

Arbeitsvorschrift

4a: 390 mg (1.0 mmol) **2a** wurden in 200 mL wasserfreiem Toluol 2 h bei 70°C photoliert (Hanovia-UV-Lampe, 450 W). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum und Chromatographieren des Rückstands (Kieselgel, 10% Ether in Petrolether) erhielt man 104 mg **4a** (66% bezogen auf umgesetztes Edukt) und 163 mg zurückgewonnenes Edukt **2a** (42%). **4a:** Öl, $R_F = 0.33$ (Kieselgel, 10% Ether in Petrolether); IR (rein): $\bar{\nu}_{max} = 1660 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.85$ (m, 1 H, CH_2-O , äquatorial), 3.60 (m, 2 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.30 (m, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.15 (m, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$, axial), 3.02 (m, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 2.75, 2.52 ($2 \times m$, $2 \times 0.5 \text{ H}$, CH), 2.30–1.40 (m, 10 H, CH_3), 1.25, 1.12 ($2 \times d$, $J = 7.4 \text{ Hz}$, $2 \times 1.5 \text{ H}$, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.0 (m, 3 H, CH_2-CH_3), 0.88 (m, 2 H, $\text{CH}_2-\text{SiMe}_3$), 0.0 (s, 9 H, SiMe_3); HRMS: $C_{18}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{Si}$, M^+ ber. 326.2285, gef. 326.2284.

5a: 326 mg (1.0 mmol) **4a** wurden in 5 mL wasserfreiem THF unter Argon bei Raumtemperatur mit 1.2 mL (1.2 mmol, 1.0 M Lösung in THF) $n\text{Bu}_4\text{NF}$ versetzt und anschließend 8 h bei 45°C gerührt. Entfernen des Lösungsmittels und nachfolgende Flash-Säulenchromatographie (Kieselgel, 20% Ether in Petrolether) ergaben 215 mg **5a** (95%). **5a:** Öl; $R_F = 0.30$ (Kieselgel, 20% Ether in Petrolether); IR (rein): $\bar{\nu}_{max} = 2940, 2880, 1720$ (s, Keton), 1475, 1160, 1000, 955 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $[\text{D}_6]\text{Benzol}$): $\delta = 3.90$ (dd, $J = 9.4, 3.6 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.70 (m, 1 H, CH_2-O , äquatorial), 3.25 (m, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.20 (m, 1 H, CH_2-O , axial), 3.01 (m, 1 H, CH), 2.80 (m, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 2.05–1.45 (m, 10 H, CH_3), 1.22 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 1.05 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, CH_2-CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 217.60$ (C=O), 86.95, 80.82, 80.47, 67.52, 38.79, 37.72, 35.17, 30.92, 25.66, 12.65, 16.33, 13.68; HRMS: $C_{13}\text{H}_{22}\text{O}_3$, M^+ ber. 226.1569, gef. 226.1567.

Eingegangen am 7. Juni 1988 [Z 2808]

