

K₇B₇Si₃₉, ein Borosilicid mit Clathrat-I-Struktur

Walter Jung,* Josef Lörincz, Reiner Ramlau, Horst Borrmann, Yurii Prots, Frank Haarmann, Walter Schnelle, Ulrich Burkhardt, Michael Baitinger und Yuri Grin*

Silicide der Alkalimetalle vom Clathrat-I-Typ wurden bereits 1948 durch thermische Zersetzung der Monosilicide synthetisiert.^[1] Ihre Kristallstruktur und die Zusammensetzung M₈Si₄₆ (M = Na, K) sind seit 1965 bekannt.^[2] Die Verbindungen zeigen metallische Leitfähigkeit, da keine Valenzelektronen der Alkalimetallatome zum Aufbau des aus vierbindigen Siliciumatomen bestehenden Gerüsts benötigt werden.^[3] Bei Substitution eines Teils der Siliciumatome durch Atome eines dreiwertigen Elements entstehen Verbindungen wie K₈Ga₈Si₃₈ und Rb₈Ga₈Si₃₈. Diese folgen mit den Elektronenbilanzen [K⁺]₈[Ga⁻]₈[Si⁰]₃₈ bzw. [Rb⁺]₈[Ga⁻]₈[Si⁰]₃₈ dem Zintl-Klemm-Konzept und sind Halbleiter.^[4] Entsprechende ternäre Clathrate mit Bor waren bisher nicht bekannt. Diese sind von Interesse, weil die Substitution von Silicium- durch Boratome zu einer Kontraktion des Clathratgerüsts führt, wodurch die Einlagerung kleinerer Metallatome in die Käfige begünstigt werden könnte. Für solche Verbindungen werden gute thermoelektrische Eigenschaften erwartet.^[5]

Mit K₇B₇Si₃₉ konnte nun das erste Borosilicid mit Clathrat-I-Struktur synthetisiert werden. Es weist den kleinsten Gitterparameter aller bisher bekannten Clathratverbindungen von Elementen der Gruppe 14 auf. Die Verbindung wird in Form gut ausgebildeter Kristalle erhalten,^[6] was ungewöhnlich ist, weil Clathrate mit Silicium im präparativen Maßstab zumeist nur durch thermischen Abbau^[1] oder Oxidation^[7] reaktiver Ausgangsverbindungen hergestellt werden können, wobei die Verbindungen als mikrokristalline Pulver anfallen. Einkristalle solcher Verbindungen werden nur in wenigen Fällen erhalten.^[2,4,8,9]

Die Synthese gelingt aus den Elementen in Tantalamullen bei ca. 900 °C. Die Umsetzung ist nicht vollständig, allerdings können Nebenprodukte ausgewaschen werden, da K₇B₇Si₃₉ sowohl gegen Natronlauge als auch gegen konzentrierte Säuren beständig ist. Höhere Ausbeuten werden er-

halten, wenn man Si und B im Lichtbogenofen vorreagieren lässt.

K₇B₇Si₃₉ wurde mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) im Rasterelektronenmikroskop (REM) und im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) untersucht. Dabei wurde Bor qualitativ nachgewiesen, und Kalium und Silicium wurden im erwarteten Mengenverhältnis (7:41) gefunden.^[10] Mikrokristallite, die nach Feinbereichs-Elektronenbeugung (SAED) und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) eindeutig zur Clathratphase gehören, wurden im Bereich ihrer durch Mörsern erzeugten Bruchkanten (Dicke < 10 nm) mit Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) analysiert. Die experimentellen EEL-Spektren (Abbildung 1) stimmen mit Spektren, die für die Zusammensetzung K₇B₇Si₃₉ und eine Probendicke von 5–10 nm simuliert wurden, gut überein, wodurch die röntgenographisch bestimmte Zusammensetzung innerhalb der bestehenden Fehlergrenzen bestätigt wird.

