

Topochemische Pseudomorphose eines Chlorids in ein Bismutid**

Martin Kaiser, Bertold Rasche und Michael Ruck*

Abstract: Die heterogene Reaktion von Kristallen des erstmals synthetisierten Subhalogenids $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ mit einer *n*-Butyllithium-Lösung bei 70 °C führte zum vollständigen topochemischen Austausch der Chloridionen gegen Bismutatome und somit zur Transformation in den isostrukturellen, metastabilen Supraleiter $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$. Bis auf einige Risse senkrecht zur *a*-Achse blieb die Kristallmorphologie bei der Pseudomorphose unverändert. Detaillierte elektronenmikroskopische Untersuchungen der substituierten Kristalle lieferten keinen Hinweis auf Volumendefekte, die auf eine innere chemische Reaktion hindeuten würden. Demnach muss ein beträchtlicher Stofftransport durch die scheinbar dicht gepackte Kristallstruktur stattgefunden haben. Als Mechanismus für den effizienten Stofftransport wird eine zwischenzeitliche Aufweitung des dreidimensionalen Netzwerks aus kantenverknüpften $[\text{RhBi}_8]$ -Würfeln und -Antiprismen angenommen. Der Ersatz der ionischen Wechselwirkung im Chlorid durch das metallische Bindungssystem der binären Verbindung schließt die Pseudolücke in der Zustandsdichte am Fermi-Niveau. Aus einer Stabpackung leitfähiger, aber elektrisch isolierter Stränge von $[\text{RhBi}_8]$ -Würfeln in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ wird das dreidimensional metallische $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$.

Ionenaustausch ist ein bekanntes und viel genutztes Phänomen, das Materialien mit großen spezifischen Oberflächen, wie Harze, Zeolithe oder Schichtsilicate, voraussetzt. Kompakte kristalline Strukturen intermetallischer Verbindungen scheinen hierfür ungeeignet, da die nötigen Diffusionswege für einen effizienten Stofftransport fehlen. Umso überraschender ist die Beobachtung des vollständigen Anionenaustauschs von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ -Kristallen in einer *n*-Butyllithium-Lösung (*n*BuLi) bei lediglich 70 °C, der diese in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$ -Kristalle (= $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$)^[1] überführt. Um diesen faszinierenden Austausch zu verstehen, bedarf es einer tiefgreifenden kristallchemischen Analyse.

Die Ausgangsverbindung, das Chlorid $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (Abbildung 1), erweitert die Klasse bismutreicher Subhalogenide mit Elementen der Gruppen 8 bis 10.^[2] Charakteristisch für solche Verbindungen sind starke Bindungen zwischen Bismut

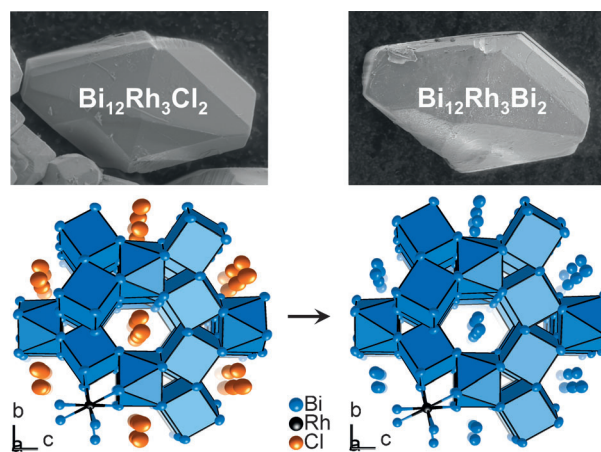


Abbildung 1. REM-Abbildungen und Ausschnitte der Kristallstrukturen des Edukts $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (links) und des Substitutionsprodukts $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2$ (= $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$,^[1] rechts). Im intermetallischen Netzwerk werden Stränge kantenverknüpfter $[\text{RhBi}_8]$ -Würfeln über Rh-Atome in quadratisch-antiprismatischer Koordination verbrückt. Weitere Atome X = Cl oder Bi füllen die Kanäle entlang der *a*-Achse. Die Ellipsoide umfassen 99 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Atome.

und dem Übergangsmetall, die zu intermetallischen Teilstrukturen führen. Deren Ausdehnung hängt vom Halogengehalt ab, welcher den Oxidationsgrad des intermetallischen Teils bestimmt, und kann von Clustern bis hin zu dreidimensionalen Netzwerken variieren. Für die folgende Diskussion relevante Vertreter sind die Schichtverbindungen $\text{Bi}_{13}\text{Pt}_3\text{I}_7$ ^[3] und $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$.^[4] Sie beinhalten Kagomé-Netze aus kantenverknüpften $[\text{MBi}_8]$ -Würfeln (*M* = Rh, Pt), die sie zu pseudo-zweidimensionalen Metallen machen. $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ ist darüber hinaus der erste schwache topologische Isolator.^[5] Die geringsten Halogenanteile wurden bisher in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ und dem hier vorgestellten isostrukturellen Chlorid gefunden;^[6] ihre intermetallischen Netzwerke konstituieren sich aus kantenverknüpften $[\text{RhBi}_8]$ -Würfeln und -Antiprismen (Abbildung 1).

