

## Kristallstruktur und Zwillingsbildung der intermetallischen Phase $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh

M. RUCK

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe (TH), D-76128 Karlsruhe, Germany

(Eingegangen am 23 Januar; angenommen am 6 März)

### Abstract

$\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh was prepared from the elements in the presence of iodine. At room temperature the lattice constants of the triclinic centrosymmetric structure are  $a = 6.743(1)$ ,  $b = 7.030(1)$ ,  $c = 7.067(1)$  Å,  $\alpha = 104.76(1)$ ,  $\beta = 100.73(1)$ ,  $\gamma = 105.79(1)^\circ$ . X-ray investigations on a single crystal revealed that each Rh atom is surrounded by seven Bi atoms in a monocapped trigonal prism. The prisms share common rectangular and trigonal faces to build infinite rows of double prisms, which are finally connected into parallel (100) layers. Twinning along [010] is commonly observed, indicating a pseudomonoclinic C-centered cell.

### 1. Einleitung

Das binäre System Bismut–Rhodium birgt eine Reihe intermetallischer Phasen, die zum Teil in mehreren Modifikationen auftreten (Shunk, 1969). Besonderes Interesse erweckten die supraleitenden Eigenschaften einiger dieser Verbindungen (Alekseevskii, Brandt & Kostina, 1952; Alekseevskii, Zhdanov & Zhuravlev, 1955).

Von Bi<sub>2</sub>Rh sind zwei polymorphe Formen bekannt. Die bei Raumtemperatur stabile  $\alpha$ -Modifikation wandelt sich oberhalb 698 K in  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh um (Kjekshus & Rakke, 1977). Da es sich dabei um einen Phasenübergang nach der ersten Ordnung handelt, kann durch Abschrecken auch die  $\beta$ -Form bei Raumtemperatur metastabil erhalten werden. Versuche zur Aufklärung der Struktur von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh durch Kuz'min & Zhuravlev (1961) sowie Kjekshus & Rakke (1977) scheiterten allerdings an der unzureichenden Qualität des aus Schmelzreaktionen erhaltenen Kristallmaterials.

Bei Versuchen, Subhalogenide von intermetallischen Phasen aus Bismut und Rhodium in analoger Weise darzustellen, wie dies bereits im System Bismut–Nickel gelang (Ruck, 1995), wurden gut ausgebildete und zum Teil unverzwilligte Kristalle der Hochtemperaturmodifikation von Bi<sub>2</sub>Rh erhalten. Im folgenden wird über deren Kristallstruktur berichtet und der kristallchemische Zusammenhang zu  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Rh dargelegt. Auf eine häufig beobachtete Form der Zwillingsbildung von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh, bei der eine pseudo-monokline, C-zentrierte Zelle vorgetäuscht wird, wird eingegangen.

### 2. Experimenteller Teil

Bismut (>99.99%, Fluka) wurde mit feinpulvrigen Rhodium (99.999%, Degussa) in Gegenwart von

Iod [>99.5%, Merck; zweifach sublimiert (Brauer, 1975)] entsprechend einem Stoffmengenverhältnis von Bi:Rh:I = 4:2:1 in einer evakuierten Quarzglasampulle umgesetzt. Die Edukte wurden über einen Zeitraum von 48 Stunden auf 750 K erhitzt und bei dieser Temperatur zwei Wochen gelagert. Dabei bildeten sich langgestreckte, hellgraue Plättchen mit metallischem Glanz aus, die auf dem Regulus oder der Ampullenwandung aufgewachsen waren. Am Ende der Temperperiode wurde die Ampulle in Wasser abgeschreckt. Die langen, aber sehr dünnen Kristalle sind duktil und liegen zumeist als aufgespaltene Plättchen vor.

Die Gitterparameter wurden aus den Laue–Winkeln von 141 Reflexen eines Einkristalls bestimmt. Eine Korrektur der durch Absorptionseffekte bedingten, systematischen Verfälschung der Gitterparameter erfolgte nach der Methode von Nelson & Riley (1945). Die Werte stimmen innerhalb der genannten Fehlergrenzen mit den aus einer Guinier-Aufnahme (Cu  $K\alpha_1$ -Strahlung, interner Siliciumstandard) ermittelten überein.

