

CoBi₃: Binäre Cobalt-Bismut-Verbindung und Supraleiter**

Ulrich Schwarz,* Sophie Tencé, Oleg Janson, Cevriye Koz, Cornelius Krellner, Ulrich Burkhardt, Helge Rosner, Frank Steglich und Yuri Grin

Die Metalle der sechsten Reihe des Periodensystems weisen ausgeprägte Unterschiede zu den leichteren Homologen auf, da die Energieniveaus der Valenzelektronen durch relativistische Effekte substanzell beeinflusst werden.^[1] So haben Thallium, Blei und Bismut die höchste Elektronendichte aller metallischen Elemente, und die ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung kann inerte oder stereochemisch aktive Elektronenpaare verursachen. Die einzigartigen Eigenschaften dieser Metalle zeigen sich auch in ihrem chemischen Verhalten, z.B. sind in den meisten Phasendiagrammen für binäre Systeme mit 3d-Übergangsmetallen das Fehlen von Verbindungen und breite Mischungslücken im flüssigen Zustand augenscheinlich.^[2] Auf der atomaren Ebene entsprechen diese thermodynamischen Eigenschaften der bevorzugten Bildung homoatomarer Kontakte. Die Überwindung dieses Hindernisses für die Verbindungsbildung macht eine Begründigung der heteroatomaren Verknüpfungen erforderlich, z.B. durch Beschreiten eines kinetisch kontrollierten Reaktionsweges. Alternativ kann eine thermodynamische Stabilisierung gemischter Atomkonfigurationen durch Auswahl einer geeigneten Kombination von Zustandsvariablen während der Synthese realisiert werden.

Die Beobachtung, dass ein signifikanter Anteil der wenigen binären Übergangsmetall-Bismut-Verbindungen Supraleitung zeigt,^[3–7] regte die aktuelle Suche an. Hier berichten wir über konzertierte experimentelle und theoretische Untersuchungen der ersten binären Verbindung im System Cobalt-Bismut.^[2,8] Die neue Phase wird bei Drücken zwischen 5.0(5) und 10(1) GPa sowie Temperaturen von 640(40) K bis 1470(150) K synthetisiert, bevor auf Normalbedingungen abgeschreckt wird.

Die maximale Ausbeute (95 %) wird bei 5 GPa und 720(50) K erhalten, d.h. die Reaktion findet bei Bedingungen statt, die nahe an der Schmelzkurve von bcc-Bismut^[9,10] und der Umwandlung von hcp- zu fcc-Cobalt liegen.^[10,11] Das Molvolumen der binären Verbindung ist bei Normalbedin-

gungen um 10 % kleiner (2 % bei 5 GPa) als die Summe der Elementinkremente.^[12] Daher ist die Realisierung der Phasenbildung durch Anwendung hoher Drücke in Übereinstimmung mit dem Prinzip von Le Chatelier.

Bei Normaldruck zeigt die optische Metallographie nur ein einziges binäres Reaktionsprodukt der Hochdrucksynthese (siehe die Hintergrundinformationen, Abbildung S1), und Mikrosondenuntersuchungen (Abbildung S2) belegen dessen Zusammensetzung als Co_{1.00(1)}Bi_{3.00(1)}. Die exotherme Zersetzung der Phase zu elementarem Cobalt und Bismut bei etwa 500 K (Abbildung S3) offenbart den metastabilen Charakter der binären Verbindung.

Die Cobaltverbindungen der leichteren Homologen, CoP₃, CoAs₃ und CoSb₃, formen ausschließlich Anordnungen des Skutterudit-Typs,^[13] während CoBi₃ ein NiBi₃-Motiv bildet.^[14,15] Ergebnisse der Kristallstrukturverfeinerung^[16] (Abbildung S4 und Tabellen S1–S3) zeigen, dass in CoBi₃ (Abbildung 1, oben) die Cobaltatome von sieben Bismutatomen in Form eines einfach überdachten trigonalen Prismas koordiniert werden. Die Polyeder kondensieren über gemeinsame Prismenflächen zu eindimensionalen Baueinheiten. Die resultierenden [CoBi_{6/3}Bi]-Stränge sind in Form einer verzerrt hexagonalen Stabpackung angeordnet. Dieses ungewöhnliche Strukturmuster und speziell das Auftreten kurzer Kontakte *d*(Co-Co) innerhalb der verknüpften Segmente (Abbildung 1, oben) waren Anlass für eine detaillierte Untersuchung der interatomaren Wechselwirkungen mit quantenchemischen Verfahren.