- [1] Neuere, ausgezeichnete Übersichten: D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.* 3 (1986) 1; 1 (1984) 251.
- [2] Y. Y. Lin, M. Risk, M. S. Ray, J. Clardy, J. Golik, J. C. James, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6773.
- [3] Beispiele für Oxepansynthesen: a) K. C. Nicolaou, D. G. McGarry, P. K. Somers, C. A. Veale, G. T. Furst, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2504; b) L. Coppi, A. Ricci, M. Taddei, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 911; c) R. Whitby, C. Yeates, P. Kocienski, G. Costello, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 429; d) W. T. Brady, Y. F. Giang, L. Weng, M. M. Dad, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 2216; e) L. E. Overman, T. A. Blumenkopf, A. Castaneda, A. S. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3516; f) L. E. Overman, A. Castaneda, T. A. Blumenkopf, *ibid.* 108 (1986) 1303; g) P. A. Bartlett, P. C. Ting, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 2230; h) A. P. Koziowski, A. K. Ghosh, *ibid.* 50 (1985) 3017; i) C. N. Barry, S. A. Evans, Jr., *ibid.* 46 (1981) 3361; j) K. C. Nicolaou, D. A. Claremon, W. E. Barnette, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6611; k) W. H. Rastetter, *ibid.* 98 (1976) 6350.
- [4] Präzedenzfälle solcher Verknüpfungen: a) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, M. E. Duggan, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3801; b) R. Jahn, V. Schmidt, *Chem. Ber.* 108 (1975) 630; c) N. Ishibe, M. Odani, K. Teramura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1970, 371.
- [5] Dieser und die anderen in Tabelle 1 aufgeführten Dithionester **2** wurden durch Schwenelung der entsprechenden Diester mit dem Lawesson-Reagens synthetisiert.
- [6] Alle neuen Verbindungen zeigten zufriedenstellende Spektren und korrekte Massendaten.
- [7] Ausgewählte Daten einiger Oxepane **5**: **5b:** $R_F = 0.30$ (Kieselgel, 30% Ether in Petrolether); IR (rein): $\bar{\nu}_{max} = 1718$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.83$ (m, 1 H, CH_2-O , äquatorial), 3.79 (dd, $J = 9.6, 3.4 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.30 (m, 2 H, $\text{CH}-\text{O}$, CH_2-O), 2.90 (m, 2 H, $\text{CH}-\text{O}$, $\text{CH}_2-\text{C(O)}$), 2.35–1.50 (m, 11 H, CH_3), 0.90 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, CH_2-CH_3). – **5c:** $R_F = 0.30$ (Kieselgel, Ether); IR (rein): $\bar{\nu}_{max} = 1715$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.84$ (dd, $J = 9.2, 3.5 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.80 (m, 1 H, CH_2-O , äquatorial), 3.55 (m, 2 H, $\text{CH}-\text{O}$, CH_2-O), 3.42 (dd, $J = 8.0, 3.2 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.05 (m, 1 H, CH), 2.85 (m, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 2.10–1.30 (m, 14 H, CH_2), 1.15 (s, 3 H, CH_3), 1.05 (d, $J = 7.5 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$). – **5d:** $R_F = 0.5$ (Kieselgel, 30% EtOAc in Benzol); IR (rein): $\bar{\nu}_{max} = 1712$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.82$ (m, 2 H, CH_2-O , $\text{CH}-\text{O}$), 3.60–3.00 (m, 7 H, CH_2-O , $\text{CH}-\text{O}$, CH), 3.48, 3.42 (s, je 3 H, OCH_3), 2.35–1.50 (m, 10 H, CH_2), 1.20 (s, 3 H, CH_3), 1.05 (d, $J = 7.4 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$), 0.90 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, CH_2-CH_3). – **5e:** $R_F = 0.25$ (Kieselgel, 60% Ether in Petrolether); IR (rein): $\bar{\nu}_{max} = 1725$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.50$ –7.20 (m, 5 H, aromatisch), 4.50 (s, 2 H, benzylisch), 3.75 (dd, $J = 9.4, 3.7 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.55–2.70 (m, 9 H, $\text{CH}-\text{O}$, CH_2-O), 3.40, 3.35 (s, je 3 H, OCH_3), 2.35–1.40 (m, 12 H, CH_2), 1.15 (s, 3 H, CH_3). – **5f:** $R_F = 0.60$ (Kieselgel, Ether); IR (rein): $\bar{\nu}_{max} = 1716$ (C=O) cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.62, 4.52$ (d, $J = 11.5 \text{ Hz}$, je 1 H, benzylisch), 4.54, 4.38 (d, $J = 12.0 \text{ Hz}$, 2 H, benzylisch), 3.80 (m, 1 H, $\text{CH}-\text{O}$), 3.70–3.00 (m, 11 H, $\text{CH}-\text{O}$, CH_2-O , CH), 2.30–1.50 (m, 14 H, CH_2), 1.15 (s, 3 H, CH_3), 1.09 (s, 3 H, CH_3), 1.05 (d, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}-\text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 216.96, 138.04, 137.92, 128.37, 128.30, 128.30, 128.27, 127.77, 127.77, 127.73, 127.73, 127.47, 87.73, 81.40, 77.97, 77.74, 75.97, 73.38, 73.11, 72.56, 72.36, 71.6, 71.03, 69.66, 60.54, 44.62, 38.54, 37.96, 34.06, 30.22, 29.66, 27.64, 26.51, 24.08, 16.36, 15.27.$