Einige intermetallische Motive der Subhalogenide sind auch in nichtoxidierte Form bekannt. So bauen die in $\text{Bi}_{12}\text{Ni}_4\text{I}_3$ vorhandenen $^1[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Stränge auch die binäre Verbindung Bi_3Ni auf.^[7] Die strukturelle Analogie verdeutlicht die Variabilität in der Elektronenzahl, aus welcher sich ein Anwendungspotential für Redoxchemie ergibt. Aus diesem Grund entwickelten wir eine neue Syntheseroute,^[8] die mittels *n*-Butyllithium (*n*BuLi) unter milden Bedingungen (siedendes Hexan, 70 °C) den Ausbau von Halogenidionen aus Subhalogeniden ohne Zerstörung der intermetallischen Teile ermöglicht. So hergestellte Bündel paralleler $^1[\text{Bi}_3\text{Ni}]$ -Nanofasern unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften deutlich vom kristallinen Volumenmaterial: Sie

[*] M. Kaiser, B. Rasche, Prof. Dr. M. Ruck
Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie
Technische Universität Dresden
01062 Dresden (Deutschland)
E-Mail: michael.ruck@tu-dresden.de

Prof. Dr. M. Ruck
Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)

[**] Wir danken Dr. I. Kunert (TU Dresden) für DSC-Messungen und Dr. G. Auffermann (MPI CPFS) für chemische Analysen sowie dem ZIH der TU Dresden für die zur Verfügung gestellte Rechentechnik.

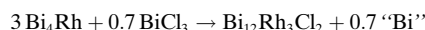
Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309460> zu finden.

weisen das seltene Phänomen der Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus auf.^[9,10] Des Weiteren konnten wir diese sanfte Reduktion auf Subhalogenide anwenden, deren intermetallische Teilstrukturen für intermetallische Phasen unbekannt waren: $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}\text{I}_5$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{Si}_2$ wurden durch topochemische Dehalogenierung in die kristallinen, aber metastabilen Phasen $\text{Bi}_{28}\text{Ni}_{25}^{\text{[11]}}$ und $\text{Bi}_8\text{Ni}_8\text{S}^{\text{[12]}}$ überführt.

Bei Versuchen, Bromidionen aus dem dreidimensionalen intermetallischen Netzwerk von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ zu deinterkalieren, wurden Pulver einer anderen Verbindung erhalten, die sich aufgrund schlechter Kristallinität nicht röntgendiffraktometrisch charakterisieren ließ (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Wir nahmen an, dass zwar eine Deinterkalation erfolgte, jedoch die Bromidionen-gefüllten Kanäle entlang der *a*-Achse (Abbildung 1) unzureichend Platz für die Diffusion bieten, sodass es zu einer teilweisen Zersetzung oder unvollständigen Reaktion kam. Ein bis dato noch unbekanntes isostrukturelles Subchlorid sollte Kanäle mit gleichem Durchmesser, jedoch kleinere und somit mobilere Chloridionen aufweisen.

Die direkte Übertragung des Synthesewegs von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$ auf das Chlorid erwies sich als nicht erfolgreich, sodass eine neue Syntheseroute entwickelt wurde, bei der Bi_4Rh (Zersetzungstemperatur: 466°C)^[13] elementares Rhodium (Schmelzpunkt: 1964°C) ersetzt. Zur Optimierung wurde die Reaktion mittels dynamischer Wärmestromdifferenzkalorimetrie (DSC) verfolgt. Beim Aufheizen einer Mischung von Bi_4Rh und BiCl_3 traten sich überlappende endo- und exotherme Signale im Temperaturbereich von 200 bis 350°C auf (Abbildung 2). Im Zuge der thermischen Aktivierung und des Schmelzens von BiCl_3 wird ein kleiner Teil des Bi_4Rh oxidiert und etwas $\alpha\text{-Bi}_2\text{Rh}^{\text{[14]}}$ gebildet

(Abbildung S2 a). Bei $390(5)^\circ\text{C}$ reagieren Bi_4Rh und Chlorid zu festem $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (**1**) (Abbildung S2 b):



Das überschüssige „Bismut“ findet sich als bismutreiches $\text{Bi}_{35}\text{Rh}_3\text{Cl}_{38}^{\text{[2f]}}$ wieder. **1** zersetzt sich inkongruent bei $475(5)^\circ\text{C}$ in Bismut, $\beta\text{-Bi}_2\text{Rh}^{\text{[15]}}$ und BiCl_3 (Abbildung S2 c). Bei der Abkühlung erfolgt die Rückreaktion bei $383(10)^\circ\text{C}$. **1** zeigt keine thermischen Effekte unterhalb der Zersetzungstemperatur (Abbildung 2). Auf Grundlage dieser Analyseergebnisse konnten schließlich Einkristalle für die Strukturbestimmung gezüchtet werden.

