

(C-2), 144.28 (C-6'), 144.74 (C-6), 146.13 (C-4'), 152.32 (C-3'), 152.86 (C-3), 154.67 (C-4).

Eingegangen am 22. Oktober 1993 [Z 6440]

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1991.
- [2] a) O. Valdes-Aguilera, D. C. Neckers, *Acc. Chem. Res.* **1989**, 22, 171–177; b) J. Arden, G. Deltau, V. Huth, U. Kringel, D. Peros, K. H. Drexhage, *J. Lumin.* **1991**, 48–49, 352–358; c) R. Sens, *Strahlungslose Desaktivierung in Xanthen-, Oxazin- und Carbazinfarbstoffen*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, 1984.
- [3] R. E. Farris, *Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol.* **1984**, 24, 664–668.
- [4] a) M. Macda, *Laser Dyes*, Academic Press, Tokio, 1984, S. 22, Tabelle 12; b) K. H. Drexhage in *Dye Lasers* (Hrsg.: F. P. Schäfer), 3. Aufl., Springer, Berlin, 1990, S. 175–180.
- [5] PPP-Programm PCSCF3D von U. Wild, Zürich, Version 4/1993 B. Knieriem, Universität Göttingen; in der Rechnung wurden die Parameter von R. Zahradnik und R. Gleiter (persönliche Mitteilung) genutzt, die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt die 50 energetisch niedrigsten einfach angeregten Zustände.
- [6] Fachinformationszentrum Karlsruhe, Specinfo Nr. STCC-70159-025, 1986.
- [7] Nach T. L. Shing, W.-L. Chia, M.-J. Shiao, T.-Y. Chau (*Synthesis* **1991**, 849–850) wird aus 3-Benzoyloxypyridin und Benzylbromid mit *p*-Chloranil (statt Schwefel) als Oxidationsmittel 4-Benzyl-3-benzoyloxypyridin hergestellt, das nach Hydrieren mit  $H_2/Pd$  (10% auf Aktivkohle) nach D. L. Comins, E. D. Stroud (*J. Heterocycl. Chem.* **1985**, 22, 1419–1420) und anschließender Behandlung mit KOH nach D. E. Butler, B. P. H. Poschel, J. G. Marriot (*J. Med. Chem.* **1981**, 24, 346–350) 3 ergibt.
- [8] E. Ochiai, *J. Org. Chem.* **1953**, 18, 534–551.
- [9] Synthese der Verbindung ohne Sauerstoff-Brücke: I. H. Leubner, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 1098–1102.
- [10] Kristalldaten für **2a** bei  $-130^\circ\text{C}$ : triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1140.4(3)$ ,  $b = 1227.5(3)$ ,  $c = 1278.0(4)$  pm,  $\alpha = 94.77(2)$ ,  $\beta = 101.98(2)$ ,  $\gamma = 111.58(2)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ . Verfeinerung gegen  $F^2$ : H-Atome mit Riding-Modell,  $wR(F^2) = 0.131$  für alle 5648 Reflexe,  $R(F) = 0.049$ . Diffraktometer: Stoe-AD1-4. Verfeinerungsprogramm: SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, *J. Appl. Cryst.* **1994**, eingereicht). Kristalldaten für **2b**  $\cdot CH_2Cl_2$  bei  $-100^\circ\text{C}$ : triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1125.8(5)$ ,  $b = 1283.6(4)$ ,  $c = 1439.4(4)$  pm,  $\alpha = 85.18(3)$ ,  $\beta = 70.67(3)$ ,  $\gamma = 77.91(3)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $Mo_{K\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ . Verfeinerung gegen  $F^2$ : H-Atome mit Riding-Modell,  $wR(F^2) = 0.240$  für alle 6756 Reflexe,  $R(F) = 0.070$ . Die  $CF_3$ -Gruppe ist ungeordnet über zwei alternative Lagen. Diffraktometer: Siemens R3. Programmsystem: wie oben. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-400511 und 400512 angefordert werden.
- [11] a) H. Möller, G. Deltau, K. H. Drexhage, Universität-Gesamthochschule Siegen, persönliche Mitteilung, Juni 1993; b) I. N. Polyakova, Z. A. Starikova, B. V. Parusnikov, I. A. Krasavin, *Zh. Strukt. Khim.* **1985**, 26, 125–131; *J. Struct. Chem. Engl. Trans.* **1986**, 26, 600–605.
- [12] M. J. S. Dewar, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2329; *ibid.* **1952**, 3532, 3544.
- [13] N. Kuznetsova, O. Kaliya, E. Luk'yanets in *Chemistry of Functional Dyes* (Hrsg.: Z. Yoshida, T. Kitao, Mita, Tokio, **1989**, S. 183–185).
- [14] Für die Strukturen der neuen Verbindungen **5–7** und **2** sprechen die spektroskopischen Daten [IR-, UV/VIS-,  $^1H$ -NMR-(400 MHz; TMS),  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie] und die korrekten Elementaranalysen. Die NMR-Signale wurden mit 2D-Spektren (CH-COSY, COLOC) und HOMO-Entkopplungen zugeordnet.