Die Anwendung der Quantentheorie von Atomen in Molekülen (QTAIM^[18]) lässt Atombassins mit komplexen Formen erkennen (Abbildung 1, unten), die 27.0 Elektronen im Fall des Co, 83.4 für Bi3 sowie 82.8 für Bi1 und Bi2 enthalten. Werden die Ordnungszahlen 27 für Co und 83 für Bi berücksichtigt, so entspricht dies im Wesentlichen ungeladenen Atomen. Diese Befund ist in Übereinstimmung mit den geringfügigen Elektronegativitätsunterschieden der Elemente.^[19] Die Verteilung des Elektronenlokalisierbarkeitsindikators (ELI-D^[20]) in der inneren Schale der Cobaltatome zeigt Abweichungen von sphärischer Symmetrie (Abbildung 2, oben), und die topologische Struktur der kurzen Kontakte *d*(Co-Bi1) wird als Fingerabdruck kovalenter Wechselwirkungen gewertet. Die Abwesenheit deutlich ausgeprägter ELI-D-Maxima entlang der Kontakte *d*(Co-Co) impliziert, dass die geringen Abstände indirekt durch Co-Bi- und nicht direkt durch Co-Co-Wechselwirkungen hervorgerufen werden. Deutliche ELI-D-Attraktoren befinden sich in der Nähe der Bismutatome auf der Außenseite der Stränge (Abbildung 2). Ihre Form gleicht derjenigen von stereochemisch aktiven Elektronenpaaren. Folglich wird die Kristallstruktur durch kovalente heteroatomare Co-Bi-Wechselwir-

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Schwarz, Dr. S. Tencé, Dr. O. Janson, C. Koz, Prof. Dr. C. Krellner, Dr. U. Burkhardt, Dr. H. Rosner, Prof. Dr. F. Steglich, Prof. Yu. Grin
MPI für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
E-Mail: schwarz@cpfs.mpg.de

[**] Wir danken Susan Leipe für Hochdruckpräparationen, Dr. Stefan Hoffmann und Susann Scharsach für DSC-Messungen sowie Sylvia Kostmann, Monika Eckert und Petra Scheppan für metallographische Untersuchungen. Für hilfreiche Diskussionen sind wir Dr. Christoph Geibel, Dr. Walter Schnelle, Dr. Yurii Prots und Prof. Dr. Michael Ruck (TU Dresden) sehr dankbar.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201302397> zu finden.