1 bildet rautenförmige Kristalle mit metallischem Glanz und ist isostrukturell zu $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Br}_2$. Die Gitterparameter des Chlorids sind um ca. 1 % kleiner, während die mittleren Bi-Rh-Abstände um nur 0.4 % verkürzt sind (Tabellen S1, S2). Trotz der entsprechend kontrahierten Kanäle entlang der *a*-Achse deuten die großen Auslenkungsparameter der Chloridionen ($U_{\text{eq}}(\text{Cl}) = 411(5) \text{ pm}^2$; $U_{\text{eq}}(\text{Br}) = 273(3) \text{ pm}^2$; Tabelle S2) auf Mobilität um die Schwerpunktlage (Abbildung 1) hin.

Wie erwartet konnten durch Behandlung mit einem Überschuss an *n*BuLi bei 70°C tatsächlich die Chloridionen aus den Kristallen von **1** extrahiert werden. Äußerst überraschend hingegen war die Feststellung, dass die reduktive topochemische Deinterkalation von einer topochemischen Interkalation von Bi-Atomen begleitet wurde, wodurch die gebildeten Leerstellen in der Kristallstruktur wieder gefüllt wurden. Das Produkt ist der isostrukturelle, metastabile Supraleiter^[13] $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Bi}_2 = \text{Bi}_4\text{Rh}_3^{\text{[1]}}$ (**2**) (Abbildung S2 d). Während der Reaktion werden die Kristalle von **1** nicht aufgelöst, und die Kristallmorphologie bleibt unverändert (Abbildung 1). Lediglich einige Risse entstehen senkrecht zur *a*-Achse (Abbildungen 3 und S3), was sich in Röntgendif-

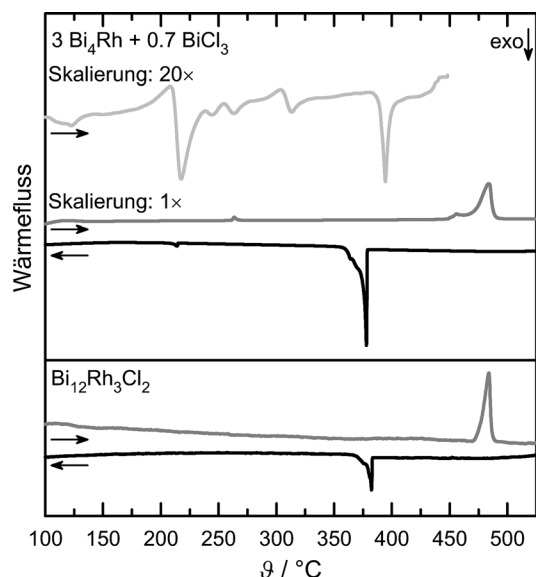


Abbildung 2. Thermogramme (DSC) einer Pulvermischung von Bi_4Rh und BiCl_3 (oben; Stoffmengenverhältnis 3:0.7, geringer Überschuss an Bismut) und einer phasenreinen Probe von $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (unten). Die erste Aufheizung (hellgraue Linie) der Mischung wurde bei 450°C abgebrochen und eine zweite DSC-Messung bis 550°C an derselben Probe nach der Abkühlung auf Raumtemperatur durchgeführt (Aufheizung: dunkelgraue Linie; Abkühlung: schwarze Linie).

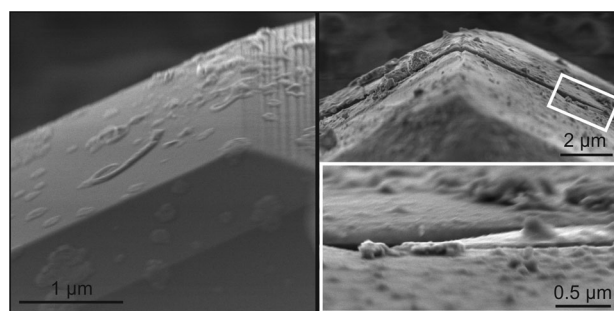


Abbildung 3. REM-Abbildungen der Kanten von Einkristallen des Edukts $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$ (links) und des Substitutionsprodukts Bi_4Rh_3 (rechts).

fraktogrammen (XRD) von **2** in einer Verbreiterung der Reflexe mit hohen *h*-Indizes widerspiegelt (Abbildung S2 d).