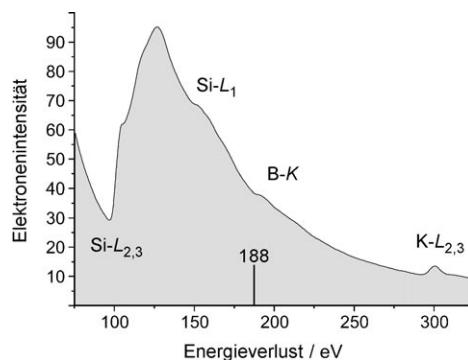


Abbildung 1. EEL-Spektrum von K₇B₇Si₃₉. Mikrokristallit von K₇B₇Si₃₉ in [111]-Orientierung, Bor-K-Kante bei 188 eV.

[*] Prof. Dr. W. Jung, J. Lörincz

Institut für Anorganische Chemie
Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5083
E-Mail: walter.jung@uni-koeln.de

R. Ramlau, H. Borrmann, Yu. Prots, F. Haarmann, W. Schnelle,
U. Burkhardt, M. Baitinger, Prof. Dr. Yu. Grin
MPI CPFS
Nöthnitzer Straße 40, 01187 Dresden (Deutschland)
Fax: (+49) 351-4646-4001
E-Mail: grin@cpfs.mpg.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Metallographische Untersuchungen an angeschliffenen Kristallen bestätigen die Einphasigkeit der Probe. Allerdings enthalten einzelne, größere Kristalle im Kern Einschlüsse mit einem Volumenanteil < 10 %, die nach EDXS-Analyse kein Kalium enthalten und röntgenographisch nicht in Erscheinung treten. Der Anteil dieser Fremdphasen an der gesamten Probe ist gering. Guinier-Aufnahmen von K₇B₇Si₃₉ lassen sich kubisch mit dem Gitterparameter $a = 9.952(1)$ Å indizieren; bei Proben mit höherem Siliciumgehalt entsteht die Clathratstruktur mit größerem Gitterparameter bis $a = 9.971(1)$ Å. Dagegen führte eine Erhöhung des Borgehaltes nicht zu einer Verkleinerung des Gitterparameters. Dies spricht für das Vorhandensein eines schmalen Homogenitätsbereiches, der sich von K₇B₇Si₃₉ aus zu höheren Si/B-Verhältnissen hin er-

streckt. Für die binäre Phase $K_{7.0(1)}Si_{46}$ ist der Gitterparameter deutlich größer (10.278(1) Å).^[11]

Die Zusammensetzung $K_7B_7Si_{39}$ stützt sich vor allem auf die röntgenographische Strukturbestimmung an Einkristallen. Danach liegt die Clathrat-I-Struktur vor (Raumgruppe $Pm\bar{3}n$), in der die Nichtmetallatome vierbindig sind und ein Gerüst mit zwei Arten von Hohlräumen bilden: einem Tetrakaidekaeder und einem Pentagondodekaeder (Abbildung 2). Die Verfeinerung ergibt, dass erstere (Punktlage 6d)

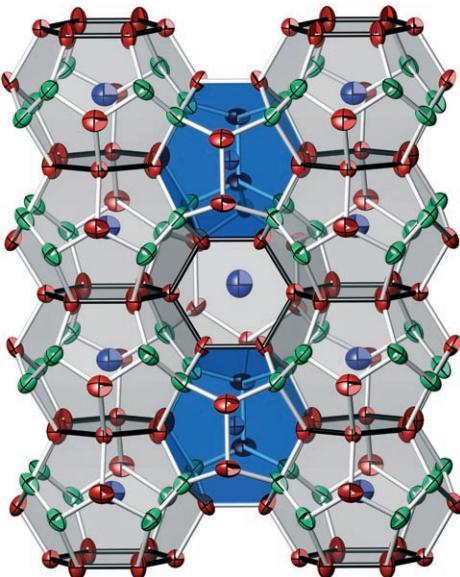


Abbildung 2. Kristallstruktur von $K_7B_7Si_{39}$ in [100]-Orientierung. Zeichnung ohne Aufspaltung in Split-Lagen (siehe Text). Grün: (Si + B) auf 16i, rot: Si auf 24k und 6c, blau: K auf 2a und 6d. Die Pentagondodekaeder sind blau, die Tetrakaidekaeder grau gezeichnet.