Die Reflexintensitäten eines unverzwilligten Einkristalls wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer bei Raumtemperatur gemessen (vgl. Tabelle 1). Der hohe lineare Absorptionskoeffizient von  $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1222 \text{ cm}^{-1}$  und die anisotrope Kristallform machten eine numerische Absorptionskorrektur unverzichtbar (Programm *ABSPSI*; Alcock, Marks & Adams, 1995). Die Optimierung der am Mikroskop ermittelten Beschreibung der Kristallgestalt erfolgte mit dem Programm *HABITUS* (Herrendorf, 1993).

Die Strukturlösung mit 'Direkten Methoden' (Programm *SHELXS86*; Sheldrick, 1990) in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  ergab sechs kristallographisch unabhängige Atome, die durchweg allgemeine Lagen besetzen (Wyckoff-Position  $2i$ ). Verfeinerungsrechnungen mit dem Programm *SHELXL93* (Sheldrick, 1993) unter Verwendung anisotroper Temperaturfaktoren führten auf Gütewerte von  $R_1 = 0.027$  [ohne Gewichte,  $1339 F_o > 4\sigma(F_o)$ ] und  $wR_2 = 0.053$  (gewichtet, alle  $1740 F_o^2$ -Werte). Die Atomparameter sind in Tabelle 2 zusammengestellt.\* Die Koordinationssphären der Atome wurden nach der Methode der größten Lücke in der Abfolge der interatomaren Abstände (Brunner & Schwarzenbach, 1971)

\* Die Listen der Strukturparameter, anisotropen Verschiebungsparameter und vollständigen geometrischen Daten sind bei der IUCr (Aktenzeichen: JZ0001) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Managing Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturbestimmung für  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh

Formel	Bi <sub>2</sub> Rh
<i>a</i> (Å)	6.743 (1)
<i>b</i> (Å)	7.030 (1)
<i>c</i> (Å)	7.067 (1)
$\alpha$ (°)	104.76 (1)
$\beta$ (°)	100.73 (1)
$\gamma$ (°)	105.79 (1)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (nr. 2)
<i>Z</i>	4
<i>V<sub>m</sub></i> (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	45.1
<i>M<sub>m</sub></i> (g mol <sup>-1</sup> )	520.87
$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	11.54
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	$\mu(\text{Mo } K\alpha) = 1222$
Kristallabmessungen (mm)	0.40 × 0.05 × 0.01
Meßanordnung	Vierkreisdiffraktometer AED2 (Siemens-Stoe), Graphitmonochromator, Szintillationszähler; $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$
Meßbereich (°)	$3 \leq 2\theta \leq 60$ $-9 \leq h \leq 9; -9 \leq k \leq 9; -9 \leq l \leq 9$
Meßart	$\omega/\theta$ -Abtastung, Meßgeschwindigkeit I-abhängig
Meßtemperatur (K)	293 (1)
Anzahl der Reflexe	3480 Reflexe, 1740 symmetrieunabhängig, Untergrund, Lorentz- und Polarisationsfaktor; numerische Absorptionskorrektur, Optimierung der Kristallbeschreibung anhand 16 $\psi$ -abgetasteter Reflexe, Transmission (max; min): 0.13; 0.02 $R_{\text{int}} = 0.033$ ; $R_{\text{sigma}} = 0.044$ Extinktionskorrektur; $x = 0.0016$ (1) in $F_c^* = F_c k [1 + 0.001 \times F_c^2 \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-1/4}$
Strukturverfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate, vollständige Matrix, Basis: $F_o^2$ -Werte, anisotrope Temperaturfaktoren, 56 Variable, Gewicht $w = 1/[\sigma(F_o^2)^2 + (0.0247P)^2]$ mit $P = [\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2]/3$ Extremwerte: 3.34, -2.23
Differenz-Fourier-Synthese (e Å <sup>-3</sup> )	
$R_1 = \Sigma   F_o  -  F_c   / \Sigma  F_o $	0.049
$R_1$ für 1339 $F_o > 4\sigma(F_o)$	0.027
$wR_2 = \{\Sigma [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma [w(F_o^2)^2]\}^{1/2}$	0.053