Die genaue Untersuchung der substituierten Kristalle mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (REM, TEM) liefert keinen Hinweis auf Volumendefekte, die bei einer inneren chemischen Reaktion auftreten sollten. Die Transformation muss also offensichtlich auf einem effi-

zienten Transport von Chloridionen aus dem und Bismut-
atomen in das Netzwerk beruhen. XRD- und TEM-Unter-
suchungen zeigten, dass der topochemische Austausch voll-
ständig verläuft. Mittels energiedispersiver Röntgenspektro-
skopie (EDX) wurde die Zusammensetzung bei kleinen
Kristallen bestätigt (Bi: 83 At.-%; Rh: 17 At.-%; chlorfrei;
Abbildung S4), und in chemischen Analysen wurde kein Li-
thium in **2** gefunden. Die kinetisch kontrollierte exotherme
Zersetzung von **2** setzte bereits bei 150(5)°C ein (Abbil-
dung S5), wohingegen konventionell hergestellte Proben sich
bei 173 °C zersetzen.^[13] Zudem bildet sich neben Bi₄Rh etwas
α-Bi₂Rh anstelle des erwarteten Bismuts.^[13]

Da die Kristalle bei der Umwandlung kaum beschädigt
worden waren, konnte die Kristallstruktur von **2** röntgen-
diffraktometrisch bestimmt werden. Die interatomaren Ab-
stände weichen nur maximal 1.1 pm von den bekannten
Werten ab.^[1] Der auffälligste Unterschied zwischen den
Strukturen von **1** und **2** betrifft den Torsionswinkel der qua-
dratischen [RhBi₈]-Antiprismen (Abbildung 4 und Tabelle 1).
Steigung (ω) und Abstand (d) der nach [110] und [-110]
verlaufenden Stränge kantenverknüpfter [RhBi₈]-Würfel sind
davon abhängig. Somit wirken die [RhBi₈]-Antiprismen im
Netzwerk wie Scharniere.

Aus dieser Betrachtung heraus erschließt sich ein sinn-
voller Mechanismus für den enormen Stofftransport während

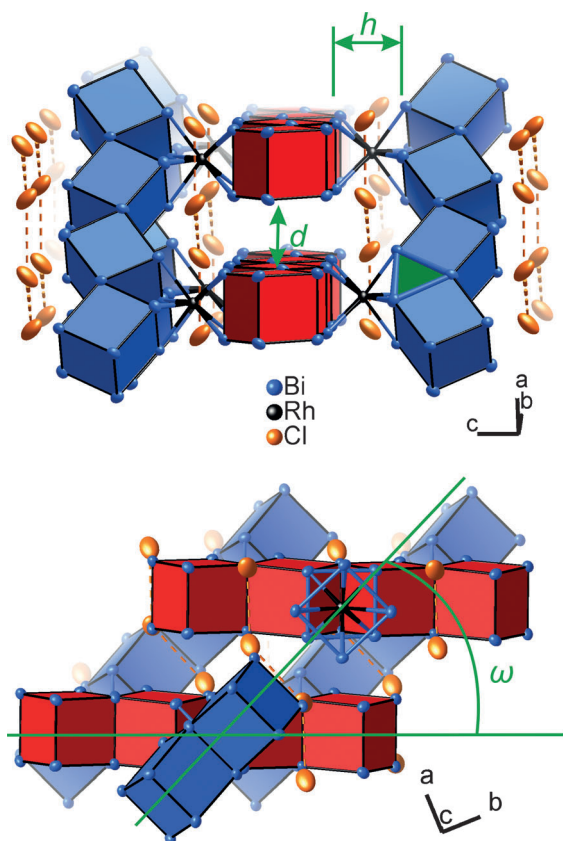


Abbildung 4. Das intermetallische Netzwerk von Bi₁₂Rh₃X₂ (X=Cl, Br, Bi). Die parallel orientierten Stränge aus [RhBi₈]-Würfeln (blau entlang [110], rot entlang [-110]) sind über quadratische [RhBi₈]-Antiprismen verbrückt. Eines der Dreiecke zwischen den kantenverknüpften [RhBi₈]-Polyedern (oben) ist grün markiert.

Tabelle 1: Synopse der Strukturdaten von Bi₁₂Rh₃Cl₂ (**1**) und Bi₁₄Rh₃ (**2**).