## Hinweise auf Raumtemperatursupraleitung im System Bi-Sr-Cu-O\*\*

Richard S. Burrows und Darl H. McDaniel\*

Vor einigen Jahren beschrieben H. G. von Schnering et al.<sup>[1]</sup> für eine Probe von  $Bi_2Sr_2(Ca_{\text{spuren}})CuO_x$  ( $Bi2201$ ,  $x = 6 + \delta$ ) bei 140 K einsetzende Supraleitung mit Nullwiderstand bei

[\*] Prof. D. H. McDaniel, R. S. Burrows  
Department of Chemistry, Mail Location 172  
University of Cincinnati, Cincinnati, OH 45221 (USA)  
Telefax: Int. + 513/556-9239

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der University of Cincinnati gefördert. Wir danken Dr. Mahjoub Abdelgadir für seine Hilfe bei der Datensammlung, Prof. Punit Bhojchand für Diskussionsbeiträge und die Erlaubnis, seine Laboreinrichtungen zu nutzen, sowie Prof. Warren Huff für die Erlaubnis zu Messungen am Pulverdiffraktometer des Geologischen Instituts.

80 K. Bis heute wurde diese Beobachtung nicht noch einmal beschrieben. Wir konnten nun diese bei 140 K supraleitende Phase mehrmals durch Sol-Gel-Synthese<sup>[2]</sup> herstellen und neben ihr weitere Phasen mit höherem oder niedrigerem  $T_c$ -Wert nachweisen. Wir beschreiben hier die Synthese und Charakterisierung dieser Proben und geben eine mögliche Erklärung für die Bildung der supraleitenden Phasen.

Abbildung 1 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität mit deutlichen Sprüngen kurz unterhalb

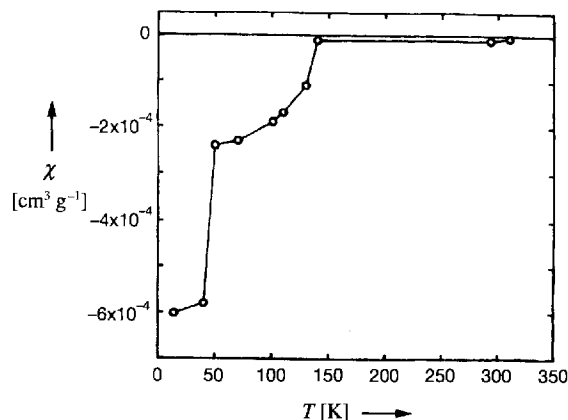


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einer nominalen  $Bi_2Sr_2CuO_6$ -Probe, im Sol-Gel-Verfahren hergestellt.

von 150 und 50 K, Abbildung 2 eine Magnetisierungskurve bei 130 K mit der typischen Hystereseschleife eines Typ-II-Supraleiters (Flußfadenverankerung) und Abbildung 3 eine Magnetisierungskurve bei Raumtemperatur, aus der das Weiterbestehen des Diamagnetismus und der induzierte Paramagnetismus bei höheren Feldstärken deutlich werden. Die Phänomene konnten