vollständig, letztere (Punktlage 2a) aber nur zur Hälfte mit Kaliumatomen besetzt sind. Die Boratome substituieren einen Teil der Siliciumatome auf der Punktlage 16i (Abbildung 2, grün). Auf den Punktlagen 6c und 24k sind nur Siliciumatome zu finden. Dies ist bemerkenswert, denn bei allen bisher bekannten Substitutions- oder Defektclathraten befinden sich die Fremdatome oder die Fehlstellen ausschließlich auf der Punktlage 6c. Die Ursache dafür könnte sein, dass die Clathrat-I-Struktur in den Tetrakaidekaedern planare Sechsringe enthält (in Abbildung 2 durch dunkle Bindungslinien hervorgehoben), die von Atomen auf den Lagen 6c und 24k gebildet werden. Deren Bindungswinkel weichen deutlich vom Tetraederwinkel ab. Die damit verbundenen Spannungen dürften bei Substitution von Silicium durch größere, weniger stark zu gerichteten Bindungen neigende Atome (z. B. Ga^[4], Ni^[12]) oder durch Leerstellen^[13] verringert, durch die kleinen Boratome aber verstärkt werden. Atome auf der Punktlage 6c sind an zwei planaren Sechsringen beteiligt, weshalb diese Punktlage für die Boratome besonders ungünstig ist. Dagegen sind die Bindungswinkel für Atome auf der Punktlage 16i nahe am Tetraederwinkel, was diese Position für Boratome besonders gut geeignet macht.

Um die Zusammensetzung und die Kristallstruktur der Verbindung röntgenographisch möglichst genau zu er-

mitteln, wurden die Reflexintensitäten bis zu hohen Winkeln gemessen ($Ag_{K\alpha}$ -Strahlung, $2\theta_{\max} = 98^\circ$). Unter der Annahme, dass die Positionen des Si/B-Gerüsts vollständig besetzt sind, ergibt die Verfeinerung $6.8(3)B + 9.2Si$ auf der Punktlage 16i und damit die Zusammensetzung $K_{7.04(2)}B_{6.8(3)}Si_{39.2(3)}$ oder in idealisierter Form $K_7B_7Si_{39}$. Die Substitution von Si- durch B-Atome ist wegen des Größenunterschiedes mit einer Lageverschiebung verbunden, weshalb die Si/B-Positionen mit Split-Lagen beschrieben werden müssen. In dem in Abbildung 3 gezeigten Strukturausschnitt

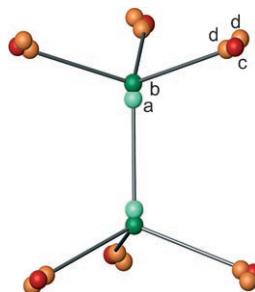


Abbildung 3. Ausschnitt aus dem Si/B-Gerüst mit Atomen auf den Split-Lagen $a, b = 16i$ ($7B + 9Si$), $c = 24k$ und $d = 48l$ (Si).

sind die beiden 16i-Split-Positionen ($B + Si$) mit a und b bezeichnet. Die Lage 24k (Si) ist durch drei eng benachbarte Positionen c (24k) und $2 \times d$ (48l) ersetzt; letztere sind zu den Borpositionen hin orientiert. Die Strukturbestimmung ermöglicht nur eine Aussage über die Zahl der Elektronen, nicht aber über die Verteilung von Si- und B-Atomen auf die 16i-Split-Positionen. Der a-a-Abstand von 1.810 Å liegt in einem Bereich, der für B-B-Bindungen in Metallboriden beobachtet wird, während der a-b-Abstand von 2.057 Å einer B-Si-Bindung und der b-b-Abstand von 2.303 Å einer Si-Si-Bindung entspricht. Die lokale Belegung der Positionen c und d mit Si-Atomen hängt davon ab, ob sich ein benachbartes Si- oder B-Atom auf a oder auf b befindet. Die Abstände (a, b)-(c, d) im Bereich 2.079–2.420 Å sind als B-Si- und Si-Si-Bindungen zu verstehen.