[8] Sättigen des Signals von H_a (Struktur **5a**, Tabelle 1) erzeugt 17% NOE, was auf eine *syn*-Beziehung von H_a und H_b hinweist. Molekülmodelle von **5a** deuten auf eine pseudoäquatoriale Position für die Methylgruppe hin, wie in **5a** dargestellt (eher als auf die entgegengesetzte Stereochemie, die die Methylgruppe in eine pseudoaxiale Orientierung zwingt); MM2-Berechnungen der Energien (MacroModel) ergeben 40.05 kJ mol^{-1} für **5a** und 42.99 kJ mol^{-1} für das Diastereomer. Diese Werte weisen ebenfalls auf die angegebene Stereochemie hin.

$\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$: Ein neuer, vom Bismutoxidchlorid abgeleiteter Katalysatortyp zur selektiven Oxidation**

Von Kenneth D. M. Harris, Wataru Ueda,
John M. Thomas* und Gallienus W. Smith

Durch zwölfstündiges Erhitzen einer 1:1:1:2-Mischung aus Bi_2O_3 , BiOCl , CsCl und CaCl_2 im offenen Aluminiumoxid- oder Platintiegel auf 1073 K entsteht die erste Verbindung eines neuen Typs. Das überwiegend kristalline Produkt enthält Einkristalle, die sich zur Strukturaufklärung mit konventionellen Röntgenbeugungstechniken eignen. Das Produkt (mit der idealisierten Summenformel $\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$) erweist sich als günstiger Katalysator für die selektive Oxidation von Methan mit O_2 ($\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$, Partialdruck von CH_4 20 kPa, mit N_2 auf Atmosphärendruck eingestellt, gesamte Fließgeschwindigkeit 50 mL min^{-1} , Temperaturbereich 873 bis 1023 K). Ein typischer Versuch bei 994 K führt zu 21.3% Umsatz von CH_4 und 46.3% Umsatz von O_2 und folgender Produktverteilung: C_2H_4 39.5, C_2H_6 11.6; C_3 - und C_4 -Verbindungen 3.5 bzw. 3.9, CO 7.6, CO_2 25.0%; $\text{C}_2\text{H}_4:\text{C}_2\text{H}_6 = 3.4:1$. Nähere Einzelheiten zum Verhalten dieses Katalysators und ähnlicher Materialien werden an anderer Stelle beschrieben^[1].

Wie bei anderen^[1] kompliziert geschichteten Oxidhalogeniden, die sich von der Sillen-Struktur^[2] ableiten oder mit ihr verwandt sind (z.B. $\text{NaBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$ und $\text{Ca}_{1.25}\text{Bi}_{1.5}\text{O}_2\text{Cl}_3$), ist der Mechanismus der selektiven katalytischen Oxidation ungeklärt; wahrscheinlich sind Methylradikale beteiligt^[3–5].

$\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$ hat eine neuartige Struktur^[6] (Abb. 1, Tabelle 1) mit interessanten Merkmalen. So enthält es etwa eine Schicht, die für sich genommen einer Schicht in CsCl ähnelt; wie erwartet ist das Alkalimetall-Ion achtfach koordiniert. Innerhalb dieser Schicht gibt es aber zwei unterschiedliche Lagen für die Cs-Atome (Cs1 und Cs2), die beide mit Besetzungsichten von 0.78 bzw. 0.21 nur unvollständig belegt sind. Die Nachbarschichten dieser Schicht bestehen aus modifiziertem BiOCl , in welchem Bi^{3+} und Ca^{2+} gleiche Positionen besetzen (hier als M-Lagen bezeichnet). Bei der Strukturverfeinerung wurde das Verhältnis von Bi^{3+} und Ca^{2+} auf diesen Lagen im Rahmen der Bedingung variiert, daß die Gesamtbesetzung jeder M-