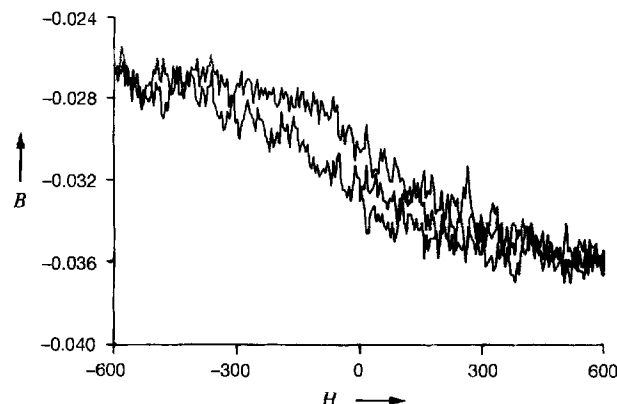
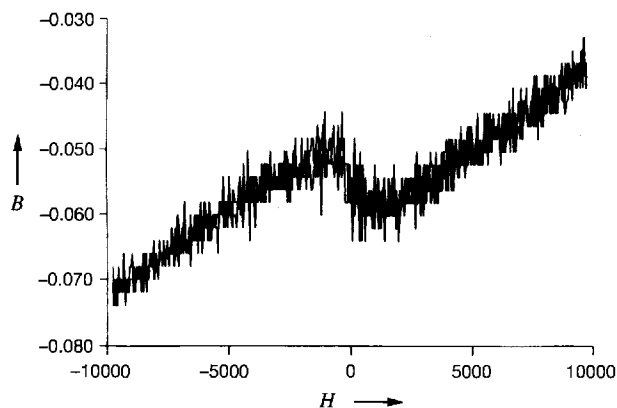
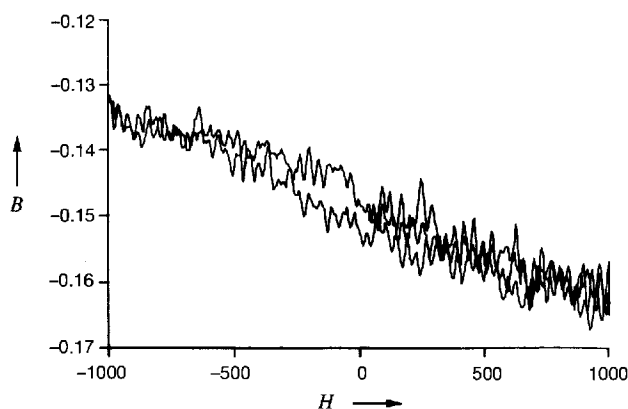


Abb. 2. Magnetisierungskurve bei 130 K mit dem für Typ-II-Supraleiter typischen Hystereseverhalten.  $B$  in  $\text{emu g}^{-1}$  ( $\text{emu} = \text{Am}^2$ ),  $H$  in Oersted ( $1 \text{ Oe} = 79.6 \text{ A m}^{-1}$ ).

einen Monat lang beobachtet werden, während die Probe im Kel-F-Probenhalter blieb. Anschließend wurde die Probe entfernt und der Leereffekt gemessen, der sich als sehr schwach paramagnetisch herausstellte. Nach Wiedereinsetzen der Probe war das diamagnetische Signal verschwunden.

Abbildung 4 zeigt die Hystereseschleife einer weiteren nominalen  $Bi2201$ -Probe, aufgenommen in einem Vibrationsmagnetometer bei Raumtemperatur, dem Temperaturlimit dieses Gerätes (EG&G ORTEC). Wir versuchten, die Sprungtemperatur

Abb. 3. Magnetisierungskurve bei Raumtemperatur ( $B$  und  $H$ , siehe Abb. 2).Abb. 4. Magnetisierungskurve einer zweiten nominalen  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ -Probe bei 300 K ( $B$  und  $H$ , siehe Abb. 2).