Bei einigen Clathrat-I-Verbindungen wie $Ba_8Ge_{43}\square_3^{[14]}$ oder $Rb_8Sn_{44}\square_2^{[15]}$ findet man $2 \times 2 \times 2$ -Überstrukturen in der direkten Untergruppe $Ia\bar{3}d$. Bei $K_7B_7Si_{39}$ geben jedoch weder röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen noch Elektronenbeugung an Mikrokristalliten^[16] einen Hinweis auf eine Überstruktur.

Defokussierungsserien von HR-TEM-Abbildungen gelangen in den Kristallorientierungen [100], [110] und [111]. Hinweise auf eine lokale Ordnung der Defekte auf der Kaliumposition 2a oder der Boratome auf 16i ergaben sich nicht. Auf der Grundlage einer statistischen Verteilung der Kaliumatome auf der Lage 2a und der Boratome auf 16i wurden Defokussierungsserien simuliert. Diese stimmen mit den experimentellen Serien sehr gut überein (Abbildung 4).

Hinweise auf strukturell unterschiedliche Boratome in $K_7B_7Si_{39}$ wurden mit Festkörper-NMR-Spektroskopie erhalten. Das ^{11}B -NMR-Signal (J_{\max} , $\delta = -5$ ppm) hat zu hohen Frequenzen hin eine Schulter (Abbildung 5a). Die Satelli-

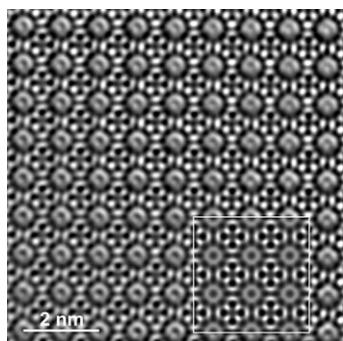


Abbildung 4. HRTEM-Abbildung von $K_7B_7Si_{39}$ entlang [100]. Simulation im Bildausschnitt rechts unten (Kristalldicke: 5 nm, Defokussierung: -50 nm).

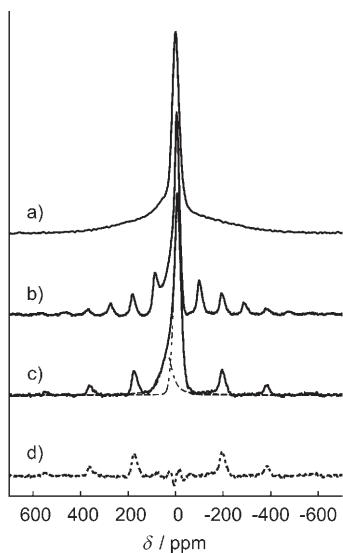


Abbildung 5. ^{11}B -NMR-Signale von $K_7B_7Si_{39}$: a) Ohne Probenrotation, b) mit 15 kHz Rotationsfrequenz, c) mit 30 kHz Rotationsfrequenz. (Gestrichelte Linien stellen Beiträge von unterschiedlichen Boratomen dar.) d) Differenz zwischen dem mit 30 kHz gemessenen MAS-NMR-Spektrum und dem simulierten Spektrum des Zentralübergangs.

tenübergänge liefern einen breiten, unstrukturierten Signalbeitrag, da die Kopplungskonstanten der ^{11}B -Atome infolge unterschiedlicher lokaler Umgebungen variieren. In einem Frequenzbereich von ± 1 MHz um den Zentralübergang werden keine weiteren Signalintensitäten beobachtet. Dies und die geringe Breite des Zentralübergangs (Halbwertsbreite: 38 ppm) belegen, dass das Signal durch Quadrupolkopplung (^{11}B : Kernspin $I=3/2$) lediglich moderat beeinflusst wird. Im Magic-Angle-Spinning(MAS)-NMR-Experiment sind die Rotationsseitenbanden bei einer Rotationsfrequenz von 30 kHz vollständig vom Signal des Zentralübergangs separiert (Abbildung 5c).