[*] Prof. Dr. J. M. Thomas, K. D. M. Harris [*], Dr. W. Ueda [+]
Davy Faraday Research Laboratory, The Royal Institution
21, Albemarle Street, London W1X 4BS (Großbritannien)
Dr. G. W. Smith
1, West Farm Avenue, Ashtead, Surrey KT21 2LD (Großbritannien)

[+] Weitere Adresse: Department of Physical Chemistry,
University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EP (Großbritannien)

[+] Ständige Adresse: Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 227 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council, vom Ramsay Memorial Trust (Japanese Ramsay Fellowship für W. U.) und von der BP (Stipendium für K. D. M. H.) gefördert.

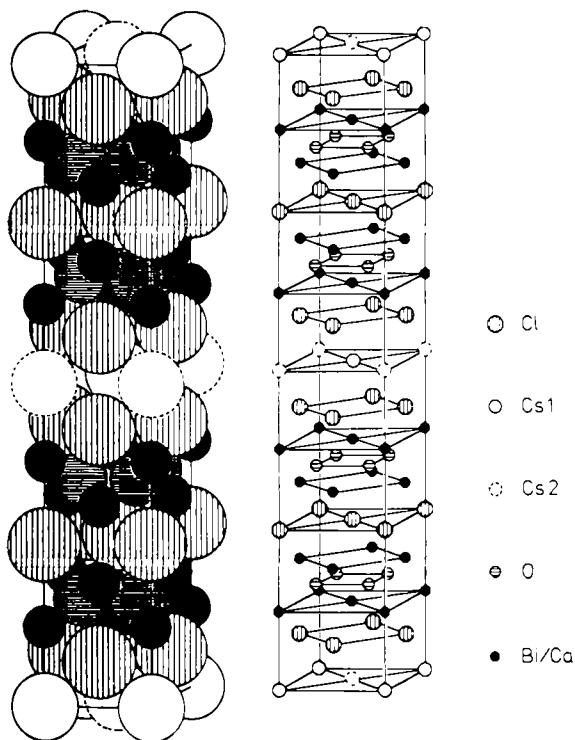


Abb. 1. Zwei Darstellungen der Anordnung der Ionen im Oxidationskatalysator $\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$. In den Schichten von modifiziertem BiOCl , die integraler Bestandteil dieser neuen Struktur sind, befinden sich die Bi^{3+} - und Ca^{2+} -Ionen auf gleichen Lagen, sind aber nicht völlig statistisch verteilt (siehe Text). Man beachte auch die Existenz zweier verschiedener Cs -Atomlagen innerhalb der CsCl -Schichten. In beiden Lagen ist Cs achtfach koordiniert.

Tabelle 1. Punktlagen und Besetzungsdichten in $\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$ (in Klammern geschätzte Standardabweichungen).

x/a	y/b	z/c	Besetzungsdichte	Lagen [a]	Wyckoff-Notation
Cs1	0	0	0.78(1)	2	a
Cs2	1/2	1/2	0.211(8)	2	b
Cl1	1/2	0	0.0722(1)	1	g
M1	0	0	0.1222(1)	0.70(1) (Bi) 0.30(1) (Ca)	e
M2	1/2	1/2	0.1187(1)	0.206(6) (Bi) 0.794(6) (Ca)	e
O	0.2484(9)	0.2484(9)	0.1574(2)	1	m
M3	1/2	0	0.1907(0)	0.80(1) (Bi) 0.20(1) (Ca)	g
Cl2	0	0	0.2499(5)	1	e