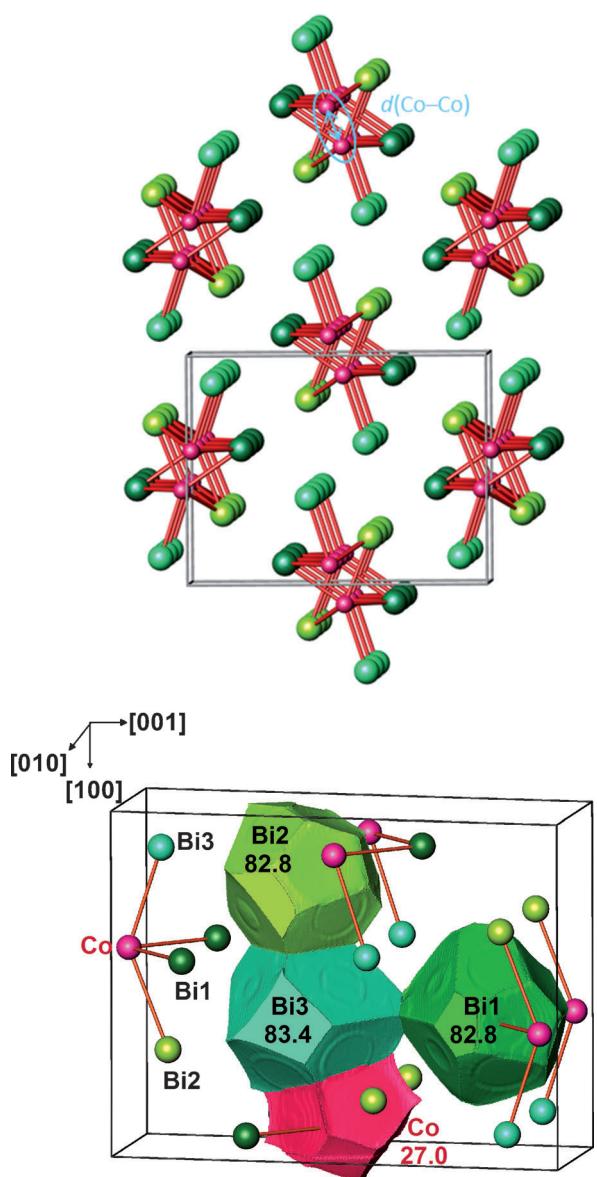


Abbildung 1. Oben: Kristallstruktur von CoBi_3 in einer Projektion entlang [010]. Rote Kugeln symbolisieren Übergangsmetallatome, die unterschiedlichen Bismutspezies sind in verschiedenen Grüntönen dargestellt. Die sieben kürzesten Kontakte $d(\text{Co}-\text{Bi})$ zwischen 2.688(2) und 2.780(3) Å werden durch rote Linien angezeigt. Zwei zusätzliche kurze Kontakte $d(\text{Co}-\text{Co})$ von 2.612(3) Å (markiert durch einen hellblauen Doppelpfeil) ergänzen die Koordination der Übergangsmetallatome. Diese kurzen Kontakte $d(\text{Co}-\text{Co})$ und $d(\text{Co}-\text{Bi})$ überschreiten die Summe der Elementradien^[17] nicht mehr als 5 %. Unten: QTAIM^[18]. Bassins der Atome in CoBi_3 . Die berechneten Elektronenpopulationen entsprechen im Wesentlichen den Kernladungen der Elemente.

kungen innerhalb der Säulen gestaltet und zwischen den eindimensionalen Baueinheiten durch Wechselwirkungen ergänzt, die denjenigen zwischen freien Elektronenpaaren ähneln. Diese Befunde sind in Übereinstimmung mit der früheren Beobachtung, dass sogar bei einer chemischen Modifizierung des Strukturmotivs, z.B. durch vorsichtige Oxidation im Subiodid $\text{Bi}_3\text{Ni}_{0.75}$, die kovalent gebundenen Säulen erhalten bleiben.^[21]

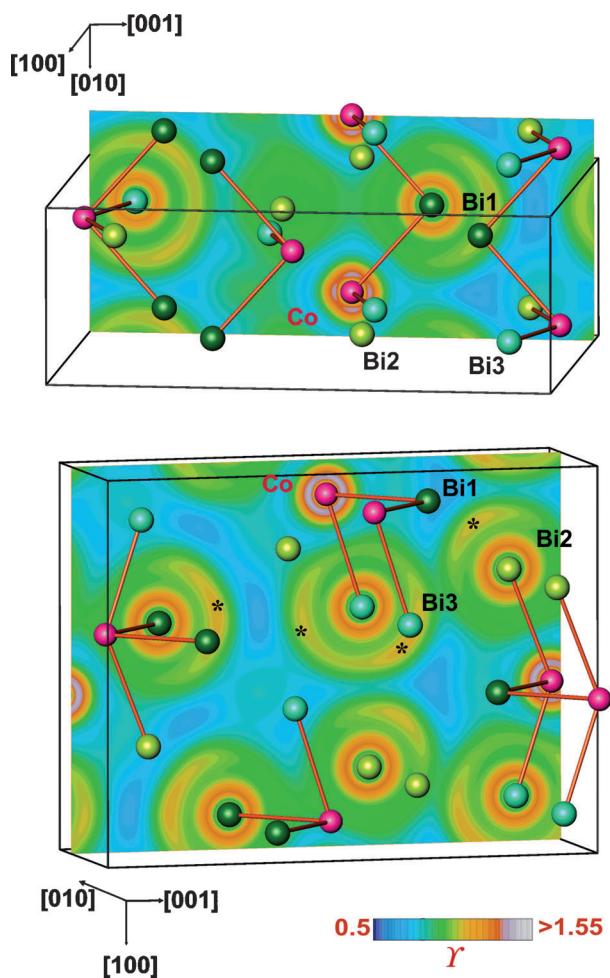


Abbildung 2. Elektronenlokalisierbarkeitsindikator (ELI-D, Y) von CoBi_3 . Oben: Verteilung in der Ebene der Kontakte $d(\text{Co}-\text{Bi}1)$. Unten: Verteilung in der Ebene der Kontakte $d(\text{Co}-\text{Bi}2)$ und $d(\text{Co}-\text{Bi}3)$. Einige Attraktoren mit der Form freier Elektronenpaare sind durch Sterne markiert.