	Bi ₁₂ Rh ₃ Cl ₂ X=Cl	Bi ₁₂ Rh ₃ Bi ₂ X=Bi	Änderung Δ
Raumgruppe	<i>Fddd</i>	<i>Fddd</i>	
<i>a</i> [pm]	710.93(3)	690.02(3)	-2.9%
<i>b</i> [pm]	1665.74(7)	1736.16(7)	+4.2%
<i>c</i> [pm]	3161.3(1)	3169.4(1)	+0.3%
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	10.246	11.316	+10.4%
mittlerer Bi-Rh-Abstand [pm]	283.8	285.8	+0.7%
mittlerer Bi-Bi-Abstand [pm]	329.3	333.2	+1.2%
mittlerer Bi-X-Abstand [pm]	341.4	345.9	+1.3%
X...X-Abstand [pm]	378.7(1)	361.89(5)	-4.4%
$\omega = \arctan(a/b) \times 2$	46.1°	43.3°	-6.2%
Torsionswinkel des [RhBi ₈]-Anti- prismas	43.6°	40.5°	-7%
Abstand <i>d</i> zwischen benachbarten Strängen aus [RhBi ₈]-Würfeln [pm]	331	323	-2.4%
Höhe <i>h</i> des [RhBi ₈]-Antiprismas [pm]	331.2	332.8	+0.5%

der Transformation. Wenn die Steigung in Richtung $\omega_{\text{max}} = 90^\circ$ (d.h. das Antiprisma wird zu einem Würfel) vergrößert wird, öffnen sich parallel zu allen intermetallischen Strängen breite Diffusionspfade mit Höhen bis zu $d_{\text{max}} = 583$ pm ($\Delta d_{\text{max}} = +252$ pm). Eine zusätzliche Deformation der Würfel könnte die nötige Anstiegsvergrößerung reduzieren. Da sich die Diffusionswege kreuzen, resultiert ein dreidimensionales Transportsystem. Die kooperative Streckung und die nachfolgende Relaxation betreffen vor allem die *a*-Achse, was mit der zuvor beschriebenen Ausbildung von Rissen senkrecht zu dieser Achse und der Verbreiterung von Reflexen mit großem *h*-Index im Einklang steht. An einem selbst gebauten 3D-Modell des Polyedernetzwerks konnte die hier dargestellte Aufweitungsmechanik nachvollzogen werden.

Obwohl sich das intermetallische Netzwerk nur gering-
fügig ändert, unterscheiden sich **1** und **2** in ihrer elektro-
nischen Situation deutlich. Die auf Basis der vollrelativistischen
Dichtefunktionaltheorie (DFT) berechnete Zustandsdichte
(DOS) zeigt für die Halogenide Bi₁₂Rh₃X₂ (X=Cl, Br) eine
Pseudolücke am Fermi-Niveau (Abbildung 5, links; für X =

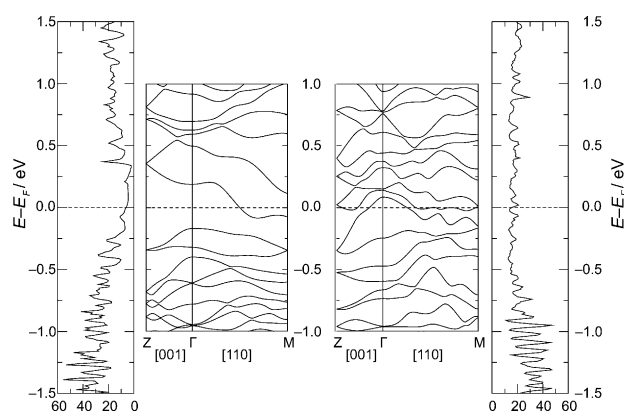


Abbildung 5. Zustandsdichte (DOS) und elektronische Bandstruktur entlang ausgewählter Richtungen für Bi₁₂Rh₃Cl₂ (links) und Bi₁₄Rh₃ (rechts).

Br siehe Abbildung S6b). Deren Herkunft erschließt sich aus der Analyse zweier ausgezeichneten Richtungen in der Realstruktur (Abbildung 5, links; für andere Richtungen sowie $X = \text{Br}$ siehe Abbildung S7). Entlang der Γ -M-Richtung, die mit der Richtung der Stränge aus $[\text{RhBi}_8]$ -Würfeln parallel zu $[110]$ assoziiert werden kann, kreuzt ein Band mit starker Dispersion das Fermi-Niveau. Dagegen zeigt sich senkrecht zu allen Strängen, d. h. nach $[001]$ bzw. entlang der Γ -Z-Richtung, isolierendes Verhalten. Für ein besseres Verständnis kann die elektronische Situation in der strukturell verwandten Verbindung $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3\text{I}_9$ herangezogen werden. In dieser werden die Zustände am Fermi-Niveau delokalisierten Elektronen in Dreiecken zwischen kantenverknüpften $[\text{RhBi}_8]$ -Würfeln zugeordnet.^[5] Die gleichen Dreiecke existieren auch in den Strängen von $[\text{RhBi}_8]$ -Würfeln in $\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{X}_2$ (Abbildung 4, grün markiert). Diese koplanaren „Dreieckszustände“ koppeln und führen zu metallischer Leitfähigkeit in den Strängen. Entlang der c -Achse liegen diese jedoch nicht in einer Ebene, und eine Kopplung ist unmöglich. Die Bandlücke entlang der Γ -Z-Richtung zeigt, dass kein alternativer Leitungsweg in $[001]$ -Richtung vorhanden ist. Die $[\text{RhBi}_8]$ -Antiprismen sind somit Zentren der Elektronenlokalisierung und separieren die leitfähigen Stränge voneinander.