Tabelle 2. Ortskoordinaten und  $U_{eq}$ -Werte für die Atome in  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq}$
Bi(1)	0.24723 (7)	0.68827 (6)	0.00784 (5)	0.0107 (1)
Bi(2)	0.23212 (7)	0.16575 (6)	0.95263 (5)	0.0106 (1)
Bi(3)	0.27644 (7)	0.06318 (6)	0.48397 (5)	0.0106 (1)
Bi(4)	0.25658 (7)	0.54572 (6)	0.46177 (5)	0.0109 (1)
Rh(1)	0.4565 (1)	0.9039 (1)	0.7815 (1)	0.0099 (2)
Rh(2)	0.4574 (1)	0.4619 (1)	0.7845 (1)	0.0096 (2)

Die  $U_{eq}$ -Werte (Å<sup>2</sup>) sind definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten Tensors  $U_{ij}$ .

stimmt gut mit der pyknometrisch bestimmten Dichte des  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh von 11.6 g cm<sup>-3</sup> (Zhuravlev, Zhdanov & Glagoleva, 1955) überein.

$\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh kristallisiert in einem eigenständigen Strukturtyp: durch jeweils sieben Bismutatome koordinierte Rhodiumatome befinden sich in der Mitte von Polyedern, welche von einem Dreieck und einem Quadrat aufgespannt werden (Abb. 1). Die durch die Bismutatome definierten Ebenen des Dreiecks und des Quadrats sind annähernd parallel angeordnet. Einer Klassifizierung von Muetterties & Wright (1967) folgend, spricht man von Koordinationspolyedern des Typs 'tetragonal base-trigonal base'. Alternativ können die Polyeder als deformierte trigonale Prismen mit einer überkappten Rechteckfläche beschrieben werden. Letztere Betrachtungsweise erleichtert es, den Zusammenhang zu den Bauprinzipien anderer intermetallischer Phasen aus Bismut und einem elektronenreichen Übergangsmetall aufzuzeigen. Die Koordinationskugeln um die Rhodiumatome werden durch je zwei weitere Rhodiumatome ergänzt, die zwei Flächen der durch die Bismutatome definierten Prismen überkappen.

In der Struktur sind die trigonalen Prismen paarweise über eine Rechteckfläche verknüpft (Abb. 2). Durch Stapelung der Doppelpismen entlang der kristallographischen *b*-Achse werden Stränge ausgebildet. Diese sind um etwa *b*/2 zueinander versetzt und bilden Schichtpakete parallel (100). Das Strukturprinzip erinnert an den NbAs<sub>2</sub>-Typ, unterscheidet sich aber von diesem in der

definiert. Zur graphischen Darstellung der Struktur diente das Programm ORTEPII (Johnson, 1976).

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1. Die Kristallstruktur von $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh

Es kann davon ausgegangen werden, daß die hier beschriebene trikline Modifikation mit der als  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh bezeichneten Hochtemperaturform identisch ist: Die Pulverdiffraktogramme von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh-Proben, die durch Schmelzreaktionen mit bzw. ohne Halogensubstitut hergestellt wurden, gleichen sich, und die aus dem Röntgenexperiment berechnete Dichte von 11.54 g cm<sup>-3</sup>

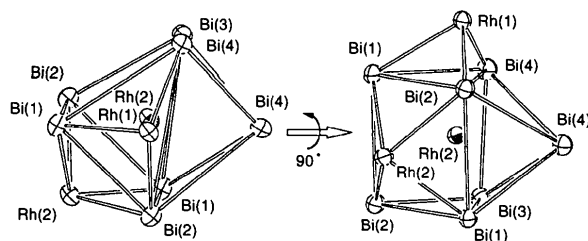


Abb. 1. Koordinationspolyeder um das Atom Rh(2) in der Struktur von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh. Die beiden Blickrichtungen verdeutlichen die verschiedenen Beschreibungsmöglichkeiten für das Polyeder. Die Ellipsoide umhüllen jeweils den Bereich, in dem das zugehörige Atom eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% besitzt.

Relativanordnung der Doppelprismenstränge, wobei im NbAs<sub>2</sub>-Typ ein höherer Grad der Vernetzung realisiert wird. Aus dem schichtartigen Aufbau der  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh-Struktur erklärt sich, daß die Kristalle parallel zu (100) leicht spaltbar sind und nur ein Fünftel der Härte von  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Rh aufweisen (Zhuravlev, Zhdanov & Glagoleva, 1955).