Die Bereiche unterschiedlicher Wechselwirkungsarten werden durch periodische Knotenflächen („periodic nodal surfaces“, PNS) getrennt (Abbildung 3, oben).^[22a] Eine PNS trennt diejenigen Regionen, in denen die Atome durch kovalente Bindungen verknüpft sind, von den Attraktoren in den Zwischenräumen, die denjenigen stereochemisch aktiver Elektronenpaare ähneln. Die kovalenten Baueinheiten sind konventionell eindimensionale Motive in CoBi_3 . Die Rhodiumverbindung RhBi_4 zeigt das gleiche Prinzip der Raumaufteilung, aber hier bilden dreidimensionale Gerüste eine hyperbolische Schichtstruktur sich gegenseitig durchdringender Netze (Abbildung 3, unten).^[22b]

Messungen des elektrischen Widerstandes polykristalliner Proben von CoBi_3 zeigen eine metallähnliche Temperaturabhängigkeit mit Einsatz der Supraleitung bei $T_c = 0.48$ K (Abbildung 4). Dieser Übergang zeigt sich auch in einer Anomalie der spezifischen Wärme (Abbildung 4), dabei belegt die Stärke des Effektes („Sprunghöhe“) Volumensupraleitung ($\Delta C_p/T$ in der Größenordnung von $20 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$).

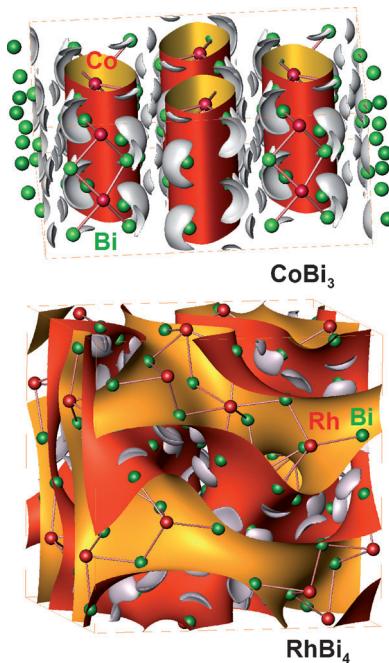


Abbildung 3. Kristallstruktur, periodische Knotenflächen^[22a] und ELI-D^[20]-Attraktoren mit der Form freier Elektronenpaare von CoBi_3 (oben) und RhBi_4 (unten). Die Stränge in CoBi_3 , die sich rechts und links vorne befinden, sind ohne einhüllende Knotenfläche dargestellt.

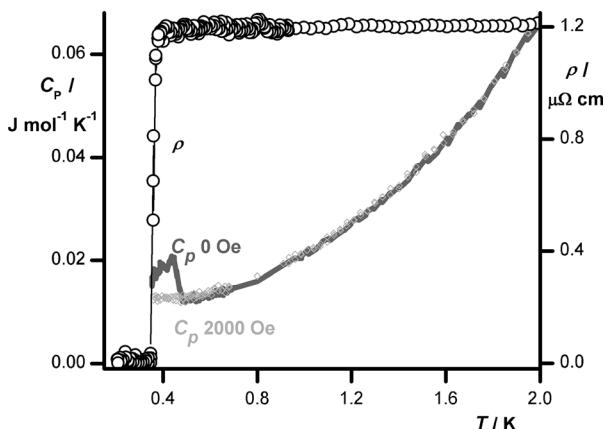


Abbildung 4. Spezifische Wärmekapazität C_p und elektrischer Widerstand ρ von CoBi_3 als Funktion der Temperatur T . Sprunghafte Änderungen bei 0.48 K zeigen den Übergang in den supraleitenden Zustand.^[24] Die C_p -Daten im magnetischen Feld von 2000 Oe dienen als Referenzbasislinie, da hier die Supraleitung vollständig unterdrückt ist.

Die experimentell bestimmte Debye-Temperatur^[23] von CoBi_3 (124 K) entspricht annähernd derjenigen von NiBi_3 (144 K).^[4] Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den eng verwandten Phononenspektren beider Verbindungen aufgrund isotherer Kristallstrukturen mit ähnlichen Gitterparametern und nur unwesentlich unterschiedlichen mittleren molaren Massen. Unter der Voraussetzung vergleichbarer elektronischer Zustandsdichten am Fermi-Niveau entspräche dies sehr ähnlichen kritischen Temperaturen, z. B. gemäß der phänomenologischen Beschreibung von Elektron-Phonon-gekoppelten Supraleitern.^[25] Trotzdem ist die Sprungtemperatur

der Supraleitung von NiBi_3 wesentlich höher ($T_c = 4.0 \text{ K}$) als diejenige von CoBi_3 . Diese auffällige Diskrepanz wurde durch eine theoretische Behandlung der elektronischen Struktur weiter untersucht.