[a] Anzahl der Lagen in der Elementarzelle

Lage eins ist^[7]. Die Besetzungsdichten von Bi^{3+} und Ca^{2+} betragen allerdings nicht 0.625 (10/16) bzw. 0.375 (6/16) für jede M-Lage. Dieser Befund zeigt, daß die Bi^{3+} - und Ca^{2+} -Ionen nicht statistisch in den BiOCl -Schichten verteilt sind, obwohl sie gleiche Lagen einnehmen können. (Am Rande sei vermerkt, daß eine Tendenz zu nicht-statistischen Fernordnungen von Bi^{3+} - und Ca^{2+} -Ionen innerhalb von Schichten der Hochtemperatur-Supraleiter^[8-10] aus $\text{Bi}/\text{Ca}/\text{Sr}/\text{Cu}/\text{O}$ – vorgeschlagene Summenformeln^[11, 12] $\text{Bi}_2\text{CaSr}_{2-x}\text{Cu}_2\text{O}_8$ und $\text{Bi}_{2+x}\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ – kürzlich von Zhou et al.^[12] postuliert worden ist. Weiterhin kann man aufgrund der Größe des Temperaturfaktors vermuten, den Subramanian et al.^[10] für die Bi^{3+} -Positionen in ihrem „Hochtemperatur“-Supraleiter angeben, daß

auch in diesem Material Bi^{3+} und Ca^{2+} gleiche Lagen besetzen können.)

Die hier vorgestellte neuartige Struktur von $\text{Cs}_2\text{Bi}_{10}\text{Ca}_6\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$ wird durch weitere Befunde gestützt^[13]. Sie liegt, architektonisch betrachtet, nicht weit von der reichen Vielfalt diskreter Strukturen der sogenannten „Bipox“-Serie^[14] entfernt, die durch Zwillingsbildung zwischen Aurivillius-^[16] und Sillen-Phasen auf dem Niveau der Einheitszellen^[15] zustandekommt.

Eingegangen am 30. Mai 1988 [Z 2791]

