1942) 173.
- [5] A. Simon, *Angew. Chem.* 99 (1987) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 579.

- [6] H. G. von Schnerring, W. Becker, M. Schwarz, L. Walz, E. Waldschmidt, J. Adam, *Dtsch. Pat.-Anm. P* 3739886.5 (25. Nov. 1987) Hoechst AG.
- [7] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, im Druck.
- [8] R. M. Hazen, C. T. Prewitt, R. J. Angel, N. L. Roy, L. W. Finger, C. G. Hadidiacos, P. J. Heaney, P. H. Hor, R. L. Meng, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, Z. J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988) 1174; siehe auch C. W. Chu et al., *ibid.* 60 (1988) 941 und D. R. Veblen et al., *Nature (London)* 332 (1988) 334.
- [9] C. Michel, M. Hervieu, M. M. Borel, A. Grandieu, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* 68 (1987) 421.
- [10] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science* 239 (1988) 1015.
- [11] Einkristallplättchen; $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung: 1651 (1338) hkl gemessen, davon 198 (179) symmetricabhängig mit $F \geq 3\sigma(F)$; $R = 0.12$ (0.12) für alle Reflexe nach Absorptionskorrektur durch F_o/F_c -Vergleich. – 30 (44) hkl aus Neutronenpulverdiagramm; $\lambda = 2.014 \text{ \AA}$; $R = 0.12$ (0.10) ohne Profil-anpassung.

NEUE BÜCHER

Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis. Herausgegeben von *J. G. Verkade* und *D. L. Quin*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, Deerfield Beach 1987. XVI, 717 S., geb. DM 258.00. – ISBN 3-527-26465-5/0-89573-149-5

Mit diesem Buch haben *John Verkade* und *Louis Quin* ein umfassendes Werk über die ^{31}P -NMR-Spektroskopie präsentiert, das phosphororganische Verbindungen und Metallkomplexe mit P-haltigen Liganden einbezieht. Die zwanzig Kapitel und über 700 Seiten wurden von Fachleuten auf diesem Gebiet geschrieben und decken nahezu alle Bereiche der ^{31}P -NMR-Spektroskopie ab. In den ersten beiden Kapiteln werden ^{31}P -chemische Verschiebungen und ihre Interpretation diskutiert. Nützliche Tips für die Aufnahme von ^{31}P -NMR-Spektren gibt *T. C. Tebby* in Kapitel 1. Auch findet man dort eine kurze Zusammenstellung typischer ^{31}P -chemischer Verschiebungen. Über empirische Methoden zu deren Interpretation berichten *E. Fluck* und *G. Heckmann*, wobei sie den Schwerpunkt bei Verbindungen mit P-X-Mehrfachbindungen setzen. Gerade diese wurden in neueren Übersichtsartikeln über ^{31}P -chemische Verschiebungen selten aufgeführt. Die Kapitel 3–6 gehen ausführlicher auf theoretische und experimentelle Gesichtspunkte ein, z. B. ein- und zweidimensionale Mehrpulseexperimente. Mit einer Besprechung der ^{31}P -NMR-Spektroskopie orientierter Phasen sowie einer theoretischen Analyse chemischer Verschiebungen und Kopplungskonstanten von ^{31}P -Kernen endet der erste Abschnitt. Sowohl *C. B. Chesnut* im Kapitel über ^{31}P -chemische Verschiebungen als auch *C. J. Jameson* in dem über Kopplungskonstanten verwenden beträchtlich viel Platz für theoretische Grundlagen. So werden von *C. J. Jameson* ganz allgemein Kopplungen zwischen Elementen der zweiten und dritten Periode diskutiert und Kopplungen mit Phosphor nur am Rande erwähnt.

In den Kapiteln 7–10 folgen Anwendungen, bei denen mit ^{31}P -chemischen Verschiebungen strukturelle, konformativmechanistische Probleme gelöst werden. Die Bedeutung der Stereospezifität der Kopplung von ^{31}P mit allen NMR-aktiven Elementen wird in den Kapiteln 11–13 beschrieben. Der Rest des Buches widmet sich stereochemischen Fragen von Metall-Phosphor-Verbindungen.

Da 1984 und 1987 zwei ^{31}P -NMR-Bücher erschienen sind (D. G. Gorenstein (Hrsg.): *P-31 NMR: Principles and Applications*, Academic Press, London 1984; C. Tyler Burt: *Phosphorus NMR in Biology*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1987) und das Buch von *Verkade* und *Quin* DM

258.00 kostet, stellt sich die Frage, ob schon jetzt ein weiteres Buch über ^{31}P -NMR-Spektroskopie nötig ist. Die Antwort lautet ja. Die Autoren haben es meisterhaft verstanden, Überschneidungen auf ein Minimum zu reduzieren. Die beiden anderen Bücher beschäftigen sich vorwiegend mit der Theorie und Anwendung der ^{31}P -NMR-Spektroskopie im Hinblick auf biologische Systeme, das hier zu besprechende Buch stellt phosphororganische Verbindungen und Metallkomplexe in den Vordergrund. Es wird für Spezialisten sehr nützlich sein. Lange Zeit genügte das einbändige Werk von *John Van Wazer*, um das Gebiet der ^{31}P -NMR-Spektroskopie weitgehend abzudecken. Es ist inzwischen so enorm angewachsen, daß es nicht mehr in einem Buch abgehandelt werden kann.

Sieht man von einigen Druckfehlern (z. B. *Mc Farlanes* Gleichung zur Berechnung der Halbwertsbreite sowie ein fehlender dritter 90° -Puls in der NOESY-Sequenz) und einigen fragwürdigen Behauptungen (z. B. *Gallaghers* Ausführungen über den Konzentrationseffekt (?) auf ^{18}O -Isotopeneffekte auf S. 322) ab, so ist das Buch sehr gut geschrieben. Aufgrund der großen Materialfülle muß die Herausgabe des Buches einige Zeit in Anspruch genommen haben. In vielen Kapiteln sind Literaturzitate nur bis 1984 angegeben, in manchen wird sogar nur auf Zitate noch älteren Datums verwiesen. Die wenigen kritischen Anmerkungen sollen das Lob für die Herausgeber *John Verkade* und *Louis Quin* sowie den Verlag nicht schmälern.

David G. Gorenstein [NB 881]
Chemistry Department, Purdue University
West Lafayette, IN 47907 (USA)

Mechanisms of Inorganic Reactions. Von *D. Katakis* und *G. Gordon*. Wiley, New York 1987. 384 S., geb. \$53.15. – ISBN 0-471-84258-3

Das Buch soll Studenten mit Vordiplom-Kenntnissen als Grundlage für ein einsemestriges Seminar zu diesem Thema dienen. Es ist nicht als umfassende Literaturübersicht gedacht, enthält aber dennoch am Ende jedes Kapitels eine kurze Aufstellung wichtiger Bücher und Übersichtsartikel. Außerdem können die Studenten anhand von Übungsfragen prüfen, ob sie dazu in der Lage sind, kinetische Daten zu analysieren und dann Reaktionsmechanismen aufzustellen.

Die neuen Kapitel dieses Buches sind den folgenden Themen gewidmet: Einleitung, Reaktionsmechanismen; Reak-