Um den Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung in den Schwermetallverbindungen abzuschätzen, werden sowohl skalar- als auch voll-relativistische Bandstrukturrechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Bei der Fermi-Energie (E_F) von CoBi_3 tragen die Bi 6p- und die Co 3d-Zustände etwa gleichviel zur elektronischen Zustandsdichte bei (Abbildung 5). Die große Zahl an Co 3d-Zuständen, die zusätzlich durch die Spin-Bahn-Kopplung erhöht wird (Abbildung 5, Einschub), nähert sich dem

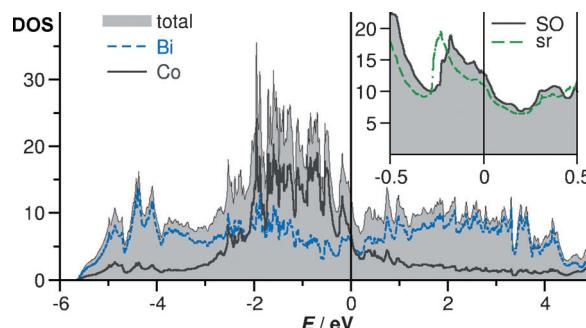


Abbildung 5. Berechnete elektronische Zustandsdichte („density of states“, DOS) als Funktion der Energie E . Die Werte der DOS beziehen sich auf die Anzahl der Zustände pro Elementarzelle und Elektronenvolt. Das Fermi-Niveau (E_F) wird auf 0 eV festgesetzt. Die Zustände bei E_F , die für Supraleitung ausschlaggebend sind, haben im Wesentlichen Co 3d- und Bi 6p-Charakter. Alle Bi-Atome leisten ähnliche Beiträge zur Zustandsdichte, obwohl sie sich auf unterschiedlichen kristallographischen Positionen befinden. Die Einfügung zeigt die DOS in der Nähe von E_F bei skalar-relativistischer (sr) und vollrelativistischer (SO) Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung.

Grenzwert für itineranten Magnetismus (Bandmagnetismus). Eine derartige magnetische Instabilität entspricht starken Spinflikationen, und diese behindern die Bildung von Cooper-Paaren. Daher wird die substantielle Abnahme von T_c in CoBi_3 letztlich auf die hohe Co 3d-Zustandsdichte bei E_F zurückgeführt. Diese Zuordnung steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass NiBi_3 (mit einem beträchtlich höheren T_c) eine niedrigere totale elektronische Zustandsdichte und nur etwa 1/3 Ni 3d-Anteil bei E_F aufweist (Abbildung S5). Beide Eigenschaften reduzieren simultan die Dichte der Übergangsmetall-3d-Zustände bei der Fermi-Energie. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen bleibt beim Austausch von Cobalt durch Nickel ein nichtmagnetischer Zustand erhalten, während Substitution von Cobalt durch Eisen magnetische Ordnung verursacht (Abbildung S6).

In Hinblick auf die druckinduzierten Änderungen der Orbitalbesetzungen zeigen sowohl festes Co als auch Bi nur geringfügige Änderungen (Tabellen S4 und S5).^[26] Dieses Verhalten unterscheidet sich grundlegend von demjenigen schwerer s-Metalle wie Cs^[27] oder Ba^[28] oder demjenigen von elektronenarmen Übergangsmetallen wie etwa Sc^[29] oder La.^[30] Die elektronische Zustandsdichte von Cobalt bleibt

von dem hcp-fcc-Übergang und der Kompression auf 5 GPa im Wesentlichen unbeeinflusst (Abbildungen S7 und S8). Für das Schwermetall Bismut belegt die voll-relativistische Behandlung eine ausgeprägte Spin-Bahn-Kopplung (Abbildung S9) und gibt den druckinduzierten Halbleiter-Metall-Übergang in der Nähe von 5 GPa zuverlässig wieder (Abbildung S10). Sowohl in elementarem Bismut als auch in der bismutreichen Verbindung CoBi_3 wird die untere Bandkante der (bindenden) $\text{Bi}6p$ -Zustände bei Druckerhöhung auf 5 GPa um etwa -0.6 eV verschoben (Abbildungen S10 und S11).

Als Schlussfolgerung kann festgehalten werden, dass die Hochdruck-Hochtemperatur-Synthese dabei helfen kann, Hindernisse bei der Verbindungsbildung in Systemen nicht-mischbarer Metalle zu überwinden. In Anbetracht der großen Zahl binärer Phasendiagramme mit ausgedehnten Mischungslücken zeichnet sich eine Perspektive ab, Zugang zu neuen metastabilen intermetallischen Verbindungen zu erhalten.