dieser zweiten Probe mit einem Thermogravimetrie-Analysator (Perkin Elmer) zu bestimmen. Das Anbringen eines Magneten dicht unter der Probe bewirkte einen scheinbaren Gewichtsverlust. Dieser Effekt war reversibel und rührte weder von einer Wechselwirkung mit dem Platintiegel noch von einer Inhomogenisierung des Magnetfeldes her. Mit steigender Temperatur stieg auch das Gewicht an, was wir als Abnahme des supraleitenden Volumenanteils interpretieren, bis beim Erreichen von  $T_c = 350$  K erneuter Gewichtsverlust einsetzte. Wir haben bisher acht  $\text{Bi2201}$ -Proben (einige mit Pb- oder Li-Dotierung) mit Anzeichen von Raumtemperatursupraleitung hergestellt, außerdem vierzehn Proben mit supraleitenden Eigenschaften zwischen 25 und 110 K. (Die Literaturwerte für  $T_c$  von  $\text{Bi2201}$  liegen zwischen 4 und 18 K<sup>[3-7]</sup>.) Alle unsere Proben mit Hochtemperatursupraleitung sind thermisch instabil, d. h. nach wenigen Stunden oder Tagen nicht mehr supraleitend.

Das im folgenden beschriebene Verfahren lieferte mit einer Wahrscheinlichkeit von ca. 10% Proben mit  $T_c > 50$  K. Es wurden kommerzielle p.A.-Chemikalien (Aldrich, Fisher Scientific, Baker) ohne weitere Reinigung verwendet. Die Oxide und Carbonate wurden jeweils in einer etwa stöchiometrischen Menge (geringer Überschuß bei Bi) 8 M Salpetersäure gelöst und anschließend auf 0.1 M verdünnt. Eine 0.5 M Lösung von Ethylen-diamintetraessigsäure (EDTA) erhielten wir durch Zugabe von so viel 6 M wäbrigem Ammoniak, wie für das Lösen erforderlich war. Die in Salpetersäure gelösten Metall-Ionen wurden mit stöchiometrischen Mengen der EDTA-Lösung chelatisiert. Danach wurden die Metallsalzlösungen gemischt und der pH-Wert auf 7 eingestellt. Beim Eindampfen der Lösung bei 40–60 °C

bildete sich ein blaues Gel, das wir bei 250–300 °C in einem 250 mL-Tiegel auf einem elektrisch beheizten Sandbad temperen. Dabei wurde die Tiegelöffnung mit einem Uhrglas abgedeckt, um intensive Luftbewegung über dem heißen Material zu vermeiden. (Vorsicht: Ein Überschuß an Säure beim Lösen der Oxide und Carbonate sollte vermieden werden, da sonst das beim Neutralisieren entstehende Ammoniumnitrat bei 160 °C zur Selbstentzündung führen kann.) Die Farbe des abgekühlten Materials variierte von gelbgrün bis schwarz. Gelbgrüne Proben wurden wegen des Vorliegens von phasensepariertem  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  gleich verworfen, die anderen zur Volumenreduzierung und Homogenisierung in einem Achatmörser verrieben und anschließend in einem Glühschiffchen bei 795–840 °C an Luft ge- glüht. Mit dunkelbraunem Material erhielten wir die besten Resultate. Getemperte Proben, die eine schwarze Farbe mit einer leicht braunen Nuance hatten, gaben die besten magnetischen Eigenschaften. Die Glühtemperaturen und Abkühlbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Synthese supralei-

Tabelle 1. Bedingungen für die Synthese der nominalen Bi-Sr-Cu-O-Proben.

Nominale Stöchiometrie	$T$ [°C]	Dauer [h]	$T$ [°C]	Dauer [h]	Abkühlverfahren [a]
$\text{Bi2201}$	800	10.00	320	12	p/q
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.9}\text{Li}_{0.1}\text{CuO}_6$	805	4.75	–	–	f/c A
$\text{Bi2201}$	813	0.50	–	–	abgeschreckt
$\text{Bi2201}$	796	1.33	–	–	abgeschreckt
$\text{Bi2201}$	750	6.20	–	–	B
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{CuO}_6$	840	22.00	–	–	f/c
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{CuO}_6$	825	2.50	844	22	f/c
$\text{Bi}_2\text{Sr}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{CuO}_6$	840	17.83	–	–	abgeschreckt