Die besondere Art der Verknüpfung der Prismen erlaubt die Ausbildung mäanderförmiger Ketten aus Rhodiumatomen. Allerdings sind die Abstände zwischen den Rhodiumatomen mit  $d[\text{Rh}(2)\text{—Rh}(2)]$  2.871 (1),  $d[\text{Rh}(1)\text{—Rh}(1)]$  2.911 (1) und  $d[\text{Rh}(1)\text{—Rh}(2)]$  3.114 (1) Å deutlich länger als im Metall (2.68 Å). Die rechteckförmige  $\infty(s,e)$ -Konformation der Ketten unterscheidet  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh von einer Reihe ähnlicher intermetallischer Phasen, wie z. B. Bi<sub>3</sub>Rh (Fjellvåg & Furuset, 1987) oder  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Pd (Zhuravlev, 1957), in denen die Übergangsmetallatome äquidistant in Ketten mit zickzackförmiger  $\infty(s)$ -Konformation angeordnet sind. Dies geht mit einem anderen Verknüpfungsprinzip der Prismen in den letztgenannten Verbindungen einher: dort sind sie eindimensional unendlich über jeweils beide nicht überkappte Rechteckflächen zu einem linearen Strang verbunden.

Die Koordinationsverhältnisse um die Bismutatome in  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh sind weniger übersichtlich. Auffällig ist, daß in allen Fällen die Rhodiumatome nicht gleichförmig um das zentrale Bismutatom verteilt sind, sondern stets von einer Seite koordinieren. Die Atome Bi(1) und Bi(2) befinden sich jeweils über der Mitte einer trapezförmigen Fläche, die durch vier Rhodiumatome definiert wird ( $d[\text{Bi}(1)\text{—Rh}]$  2.786–2.843 (1) und  $d[\text{Bi}(2)\text{—Rh}]$  2.782–2.875 (1) Å). Die beiden Koordinationssphären werden durch zehn bzw. neun Bismutatome vervollständigt ( $d[\text{Bi}(1)\text{—Bi}]$  3.314–3.965 (1) und  $d[\text{Bi}(2)\text{—Bi}]$  3.294–3.973 (1) Å).

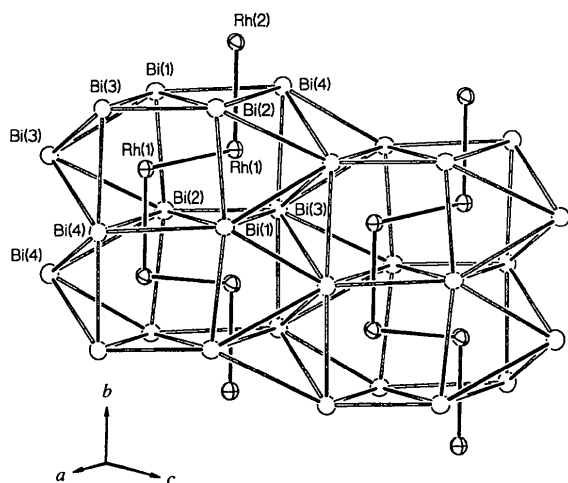


Abb. 2. Schichtpaket aus der Struktur von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh. Die Ellipsoide umhüllen jeweils den Bereich, in dem das zugehörige Atom eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 90% besitzt.

### Tabelle 3. Gegenüberstellung charakteristischer Eigenschaften und struktureller Daten von $\alpha$ - und $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh

Bei den mittleren Abständen sind in eckigen Klammern die zugehörigen Koordinationszahlen angegeben, darunter ist die jeweilige Koordinationsform der Rhodiumatome genannt.