Experimentelles

Die Probenpräparation vor und nach der Kompression wurde unter Argonatmosphäre in Handschuhkästen realisiert ($p(\text{H}_2\text{O}) \approx 0.1\text{ ppm}$ und $p(\text{O}_2) \approx 0.1\text{ ppm}$). Pulverförmiges Bismut (99.999%, 100 µm mesh) und Cobalt (99.99%, 200 mesh) wurden im Stoffmengenanteil $\text{Bi}/\text{Co} = 3:1$ vermischt und in einer Kugelmühle vermahlen. Zur Erzeugung hoher Drücke diente eine oktaedrische Vielstempelapparatur^[31] mit Bornitridtiegeln. Zur Bestimmung der optimalen Bildungsbedingungen wurden die Mischungen aus Bi und Co bei Drücken von entweder 5 GPa oder 10 GPa für mehrere Stunden bei Temperaturen zwischen 370°C und 1200°C behandelt. Die Druckentlastung erfolgte nach Abkühlung auf Zimmertemperatur. Polierte Mikrostrukturen der Produkte wurden licht- und rasterelektronenmikroskopisch mit dem Instrument Philips XL30 untersucht (LaB_6 -Kathode, Beschleunigungsspannung: 30 kV). Die Bestimmung der Zusammensetzung erfolgte durch wellenlängendiffusive Röntgenspektroskopie mit Co und Bi als Referenzmaterialien. Differenzthermoanalysen (DTA) wurden mithilfe eines Netzsch-DSC-404 C-Instruments mit Pt-Rh-Tiegeln im Temperaturbereich von 298 K bis 953 K realisiert. Die Heizgeschwindigkeit betrug 10 K min^{-1} .

Röntgenpulverdaten wurde bei Zimmertemperatur mit einer Huber-Image-Plate-Guinier-Kamera G670 in Transmissionssanordnung mit $\text{Cu}_{\text{K}\alpha 1}$ -Strahlung ($\lambda = 1.54056\text{ \AA}$, $2^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, $\Delta 2\theta = 0.005^\circ$) gemessen. Gitter- und Strukturparameter wurden mit vollständigen Beugungsprofilen verfeinert (Rietveld-Methode mit dem Computerprogramm WinCSD^[16]). Messungen der physikalischen Eigenschaften erfolgten an polykristallinen Probenstücken. Der elektrische Widerstand wurde bei Temperaturen zwischen 0.33 K und 300 K mit einer Wechselstrom-Vierpunktmethode in einem Quantum Design PPMS mit ^3He -Einsatz gemessen. Die Messungen der spezifischen Wärme erfolgten zwischen 0.35 K und 300 K in einem PPMS mithilfe einer Relaxationsmethode.

Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Bandstrukturrechnungen wurden mit dem Programm FPLO9.01-35^[32] durchgeführt. Für das Austausch- und Korrelationspotential wurden Parametrisierungen der lokalen Dichtenäherung und der Gradientennäherung verwendet.^[33,34] Die Spin-Bahn-Kopplung wurde durch Lösung der vollständigen Vierkomponenten Dirac-Gleichung berücksichtigt. Spin-polarisierte Rechnungen nutzten ein Netz aus 14080K-Punkten (2277 Punkte in der irreduziblen Einheit). Alle Rechnungen wurden sorgfältig auf Konvergenz geprüft. Die Substitutionen auf der Cobaltlage wurde mit der „virtual crystal approximation“ (VCA) modelliert.^[35]

Die berechneten Elektronendichten wurden mit dem Computer Programm DGrid^[36] weiterverarbeitet.

Eingegangen am 21. März 2013,
veränderte Fassung am 22. Mai 2013
Online veröffentlicht am 23. Juli 2013

Stichwörter: Bismut · Cobalt · Hochdruckreaktionen · Relativistische Effekte · Supraleitung