Die substituierte Struktur **2** enthält Bismutatome anstelle der Halogenidionen, wobei die Situation entlang der metallischen Γ -M-Richtung qualitativ unverändert bleibt. Demgegenüber kommt es in der zuvor isolierenden Γ -Z-Richtung zu drastischen Veränderungen, da eine Vielzahl an Bändern nun das Fermi-Niveau kreuzt (Abbildung 5, rechts). Die zusätzlichen Bismutatome in den Kanälen verbinden benachbarte Stränge (mittlerer Abstand $\text{Bi}_{\text{Netzwerk}}\text{-Bi}_{\text{Kanal}} \geq 338.5 \text{ pm}$; 345.9 pm), und ein neuer Leitungsweg wird entlang der c -Achse eröffnet. Dementsprechend weist die DOS von $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ keine Pseudolücke auf, sondern bleibt oberhalb von -0.5 eV nahezu konstant (Abbildung 5, rechts). Die ionischen Wechselwirkungen im Chlorid werden also durch metallische Bindung in der intermetallischen Verbindung ersetzt. Dadurch werden die Stränge aus $[\text{RhBi}_8]$ -Würfeln untereinander elektrisch kontaktiert, und ein dreidimensionales Metall entsteht.

Der Vergleich der Mulliken-Ladungen untermauert die Schlussfolgerung: Während sich für Rhodiumatome eine Ladung von ca. -0.3 in allen drei Verbindungen ($X = \text{Cl}$, Br, Bi) errechnet, ergeben sich sowohl für die Bismutatome des Netzwerks als auch die Atome in den Kanälen unterschiedliche Landungen. Die Halogenidionen (Cl : -0.6 ; Br: -0.5) induzieren eine positive Ladung von ca. $+0.2$ auf den Bismutatomen des Netzwerks, wohingegen alle Bismutatome in $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$ nahezu ungeladen sind. Die Bismutatome des Netzwerks werden lediglich aufgrund der elektrophilen Rhodiumatome schwach positiv polarisiert (ca. $+0.08$). Die Bismutatome in den Kanälen tragen konsequenterweise nur eine geringe negative Ladung (-0.04). Ähnliche Ergebnisse auf der Basis früherer, skalar-relativistischer Berechnungen führten zu der Interpretation als Bismutid.^[1]

Experimentelles

Synthese: Alle Ausgangsmaterialien und Produkte wurden im Argongefüllten Handschuhkasten (M. Braun; $p(\text{O}_2)/p^0 < 1 \text{ ppm}$, $p(\text{H}_2\text{O})/p^0 < 1 \text{ ppm}$) gehandhabt. Bi_4Rh wurde durch Sinterung einer stöchiometrischen Mischung von Rhodium (99.95 %, ChemPur, Partikelgröße $\leq 20 \mu\text{m}$) und Bismut (99.9999 %, ChemPur, bei 220°C mit H_2 reduziert) hergestellt. Temperaturprogramm: $+130 \text{ K h}^{-1}$ von Raumtemperatur (RT) bis 280°C ; $+0.83 \text{ K h}^{-1}$ bis 300°C ; $+65 \text{ K h}^{-1}$ bis 430°C ; Sinterung über 12 d; -17 K min^{-1} bis RT. BiCl_3 (98 %, Alfa Aesar) wurde durch zweimaliges Sublimieren gereinigt. Hexan wurde über Calciumchlorid vorgetrocknet, dann von einer Dispersion mit Natriumhydrid destilliert und über aktiviertem Molekularsieb (4 \AA) aufbewahrt. Ethanol wurde nach der Reaktion mit Natrium und Diethylphthalat destilliert und über aktiviertem Molekularsieb (3 \AA) aufbewahrt. Die Konzentration von n -Butyllithium in Hexan wurde mittels 4-(Hydroxymethyl)biphenyl als Indikator bestimmt.

1 ($\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$): Die Synthesbedingungen wurden aus thermischen Analysen abgeleitet. Bi_4Rh und BiCl_3 (Stoffmengenverhältnis 3:0.7; 100 mg Ausgangsmaterial pro mL Volumen der Ampulle) wurden gemischt und in einer evakuierten ($p \leq 0.1 \text{ Pa}$) Quarzglasampulle eingeschlossen. Temperaturprogramm: $+5 \text{ K min}^{-1}$ von RT bis 450°C ; Sinterung über 14 d; -1 K min^{-1} bis 300°C und -10 K min^{-1} bis RT.