- [1] a) W. Ueda, J. M. Thomas, *9th Int. Congr. on Catalysis*, Calgary, Juni 1988, Paper 123; b) *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1148.
- [2] L. G. Sillen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 242 (1939) 41; 246 (1941) 115.
- [3] J. M. Thomas, W. J. Thomas: *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, London 1967, S. 383.
- [4] T. Ito, J. H. Lunsford, *Nature (London)* 314 (1985) 721; J. M. Thomas, *ibid.* 314 (1985) 669.
- [5] K. D. Campbell, H. Zhang, J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 750.
- [6] Kristallstruktur von $\text{Cs}_{1.98}\text{Bi}_{10.02}\text{Ca}_{5.98}\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$: tetragonal, Raumgruppe $14/mmm$, $a = 547.71(9)$, $c = 3286.2(7)$ pm, $\rho_{\text{ber}} = 5.53 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 463.19 \text{ cm}^{-1}$, $F(000) = 1393.98$. Datensammlung bei Raumtemperatur auf einem CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.069$ pm); $1.5^\circ < \theta < 36^\circ$, $h = -9$ bis 9, $k = 0$ bis 9, $l = 0$ bis 54. Nach Indizierung der Kristallflächen numerische Absorptionskorrektur unter Berücksichtigung der Kristallgröße ($0.18 \times 0.18 \times 0.01 \text{ mm}^3$) angebracht, so daß R_{merge} einen Minimalwert von 0.038 erreichte. (Zum Vergleich: R_{merge} (ohne Absorptionskorrektur) = 0.282.) Insgesamt 760 unabhängige gemessene Reflexe, davon 531 mit $|F| > 3\sigma|F|$ zur Verfeinerung herangezogen. Streufaktoren der neutralen Atome wurden geschätzt. Temperaturfaktoren für alle Atome anisotrop. $R = 0.0419$, $R_w = 0.0354$, $w^{-1} = 1.6917 / (\sigma^2(F) + 0.0002 F^2)$. Wichtige Daten einschließlich Punktlagen x/a , y/b , z/c und Besetzungsdichten siehe Tabelle 1.
- [7] Zunächst wurden in einem Verfeinerungscyclus mit konstant gehaltenen Temperaturfaktoren die Besetzungsdichten der beiden Arten von Cs-Lagen und das Atomverhältnis $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ auf den M-Lagen verfeinert, während im folgenden Verfeinerungscyclus bei konstanten Besetzungsdichten die Temperaturfaktoren optimiert wurden. Diese Iteration wurde fortgeführt, bis sowohl Besetzungsdichten als auch Temperaturfaktoren für alle M- und Cs-Lagen bei zwei aufeinanderfolgenden Paaren von Verfeinerungscyclyen konstant blieben (vgl. K. D. M. Harris, *Ph. D. Thesis*, University of Cambridge 1988).
- [8] C. Michel, B. Raveau, *Z. Phys. B* 68 (1987) 421.
- [9] A. H. Maeda, Y. Tanaka, N. Fukutomi, T. Asamo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 2.
- [10] M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalakrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippin, U. Chowdhry, A. W. Sleight, *Science (Washington, DC)* 239 (1988) 1015.
- [11] A. K. Cheetham, A. M. Chippindale, S. J. Hibble, *Nature (London)* 333 (1988) 21.
- [12] W. Zhou, D. A. Jefferson, persönliche Mitteilung; E. A. Hewat, M. Dupuy, P. Bordet, J. J. Capponi, C. Chaillout, J. L. Hodeau, M. Marezio, *Nature (London)* 333 (1988) 53.
- [13] Die Gültigkeit der verfeinerten Besetzungsdichten für Cs, Bi und Ca wird durch die folgenden drei Befunde gestützt: 1. Strukturverfeinerungen führen unabhängig von den zu Anfang gewählten Besetzungsdichten in allen Fällen innerhalb der Standardabweichung zu den gleichen Werten (Tabelle 1). 2. Die aus diesen Besetzungsdichten abgeleitete Summenformel (d.h. $\text{Cs}_{1.98}\text{Bi}_{10.02}\text{Ca}_{5.98}\text{Cl}_{12}\text{O}_{16}$) ergibt die Nettoladung 0.00, so daß innerhalb der Fehlergrenzen die Elektroneutralitätsbedingung erfüllt ist. Verfeinerungen, bei denen die Besetzungsdichte für die einzelnen M-Lagen insgesamt auf Werte unter eins (z. B. 0.95 oder 0.90) konstant gesetzt wird, während das Verhältnis $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$ auf diesen Lagen variiert ist, führen zu Summenformeln, aus denen deutlich von Null abweichende Nettoladungen resultieren. Unsere Annahme, die gesamte Besetzungsdichte über alle M-Lagen sei eins, ist somit gerechtfertigt. 3. Die Valenzbindungssumme S für die Sauerstofflagen ergibt unter Verwendung der Parameter $R_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$, N_{Ca} , $R_{\text{Bi}}^{\text{Bi}}$, N_{Bi} (nach I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1957) einen Wert von 2.04 (theoretischer Wert $S = 2.00$):

$$S = \sum_{\text{M-Lagen}} \left(f_{\text{Ca}} \left(\frac{R_{\text{M-O}}}{R_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}} \right)^{-N_{\text{Ca}}} + f_{\text{Bi}} \left(\frac{R_{\text{M-O}}}{R_{\text{Bi}}^{\text{Bi}}} \right)^{-N_{\text{Bi}}} \right)$$

wobei f_{Ca} und f_{Bi} die partiellen Besetzungsdichten für Ca^{2+} und Bi^{3+} auf den M-Lagen und $R_{\text{M-O}}$ den M-O-Abstand bedeuten.

- [14] J. F. Ackerman, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 883.
- [15] C. N. R. Rao, J. M. Thomas, *Acc. Chem. Res.* 18 (1985) 113.
- [16] B. Aurivillius, *Ark. Kemi* 1 (1950) 463, 499.