[a] p/q (partial quench): abgeschreckt von 300 °C. f/c: Abkühlung innerhalb von etwa 30 min. A: in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre. B: langsame Abkühlung in  $\text{O}_2$ -Atmosphäre auf 560 °C, dann innerhalb von 7 h unter  $\text{N}_2$  auf Raumtemperatur.

tender Preßlinge aus vorher gesintertem Material gelang nicht. Die Preßlinge aus Vorstufen wiesen Mikrorisse und eine gewisse Porosität auf. Zweimal wurde metallähnliche Leitfähigkeit gemessen, die jedoch zwischen 77 und 300 K keine Temperaturabhängigkeit aufwies. Bei dem Versuch einer 400 K-Messung fiel der Temperaturfühler aus.

In den über 10 h aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogrammen (Siemens) konnten fünf verschiedene Phasen indiziert werden. Der Hauptanteil war  $\text{Bi2201}$ ; die Signale der Nebenprodukte (drei davon Strontiumcuprate) waren von etwa gleicher Intensität. Auch Schlichemaier et al.<sup>[18]</sup> berichten, daß  $\text{Bi2201}$  nicht phasenrein hergestellt werden kann. Die Gitterkonstanten unserer Erdalkalimetallcuprate entsprechen den Literaturwerten für solche Systeme<sup>[9-12]</sup>. In Tabelle 2 sind die röntgenographisch ermittelten Phasen aufgelistet. Wir vermuten, daß es sich bei der unbekannten Phase um eine Phase handelt, bei der die  $c$ -Achse der Elementarzelle gegenüber der von  $\text{Bi2201}$  verdoppelt ist; ein ähnlicher  $c$ -Achsenwert wurde von Michel et al.<sup>[13]</sup> bestimmt.

Tabelle 2. Gitterkonstanten für die in den nominalen  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ -Proben gefundenen Phasen.

Phase	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	Lit.
$\text{Bi2201}$	5.392	5.394	24.45	[3–7]
$\text{SrCuO}_2$ [a]	3.56	16.32	3.92	[13, 15]
$\text{SrCuO}_2$ [b]	3.90	3.90	3.35	[15, 17]
$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$	12.7	3.5	3.9	[14, 16–18]
[c]	–	–	47.6	[3]

[a] Orthogonale Phase. [b] Tetragonale Phase. [c] Bei dieser unbekannten Phase wurde nur der  $c$ -Parameter aus (000)-Reflexen verfeinert.

Die Kristallstrukturen der Erdalkalimetallcuprate sind seit einiger Zeit bekannt<sup>[9, 10]</sup>, in letzter Zeit wurde jedoch über neue Synthesewege, Mischkristallreihen und Gitterdefektuntersuchungen berichtet<sup>[11–14]</sup>. Azuma et al.<sup>[15]</sup> schrieben der tetragonalen Phase  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CuO}_2$  supraleitende Eigenschaften bis 110 K zu; Li et al.<sup>[16]</sup> fanden bei  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$  sogar bis 180 K Supraleitung. Undotiertes  $\text{SrCuO}_2$  soll nach Hiroi et al.<sup>[17]</sup> bis 100 K supraleitend sein. Da wir von allen unseren supraleitenden Proben, bis auf eine, Röntgenreflexe des tetragonalen  $\text{SrCuO}_2$  erhalten haben, betrachten auch wir es als wahrscheinliche Ursache für die Hochtemperatursupraleitung.  $\text{SrCuO}_2$  wächst möglicherweise selektiv auf der Oberfläche eines Bi2201-Templats auf. Spannung könnte an der Grenzfläche durch die Differenz der Gitterparameter auftreten. Die supraleitenden Eigenschaften des  $\text{SrCuO}_2$  wären dann von der Alterung des Bi2201-Templats und der Zersetzung durch die umgebende Atmosphäre abhängig und somit zeitlich nicht konstant. Da von Schnering Supraleitung bei 140 K an einer Bi2201-Probe, die Spuren von Calcium enthielt, festgestellt hat, wir aber im Röntgenpulverdiffraktogramm keine Hinweise auf eine Ca-haltige Phase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  in unseren Proben gefunden haben, halten wir das Zusammentreffen von Calciumdotierung und Supraleitung in von Schnerings 140 K-Probe für zufällig. Das von Hagberg et al.<sup>[18]</sup> für eine Phase mit der nominalen Zusammensetzung  $\text{Bi}_{1.9}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.0}\text{Cu}_{3.2}\text{O}_x$  beschriebene „hyper-diamagnetische“ Signal bei 240 K könnte ebenfalls – wegen des Auftretens einiger schwacher Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm – einer separaten Strontiumcupratphase zugeordnet werden. Laguës et al.<sup>[19]</sup> berichteten kürzlich über Supraleitung bei 250 K in einem schichtförmig aufgebauten  $\text{BiSrCaCuO}$ -System; auch bei ihnen ist die eigentlich supraleitende Phase wahrscheinlich nur ein kleiner Teil der gesamten Probe.