	$\alpha$ -Bi <sub>2</sub> Rh	$\beta$ -Bi <sub>2</sub> Rh
Zellvolumen (Å <sup>3</sup> )	291.7	299.74
Dichte (g cm <sup>-3</sup> )	11.94	11.54
Härte (kg mm <sup>-2</sup> )	230	45
Abstände (Å)		
kürzester Bi—Bi	3.003	3.294
mittlerer Bi—Bi	3.75 [12]	3.63 [9 bzw. 10]
mittlerer Rh—Bi	2.72 [6/3]	2.81 [7/3 bzw. 7/4]
	'Oktaeder'	'überkappte Prismen'
Rh—Rh	3.23 [1]	2.871; 3.114 [2]
	'Hanteln'	bzw. 2.911; 3.114 [2]
		'Ketten'

Die Atome Bi(3) und Bi(4) haben lediglich drei Rhodiumnachbaratome und nehmen die Positionen über den Mitten der entsprechenden Dreiecksflächen ein ( $d[\text{Bi}(3)\text{—Rh}]$  2.828–2.853 (1) und  $d[\text{Bi}(4)\text{—Rh}]$  2.712–2.830 (1) Å). Hinzu kommen wiederum zehn bzw. neun koordinierende Bismutatome ( $d[\text{Bi}(3)\text{—Bi}]$  3.294–3.973 (1) und  $d[\text{Bi}(4)\text{—Bi}]$  3.453–3.904 (1) Å).

### 3.2. Vergleich der Kristallstrukturen der beiden polymorphen Formen von Bi<sub>2</sub>Rh

$\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Rh weist ein von der  $\beta$ -Form völlig verschiedenes Bauprinzip auf (vgl. Tabelle 3). Es kristallisiert im CoSb<sub>2</sub>-Typ, d. h. einer schwach verzerrten, monoklinen Variante des Markasit-Typs (Kjekshus, 1971). Die Rhodiumatome sind oktaedrisch von Bismutatomen umgeben, zeigen aber die Tendenz zum paarweisen Zusammenrücken innerhalb der trans-kantenverknüpften Oktaederstränge. Durch die verkippte Anordnung der Oktaederstränge liegen kurze Bi—Bi-Kontakte von 3.003 Å vor, die mit den für Bi—Bi-Einfachbindungsabstände bekannten Werten von 3.031 Å in BiBr (von Benda, Simon & Bauhofer, 1978) oder 3.045 Å in BiI (von Schnering, von Benda & Kalveram, 1978) vergleichbar sind. Das Zellvolumen der monoklinen Raumtemperaturform ist erwartungsgemäß kleiner als das der triklinen Hochtemperaturmodifikation. Nach der Goldschmidt-Regel sollten in der Tieftemperaturform die höheren Koordinationszahlen auftreten; dies ist für die Bismutatome gegeben, nicht jedoch für die Rhodiumatome.

Trotz dieser klaren Unterschiede kann dennoch eine Teilverwandtschaft zwischen beiden polymorphen Formen aufgezeigt werden (Abb. 3): in den Bismutteilstrukturen beider Modifikationen lassen sich Zickzack-Ketten erkennen, die durch eine Streckung bzw. Dehnung formal ineinander überführt werden können. Alternativ lassen sich die Anordnungen der Bismutatome durch

je zwei Scharen paralleler  $3^3 4^2$ -Netze beschreiben; in  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Rh stehen diese im Winkel von etwa  $120^\circ$  zueinander, in  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh im Winkel von  $75^\circ$ . Der Phasenübergang entspricht einer Änderung des Winkels zwischen den  $3^3 4^2$ -Netzen.

Die Umordnung der Rhodiumatome kann allerdings nicht in ähnlich gleichförmiger Weise erfolgen; bei der Phasenumwandlung wird ein Teil dieser Atome aus der Sphäre der umgebenden Bismutatome in andere Strukturbereiche verschoben. Daran wird offensichtlich, daß die Umwandlung von  $\alpha$ - in  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh nur nach der ersten Ordnung verlaufen kann, so wie es auch den experimentellen Beobachtungen entspricht.

### 3.3. Zwillingsbildung bei $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh

Kuz'min & Zhuravlev (1961) schlugen für  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh auf der Grundlage von Drehkristall- und Weissenberg-Aufnahmen (Drehachse parallel [010]) eine monokline, C-zentrierte Zelle vor [ $a = 15.93(4)$ ,  $b = 7.04(5)$ ,  $c = 10.52(3)$  Å,  $\beta = 92.7^\circ$ ; Raumgruppe  $C2/m$ ,  $C2$  oder  $Cm$ ], die zunächst mit der hier beschriebenen, triklinen Struktur unvereinbar erscheint. Es gelingt jedoch, nahezu alle beobachteten Pulverlinien des triklinen  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh innerhalb nicht zu eng bemessener Fehlergrenzen auch auf Basis dieser achtfach größeren, monoklinen Zelle zu indizieren.