- [1] P. Pykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- [2] T. B. Massalki, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM, Metals Park, OH, **1986**.
- [3] N. E. Alekseevskii, N. B. Brandt, T. I. Kostina, *Bull. Acad. Sci. URSS* **1952**, *16*, 233; N. E. Alekseevskii, N. B. Brandt, T. I. Kostina, *J. Exp. Theor. Phys.* **1951**, *21*, 951.
- [4] Y. Fujimori, S. Kan, B. Shinozaki, T. Kawaguti, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2000**, *69*, 3017.
- [5] F. Weitzer, W. Schnelle, R. Cardoso Gil, S. Hoffmann, R. Giedigkeit, Yu. Grin, *CALPHAD* **2009**, *33*, 27.
- [6] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitza, D. Kohler, R. Boldt, M. Ruck, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 140501.
- [7] J. Kumar, A. Kumar, A. Vajpayee, B. Gahtori, D. Sharma, P. K. Ahluwalia, S. Auluck, V. P. S. Awana, *Supercond. Sci. Technol.* **2011**, *24*, 085002.
- [8] a) A. Lewkonja, *Anorg. Chem.* **1908**, *59*, 315; b) F. Ducelliez, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1909**, *5*, 61; c) W. Koster, E. Zorn, *Z. Metallkd.* **1952**, *43*, 333; d) M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Comp., New York, **1958**; e) R. Damm, E. Scheil, E. Wachtel, *Z. Metallkd.* **1962**, *53*, 196.
- [9] W. Klement, G. C. Kennedy, A. Jayaraman, *Phys. Rev.* **1963**, *131*, 632.
- [10] G. C. Kennedy, R. C. Newton in *Solids Under Pressure* (Hrsg.: W. Paul, D. W. Warschauer), McGraw-Hill, New York, **1963**, Kap. 7.
- [11] a) A. Fernández Guillermot, *Int. J. Thermophys.* **1987**, *8*, 481; b) T. Nishizawa, K. Ishida, *Bull. Alloy Phase Diag.* **1983**, *4*, 387.
- [12] Die aktuellsten Kristallstrukturverfeinerungen von Cobalt sind a) V. G. Kuznetsov, M. A. Sokolova, K. K. Palkina, Z. V. Popova, *Inorg. Mater.* **1965**, *1*, 617; b) M. C. Cadeville, *Solid State Commun.* **1970**, *8*, 847; c) W. Zarek, A. Winiarska, A. Ogródniak, A. Chelkowski, *Acta Phys. Pol. A* **1978**, *53*, 397; d) H. Masumoto, K. Watanabe, K. Inagawa, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **1976**, *17*, 592; e) F. Aldinger, S. Jönsson, *Z. Metallkd.* **1977**, *68*, 362; f) K. H. J. Buschow, P. G. van Engen, R. Jongebreur, *J. Magn. Magn. Mater.* **1983**, *38*, 1; und von Bismut: g) A. A. Sher, I. P. Odin, A. V. Novoselova, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 435; h) B. C. Giesen, M. Morris, N. J. Grant, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1967**, *239*, 883; ältere Ergebnisse zu beiden Elementen werden zusammengefasst in: i) J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Krieger Publishing, Malabar, **1982**.
- [13] a) N. Mandel, J. Donohue, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1971**, *27*, 2288; b) A. Kjekshus, T. Rakke, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1974**, *28*, 99; c) J. Ackermann, A. Wold, *J. Phys. Chem. Solids* **1977**, *38*, 1013; d) T. Rosenqvist, *Acta Metall.* **1953**, *1*, 761; e) N. N. Zhuravlev, G. S. Zhdanov, R. N. Kuz'min, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1960**, *5*, 532; f) T. Schmidt, G. Kliche, H. D. Lutz, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 1678.
- [14] CoBi_3 : Raumgruppe *Pnma*, $a = 8.8464(7)\text{ \AA}$, $b = 4.0697(4)\text{ \AA}$, $c = 11.5604(9)\text{ \AA}$ aus Röntgenpulverdaten, $Z = 4$, $R_B = 0.046$ für $2\theta_{\max} = 101.3^\circ$). Co (0.090(1), 1/4, 0.520(1)), Bi1 (0.4101(5), 1/4, 0.1782(1)); Bi2 (0.2974(1), 1/4, 0.8929(3)); Bi3 (0.3833(5), 1/4, 0.5928(4)). Details: siehe die Hintergrundinformationen, Tabellen S1a–c und Abbildung S4.