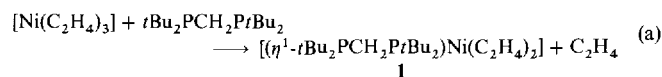
Eingegangen am 9. Dezember 1993 [Z. 6550]

## Cyclotrimerisierung von Ethin am $[(\eta^1\text{-}t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2)\text{Ni}^0]$ -Komplexfragment unter Bildung eines $\eta^6$ -Benzolnickel(0)-Komplexes\*\*

Thomas Nickel, Richard Goddard, Carl Krüger und Klaus-Richard Pörschke\*

Seit langem beschäftigen wir uns mit der Modifizierung der Eigenschaften von Nickel(0)-Zentren durch ein- und zweizählige Liganden, beispielsweise durch die Phosphane  $\text{PR}_3$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{Et}$ ,  $\text{Ph}$ ,  $i\text{Pr}$ )<sup>[1]</sup>,  $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{PMe}_2$ <sup>[2]</sup> und  $t\text{Bu}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PtBu}_2$ <sup>[3]</sup>; als Coliganden sind insbesondere Ethen und Ethin von Interesse. Mit der Ligandenkombination  $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$  (dtbpm)<sup>[4]</sup> und Stilben oder Tolan, die durch elektronenziehende Substituenten aktiviert sind, haben Hofmann et al. erstmals Nickel(0)-Komplexe mit dtbpm als Chelatliganden erhalten<sup>[5]</sup>. Wir berichten hier über neuartige Nickel(0)-Komplexe, in denen nur ein Phosphoratom des zweizähligen dtbpm-Liganden an das Nickel(0)-Zentrum koordiniert ist.

Aus einer Lösung äquimolarer Mengen an  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_3]$ <sup>[6]</sup> und  $t\text{Bu}_2\text{PCH}_2\text{PtBu}_2$  in Ether kristallisieren beim Abkühlen von  $-10^\circ\text{C}$  auf Temperaturen zwischen  $-30$  und  $-78^\circ\text{C}$  große gelbe Kuben von **1** in 65 % Ausbeute [Gl. (a)]. Beim schnellen Erwärmen zersetzt sich **1** bei  $70^\circ\text{C}$ ; für längere Zeit ist die Substanz nur unterhalb  $0^\circ\text{C}$  haltbar. In Lösung läßt sich **1** durch zugesetztes Ethen stabilisieren.



Im 300 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ( $[\text{D}_8]\text{THF}$ ) beobachtet man für **1** bei  $-80^\circ\text{C}$  zwei Signale bei  $\delta = 2.60$  und  $2.51$ , die den „inneren“ bzw. „äußeren“ Protonen zweier äquivalenter Ethen-Liganden in einem trigonal-planaren  $\text{L-Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ -Komplex<sup>[7]</sup> zugeordnet werden. Der Phosphan-Ligand liefert zwei gleich intensive Methyl-Signale, von denen das breite von einer koordinierten ( $\delta = 1.35$ ) und das scharfe von einer nichtkoordinierten ( $\delta = 1.18$ )  $\text{PtBu}_2$ -Gruppe hervorgerufen werden. Entsprechende Signale zeigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75.5 MHz,  $-80^\circ\text{C}$ ). Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $-80^\circ\text{C}$ ) erscheint für das koordinierte und das nichtkoordinierte Phosphor-Atom des dtbpm-Liganden ein AX-System [ $\delta = 63.5, 23.8$ ;  $^2J(\text{PP}) = 17 \text{ Hz}$ ]. Bei  $-30^\circ\text{C}$  sind in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren die Ethen-Signale koalesziert und beide  $\text{PtBu}_2$ -Signale scharf. Offenbar sind für gelöstes **1** bei tiefer Temperatur die Rotation der Ethen-Liganden um die Bindungsachse zum Nickel-Atom eingefroren und zudem die Beweglichkeit der *tert*-Butyl-Gruppen des koordinierten Phosphor-Atoms vermindert; wird die Temperatur erhöht, so sind die Ethen-Liganden und *tert*-Butyl-Gruppen leicht drehbar. Ein (schneller) Austausch der Phosphor-Atome ist bei  $-30^\circ\text{C}$  nicht zu beobachten.