Buerger-Präzessionsaufnahmen von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh-Kristallen, die durch einfache Schmelzreaktion ohne Zusatz von Halogenen hergestellt wurden, zeigen in den Schichten senkrecht zu [010] tatsächlich eine zweizählige Achse. Allerdings geht bereits aus den Justierfilmen der dazu senkrechten Blickrichtung

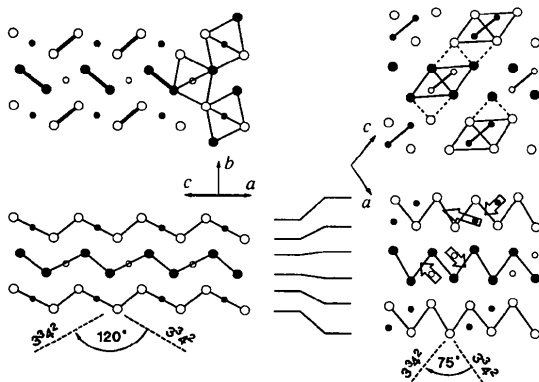


Abb. 3. Schematisierte Projektion der Strukturen von  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Rh entlang  $[1\bar{0}1]$  (links) und von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh entlang  $[010]$  (rechts). Im oberen Teil sind die strukturbildenden Merkmale der beiden Modifikationen hervorgehoben. Im unteren Teil wird die Verwandtschaft der Bismuteilstrukturen verdeutlicht (vgl. Text); die bei der Umwandlung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Rh auftretenden Verschiebungen der Rhodiumatome sind durch Pfeile angedeutet. Durch ausgefüllte bzw. leere Kreise symbolisierte Atome sind um eine halbe Gittertranslation in Blickrichtung versetzt. Große Kreise entsprechen Bismutatomen, kleine Kreise Rhodiumatomen.

hervor, daß es sich in diesen Fällen nicht um Einkristalle handelt; vielmehr liegen Achsenzwillinge nach  $[010]$  des triklinen  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh vor.

Durch diese Verzwilligung werden die reziproken Gitter so ineinander gestellt, daß für beide Individuen die Gitterebenen  $h0l$ ,  $h1l$  etc. jeweils auf gleicher Höhe liegen (Abb. 4). Für die Zone  $h0l$  koinzidieren die Gitterpunkte streng, in der Schicht  $h1l$  fallen die Reflexreihen auf Lücke. Dadurch wird eine pseudo-monokline Zelle vorgetäuscht, welche aber bedingt durch die wechselnde Belegungsichte der Netzebenen des reziproken Gitters ungewöhnliche integrale 'Auslöschungen' aufweist, die über jene, welche zu einer C-Zentrierung gehören, hinausgehen. Diese pseudo-monokline Zelle (Index  $m$ ) läßt sich aus der triklinen Zelle (Index  $t$ ) gemäß folgender Transformation ableiten

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a}_m \\ \mathbf{b}_m \\ \mathbf{c}_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{a}_t \\ \mathbf{b}_t \\ \mathbf{c}_t \end{pmatrix} \quad (1)$$

Die berechneten Zellparameter  $a_m = 16.059$ ,  $b_m = 7.030$ ,  $c_m = 10.638$  Å,  $\alpha_m = 90.18$ ,  $\beta_m = 93.09$  und  $\gamma_m = 90.86^\circ$  stimmen gut mit den von Kuz'min & Zhuravlev genannten Werten überein. Die metrische Fehlpassung infolge der von  $90^\circ$  abweichenden Winkel  $\alpha_m$  und  $\gamma_m$  führt zu einer mit steigendem Schichtindex  $k$  zunehmenden Auftrennung der reziproken Gitter beider Zwillingsindividuen. Auf Filmaufnahmen senkrecht zu  $[010]$  wird diese allerdings erst in höheren Schichten (etwa ab  $k = 4$ ) offensichtlich.