- [15] a) H. Fjellvåg, S. Furuseth, *J. Less-Common Met.* **1987**, *128*, 177; b) M. Ruck, T. Söhnle, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 785.
- [16] L. G. Akselrud, P. Y. Zavalii, Y. N. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Woelfel, *Mater. Sci. Forum* **1993**, *133–135*, 335.
- [17] J. Emsley, *The Elements*, Clarendon, Oxford, **1991**.
- [18] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [19] Die meistverwendeten Elektronegativitätswerte für Co und Bi entsprechen 1.8 und 2.02 nach Pauling, 1.70 und 1.67 nach Allred-Rochow oder 4.3 eV und 4.69 eV absolut.^[17]
- [20] ELI-D illustriert die mittlere Zahl an Elektronen (Ladung) pro festgelegtem Anteil eines Elektronenpaars mit gleichem Spin in jedem Punkt des Realraumes, siehe: a) M. Kohout, *J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 651; b) M. V. Butovskii, C. Döring, V. Bezugly, F. R. Wagner, Yu. Grin, R. Kempe, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 741; c) M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 1499; d) F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5724; e) F. R. Wagner, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 9814.
- [21] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 243.
- [22] a) H. G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Phys. B* **1991**, *83*, 407; b) Yu. Grin, U. Wedig, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1318; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1204.
- [23] Mit dem experimentellen Wert für a , der durch Anpassung eines Sommerfeld-Debye-Polynoms $C_p = \gamma T + \alpha T^3$ bestimmt wird, kann die Debye-Temperatur θ_D gemäß $\theta_D = (12\pi^4 \times n \times N_A \times k_B / 5a)^{1/3}$ berechnet werden. Darin sind n die Zahl der Atome pro Formeleinheit, N_A die Avogadro-Konstante und k_B die Boltzmann-Konstante.
- [24] Die $C_p(T)$ -Kurve erreicht im normalleitenden Zustand einen konstanten Wert in der Nähe des absoluten Temperaturnullpunkts. Es bleibt zu untersuchen, ob das beobachtete Verhalten ein experimentelles Artefakt ist oder eine intrinsische Eigenschaft der Probe aufgrund magnetischer Hyperfeinbeiträge, siehe z.B. N. E. Phillips, *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.* **1971**, *2*, 467.
- [25] Die Elektron-Phonon-Kopplung λ_{e-ph} , die den attraktiven Teil der Bindung des Cooper-Paares beschreibt, kann abgeschätzt werden gemäß der Gleichung: $\lambda_{e-ph} = [1.04 + \mu^* \ln(\theta_D/1.45 T_c)]/[$ $(1 - 0.62\mu^*) \ln(\theta_D/1.45 T_c) - 1.04]$; darin ist T_c die kritische Temperatur, θ_D die Debye-Temperatur und μ^* das Coulomb-Pseudopotential, dessen Wert üblicherweise empirisch auf 0.13 festgelegt wird. Siehe: W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **1968**, *167*, 331.
- [26] a) R. E. Cohen, S. Gramsch, G. Steinle-Neumann, L. Stixrude in *High Pressure Phenomena* (Hrsg.: R. J. Hemley et al.), Proceedings of the International School of Physics Enrico Fermi, Course CXLVII (Society Italiana di Fisica), Bologna, **2002**, S. 215; b) U. Häussermann, K. Söderberg, R. Norrestam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15359; c) Y. Shoib Mohammed, Y. Yan, H. Wang, K. Li, X. Du, *J. Magn. Magn. Mater.* **2010**, *322*, 653.
- [27] a) R. Sternheimer, *Phys. Rev.* **1950**, *78*, 235; b) A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **1978**, *17*, 1521; c) D. Glotzel, A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **1979**, *20*, 3210; d) A. K. McMahan, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 5982; e) U. Schwarz, K. Takemura, M. Hanfland, K. Syassen, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2711; f) U. Schwarz, O. Jepsen, K. Syassen, *Solid State Commun.* **2000**, *113*, 643; g) S. G. Louie, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **1974**, *10*, 3237.
- [28] a) J. A. Moriarty, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 6738; b) W.-S. Zeng, V. Heine, O. Jepsen, *J. Phys. Condens. Matter* **1997**, *9*, 3489; c) S. K. Reed, G. J. Ackland, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5580; d) I. Loa, R. J. Nelmes, L. F. Lundegaard, M. I. McMahon, *Nat. Mater.* **2012**, *11*, 627.
- [29] a) A. Ormeci, K. Koepernick, H. Rosner, *Phys. Rev. B* **2006**, *74*, 104119; b) J. J. Hamlin, J. S. Schilling, *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 012505.
- [30] A. K. McMahan, H. L. Skriver, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5016.
- [31] D. Walker, M. A. Carpenter, C. M. Hitch, *Am. Mineral.* **1990**, *75*, 1020.
- [32] K. Koepernik, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1747.
- [33] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244.
- [34] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [35] D. Kasinathan, M. Wagner, K. Koepernik, R. Cardoso-Gil, Yu. Grin, H. Rosner, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 035207.
- [36] M. Kohout, Computer Programm DGrid, Version 4.6, Radebeul, Germany, **2011**.