2 ($\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$): Die Reaktion wurde in getrockneten Glaskolben unter statischer Argonatmosphäre durchgeführt. Die flüssigen Reagentien wurden mittels Spritzen zugegeben. Kristalle von **1** (0.01 mmol) wurden mit 10 mL wasserfreiem Hexan bedeckt, und 0.1 mL einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in Hexan (Sigma Aldrich; 1.6 mol L^{-1} ; 15 Äquivalente relativ zu **1**) wurden injiziert. Nach zwei Tagen bei 70°C wurde die flüssige Phase der heterogenen Mischung mit einer Spritze entfernt und der verbleibende Feststoff mehrfach mit wasserfreiem Ethanol gewaschen. Die Trocknung erfolgte unter dynamischen Vakuum ($p \leq 0.1 \text{ Pa}$). **1** und **2** sind inert gegenüber Luft, Wasser und Alkoholen.

Thermische und chemische Analyse: Die thermischen Analysen wurden unter Gleichgewichtsdruck (geschlossene Quarzglasampulle) mit einem DTA-DSC Labsys TMA System (Setaram) bei einer Heiz- und Abkühlrate von 10 K min^{-1} durchgeführt. Die chemische Analyse von pulverförmigen Proben erfolgte mittels ICP-OES, ICP-MS sowie Ionenchromatographie:

1 ($\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$): berechnet (At-%): Bi 70.6, Rh 17.6, Cl 11.8; gefunden: Bi 69.5(5), Rh 17.3(3), Cl 13.3(3)

2 ($\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$): berechnet (At-%): Bi 82.4, Rh 17.6; gefunden: Bi 76.6(3), Rh 19.8(3), Cl 3.7(1). Lithium wurde nicht gefunden.

Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie: REM-Abbildungen wurden an einem Hitachi SU8020 mit einem Dreifachdetektorsystem für sekundäre und niederenergetische Rückstreuerelektronen ($U_a = 2 \text{ kV}$) erstellt. EDX-Spektren wurden mit einem Oxford Silicium-Drift-Detektor (SDD) X-Max^N aufgenommen.

Röntgenkristallographie: Apex-II Kappa CCD-Diffraktometer (Bruker); $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $T = 296(1) \text{ K}$; numerische Absorptionskorrektur^[16] auf der Basis einer optimierten Kristallbeschreibung;^[17] Strukturlösung mit Direkten Methoden und Verfeinerung gegen F_o^2 .^[18] Die verfeinerten Strukturmodelle (Tabelle S1, S2) passen zu den gemessenen Röntgenpulverdiffraktogrammen ($\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$: Abbildung S2b; $\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$, Abbildung S2d). Die Strukturabbildungen wurden mit Diamond erstellt.^[19]

1 ($\text{Bi}_{12}\text{Rh}_3\text{Cl}_2$): $Fddd$ (Nr. 70), $a = 710.93(3) \text{ pm}$, $b = 1665.74(7) \text{ pm}$, $c = 3163.3(1) \text{ pm}$, $V = 3743.7(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 10.25 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu(\text{MoK}\alpha) = 115.2 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 77.90^\circ$; 23635 gemessene, 2597 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.056$, $R_o = 0.033$; 43 Parameter; Extinktionskoeffizient $1.11(2) \times 10^{-4}$; $R_1[2118 F_o > 4\sigma(F_o)] = 0.019$, $wR_2(\text{alle } F_o^2) = 0.026$, $\text{Goodness} = 0.97$; min./max. Restelektrodenichte: $-1.62/1.92 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

2 ($\text{Bi}_{14}\text{Rh}_3$): $Fddd$ (Nr. 70), $a = 690.02(3) \text{ pm}$, $b = 1736.16(7) \text{ pm}$, $c = 3169.4(1) \text{ pm}$, $V = 3796.9(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$; $Z = 8$; $\rho_{\text{ber.}} = 11.32 \text{ g cm}^{-3}$;

$\mu(\text{Mo}_{\text{Ka}}) = 131.7 \text{ mm}^{-1}$; $2\theta_{\text{max}} = 54.98^\circ$; 8094 gemessen, 1075 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}} = 0.055$, $R_o = 0.029$; 42 Parameter; $R_{\text{[855 } F_o > 4\sigma(F_o)]} = 0.027$, $wR_2(\text{alle } F_o^2) = 0.059$, $\text{Goof} = 1.08$; min./max. Restelektrendichte: $-2.10/2.60 \text{ e} \times 10^{-6} \text{ pm}^{-3}$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-426891 (1), und -426890 (2) angefordert werden.