Tatsächlich bedarf es nur einer geringfügigen Idealisierung, um die bei der Zwillingsbildung makroskopisch vorhandene, zweizählige Achse parallel  $[010]$  auch direkt in der Kristallstruktur des  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh zu realisieren. Es ist daher nicht auszuschließen, daß bei

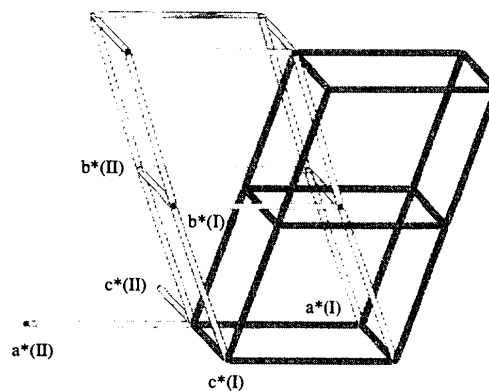


Abb. 4. Schematische Darstellung des reziproken Gitters eines nach  $[010]$  verzwilligten Kristalls von  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh. Die zu den beiden Zwillingsindividuen gehörigen Teilgitter sind durch unterschiedlich helle Verbindungslinien hervorgehoben.

hohen Temperaturen eine monokline  $\gamma$ -Form existiert, die durch eine Phasenumwandlung nach der zweiten Ordnung aus  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Rh hervorgeht.

Für das zur Verfügung gestellte Rhodium sei der DEGUSSA AG, Hanau, freundlich gedankt.

### References

- Alcock, N. W., Marks, P. J. & Adams, K.-G. (1995). *ABSPSI*. Modifizierte Version des Programms von N. W. Alcock & P. J. Marks zur Absorptionskorrektur von Einkristalldaten. Universität Karlsruhe, Deutschland.
- Alekseevskii, N. E., Brandt, N. B. & Kostina, T. I. (1952). *Izv. Acad. Nauk SSSR Ser. Fiz.* **16**, 233–263.
- Alekseevskii, N. E., Zhdanov, G. S. & Zhuravlev, N. N. (1955). *Soviet Phys. JETP*, **1**, 99–102.
- Benda, H. von, Simon, A. & Bauhofer, W. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 53–67.
- Brauer, G. (1975). *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Bd. 1, S. 292. Stuttgart: F. Enke.
- Brunner, G. O. & Schwarzenbach, D. (1971). *Z. Kristallogr.* **133**, 127–133.
- Fjellvåg, H. & Furuseth, S. (1987). *J. Less-Common Met.* **128**, 177–183.
- Herrendorf, W. (1993). *HABITUS. Programm zur Optimierung der Kristallgestalt für die numerische Absorptionskorrektur anhand geeigneter,  $\psi$ -abgetasteter Reflexe*. Dissertation. Universität Karlsruhe, Deutschland.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Kjekshus, A. (1971). *Acta Chem. Scand.* **25**, 411–422.
- Kjekshus, A. & Rakke, T. (1977). *Acta Chem. Scand. A*, **31**, 517–529.
- Kuz'min, R. N. & Zhuravlev, N. N. (1961). *Sov. Phys. Crystallogr.* **6**, 209–210.
- Muetterties, E. L. & Wright, C. M. (1967). *Q. Rev. Chem. Soc. London*, **21**, 109–116.
- Nelson, J. B. & Riley, D. P. (1945). *Proc. Phys. Soc.* **57**, 160–177.
- Ruck, M. (1995). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, 2034–2042.
- Schnering, H. G. von, von Benda, H. & Kalveram, C. (1978). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 37–52.
- Sheldrick, G. M. (1990). *Acta Cryst.* **A46**, 467–473.
- Sheldrick, G. M. (1993). *SHELXL93. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Shunk, F. A. (1969). *Constitution of Binary Alloys*, Second Supplement, S. 132. New York: McGraw-Hill.
- Zhuravlev, N. N. (1957). *Sov. Phys. JETP*, **1**, 1064–1070.
- Zhuravlev, N. N., Zhdanov, G. S. & Glagoleva, V. P. (1955). *Zh. Eksperim. Teor. Fiz.* **28**, 228–236.