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse von **1**<sup>[8a]</sup> sind in Abbildung 1 zusammengefaßt. Das Ni-Atom ist trigonal-planar von zwei Ethen-Molekülen und einem P-Atom des Diphosphan-Liganden umgeben [ $\text{Ni-P1 } 2.238(1) \text{ \AA}$ ]. Das zweite P-

[\*] Priv.-Doz. Dr. K.-R. Pörschke, Dipl.-Chem. T. Nickel, Dr. R. Goddard, Prof. Dr. C. Krüger  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
D-45466 Mülheim an der Ruhr  
Telefax: Int. + 208/306-2984

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Volkswagen-Stiftung gefördert. Teil der geplanten Dissertation von T. Nickel.

- [1] H. G. von Schnering, L. Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Müller, G. Kämpf, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 574.
- [2] J. Fransaer, J. R. Roos, L. Delaey, O. van der Biest, O. Arkens, J. P. Cetus, *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3277.
- [3] C. Michel, M. Hervieu, M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* **1987**, *68*, 421.
- [4] R. M. Fleming, S. A. Sunshine, L. F. Schneemeyer, R. B. van Dover, R. J. Cava, P. M. Marsh, J. V. Waszczak, S. H. Glarum, S. M. Zahurak, F. J. DiSalvo, *Physica C* **1991**, *173*, 37.
- [5] L. F. Schneemeyer, S. A. Sunshine, R. M. Fleming, S. H. Glarum, R. B. van Dover, P. Marsh, J. V. Waszczak, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 2362.
- [6] B. C. Chakoumakos, P. S. Ebey, B. C. Sales, E. Sonder, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 767.
- [7] Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, Y. Oue, K. Inaba, Z. Hiroi, M. Takano, *Physica C* **1989**, *159*, 93.
- [8] M. Schlichemaier, W. Wischert, S. Kammler-Sack, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1992**, 321.
- [9] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *379*, 234.
- [10] C. L. Teske, Hk. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, *371*, 325.
- [11] C. Niu, C. M. Lieber, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3570.
- [12] C. H. Krüger, W. Reichelt, A. Almes, U. König, H. Oppermann, H. Scheler, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 67.
- [13] S. Takeno, S. Nakamura, Y. Terashima, T. Muira, *Physica C* **1993**, *206*, 75.
- [14] M. Xu, E. T. Voiles, L. S. Chumbley, A. I. Goldman, D. K. Finnemore, *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1283.
- [15] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando, Y. Takeda, *Nature* **1992**, *356*, 775.
- [16] X. Li, T. Kawai, S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1992**, *31*, L934, zit. Lit.
- [17] Z. Hiroi, M. Takano, M. Azuma, Y. Takeda, Y. Bando, *Physica C* **1991**, *185–189*, 523.
- [18] J. Hagberg, E. Lähderanta, G. Zsolt, S. Leppävuori, I. Kirschner, R. Laiho, A. Uusimäki, T. Porjesz, I. Dódy, Gy. Kovács, J. Levsoka, T. Kármán, *J. Less Common Met.* **1990**, *164/165*, 730.
- [19] M. Laguës, X. M. Xie, H. Tebbji, X. Z. Xu, V. Mairret, C. Hatterer, C. F. Beuran, C. Deville-Cavellin, *Science* **1993**, *262*, 1850.