Quantenchemische Rechnungen: DFT-Rechnungen wurden mit dem Full-Potential-Local-Orbital(FPLO)-Code^[20] Version 9.01, mit der lokalen Dichtenäherung (LDA)^[21] durchgeführt. Für die vollrelativistischen Rechnungen wurde die Vierkomponenten-Dirac-Gleichung gelöst. Für die Integration wurde die Blöchl-korrigierte lineare Tetraedermethode mit einem $12 \times 12 \times 12$ k -Stützstellennetz angewendet. Folgende Zustände wurden als Valenzzustände behandelt: **Bi**: 5s, 5p, 5d, 6s, 6p, 6d, 7s, 7p; **Rh**: 4s, 4p, 4d, 5s, 5p, 5d, 6s; **Cl**: 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p; **Br**: 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s, 5d. M ist der Punkt an der Grenze der ersten Brillouin-Zone entlang der Realraumrichtung [110]. Die Koordinaten von M bezogen auf die primitive reziproke Zelle sind (0.5; 0.079; 0.579)/ 2π .

Eingegangen am 30. Oktober 2013,
veränderte Fassung am 20. Dezember 2013
Online veröffentlicht am 12. Februar 2014

Stichwörter: Intermetallische Phasen ·
Metastabile Verbindungen · Niedervalente Verbindungen ·
Synthesemethoden · Topochemie

- [1] Q. F. Gu, G. Krauss, Yu. Grin, W. Steurer, *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 940–948.
- [2] a) M. Ruck, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1222–1234; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1182–1193; b) M. Ruck, *Z. Kristallogr.* **2010**, *225*, 167–172; c) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1591–1598; d) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 521–528; e) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 14–22; f) M. Ruck, S. Hampel, *Polyhedron* **2002**, *21*, 651–656; g) S. Hampel, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1150–1156; h) F. Steden, P. Schmidt, B. Wahl, A. Isaeva, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 69–76; i) A. Günther, F. Steden, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 423–430; j) M. Ruck, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2059–2062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1971–1973; k) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1583–1590; l) M. Ruck, R. M. Heich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2449–2456; m) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 243–249; n) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 453–462; o) B. U. Wahl, Th. Doert, T. Söhnle, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 457–467; p) B. Wahl, M. Ruck, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2009**, *65*, 593–599; q) B. Wahl, L. Kloos, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1979–1985; r) A. I. Baranov, L. Kloos, A. V. Olenov, B. A. Popovkin, A. I. Romanenko, A. V. Shevelkov, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12375–12379; s) A. I. Baranov, L. Kloos, A. V. Olenov, B. A. Popovkin, A. I. Romanenko, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3988–3993; t) M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2034–2042.
- [3] M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1535–1541.
- [4] B. Rasche, A. Isaeva, A. Gerisch, M. Kaiser, W. V. d. Broek, C. T. Koch, U. Kaiser, M. Ruck, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2359–2364.
- [5] B. Rasche, A. Isaeva, M. Ruck, S. Borisenko, V. Zabolotnyy, B. Büchner, K. Koepf, C. Orlitz, M. Richter, J. van den Brink, *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 422–425.
- [6] M. Ruck, *Solid State Sci.* **2001**, *3*, 369–376.
- [7] M. Ruck, T. Söhnle, *Z. Naturforsch. B* **2006**, *61*, 785–791.
- [8] R. Boldt, M. Kaiser, D. Köhler, F. Krumeich, M. Ruck, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 208–210.
- [9] R. Boldt, A. Grigas, M. Heise, T. Herrmannsdörfer, A. Isaeva, S. Kaskel, D. Köhler, M. Ruck, R. Skrotzki, J. Wosnitzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2035–2043.
- [10] T. Herrmannsdörfer, R. Skrotzki, J. Wosnitzer, D. Köhler, R. Boldt, M. Ruck, *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 140501.
- [11] M. Kaiser, A. Isaeva, M. Ruck, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6302–6304; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6178–6180.
- [12] M. Kaiser, A. Isaeva, R. Skrotzki, U. Schwarz, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 2026–2032.
- [13] F. Weitzer, W. Schnelle, R. C. Gil, S. Hoffmann, R. Giedigkeit, Y. Grin, *CALPHAD Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **2009**, *33*, 27–30.
- [14] a) R. N. Kuz'min, G. S. Zhdanov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1961**, *6*, 704–711; b) A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 411–422.
- [15] M. Ruck, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1996**, *52*, 605–609.
- [16] a) X-RED32, *Data Reduction Program, Version 1.01*, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2001**; b) V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2006, *The Crystallographic Computing System*; Institute of Physics, Praha, Czech Republic, **2011**.
- [17] X-Shape, Crystal Optimization for Numerical Absorption Correction Program, Version 2.12.2, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt **2009**.
- [18] a) G. M. Sheldrick, SHELX97, *Programs for crystal structure determination*, Release 97–2 Univ. Göttingen, **1997**; b) G. M. Sheldrick, SHELXTL XLMP, *Program for Crystal Structure Refinement – Multi-CPU Version 2013/2*, Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **2013**; c) G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [19] K. Brandenburg, *Diamond 3.2i*, Crystal Impact GbR, Bonn, **2012**.
- [20] K. Koepf, H. Eschrig, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1743–1757.
- [21] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, *45*, 13244–13249.