Die deutlich erkennbare Schulter auf der zu hohen Frequenzen gelegenen Seite des Signals des Zentralübergangs ist ein Beleg für strukturell unterschiedliche Borpositionen (Abbildung 5b,c). Diese könnten sowohl durch die Fehlstellen auf K-Positionen als auch durch das Auftreten von B-B-Bindungen neben Si-B-Bindungen bedingt sein. Die Intensi-

tät des zweiten B-Signals ist aber zu groß, als dass sie sich mit der geringen Präsenz von B-haltigen Fremdphasen erklären ließe. Die Einstellung der Gleichgewichtsmagnetisierung dauert mit 60 s deutlich länger als die Relaxationszeit einer metallisch leitfähigen Probe.

$K_7B_7Si_{39}$ ist diamagnetisch. Die magnetische Suszeptibilität ($\chi(300\text{ K}) \approx -250 \times 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$) ist schwach temperaturabhängig und kann unter Berücksichtigung geringer Anteile para- und ferromagnetischer Verunreinigungen durch $\chi(T) = \chi_0 + \chi_1 T$ mit $\chi_0 = -180 \cdot 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$ und $\chi_1 = -0.29 \cdot 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$ K $^{-1}$ beschrieben werden. Der spezifische elektrische Widerstand $\rho(T)$ ist relativ groß und steigt mit fallender Temperatur leicht an.^[17] Er beträgt bei Raumtemperatur ca. 3 m Ω m und erreicht bei 4 K annähernd den doppelten Wert. Diese Befunde sprechen für einen dotierten Halbleiter, was sich gut im Vergleich mit der berechneten elektronischen Zustandsdichte verstehen lässt (Abbildung 6).

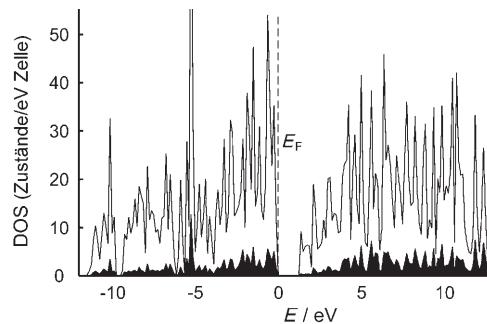


Abbildung 6. Zustandsdichte (DOS) für ein $K_8B_8Si_{38}$ -Modell. Die partielle Zustandsdichte der Boratome ist dunkel unterlegt.

Zur Berechnung nach der Dichtefunktionaltheorie^[18] wurde ein hypothetisches Ordnungsmodell $K_8B_8Si_{38}$ in der Untergruppe $P\bar{4}3n$ erstellt, in der die Lage 16*i* der Raumgruppe $Pm\bar{3}n$ in zwei achtzählige Lagen aufspaltet, von denen im Modell eine mit Bor besetzt wurde. Die Modellverbindung ist wie auch $K_7B_7Si_{39}$ in Einklang mit dem Zintl-Konzept. Erwartungsgemäß wird eine sehr kleine Zustandsdichte am Fermi-Niveau E_F gefunden, was dem Temperaturverlauf des spezifischen elektrischen Widerstands entspricht.

Das beobachtete elektronische Transportverhalten steht auch in Einklang mit der langen Relaxationszeit im NMR-Experiment. Es stützt das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse, nach der die Zahl der Kaliumatome gleich der Zahl der Boratome ist und die Verbindung als Zintl-Phase aufgefasst werden kann. Dies gilt zunächst nur für die Zusammensetzung $K_7B_7Si_{39}$, die nach den beobachteten Gitterparametern an der borreichen Grenze eines schmalen Homogenitätsbereiches liegen dürfte. Kristallstruktur und Eigenschaften im Bereich mit größeren Gitterparametern, für die ein höheres Si/B-Verhältnis anzunehmen ist, werden gegenwärtig untersucht. Die kleineren Käfige in borsubstituierten Clathraten könnten eine neue Perspektive für die Synthese von Clathratverbindungen mit kleinen Kationen eröffnen, von denen bisher nur wenige bekannt sind.

Experimentelles

Synthese: Zur Herstellung eines phasenreinen Produktes der Zusammensetzung $K_7B_7Si_{39}$ wurde zunächst ein Gemenge von Bor und Silicium im Molverhältnis 8:38 im elektrischen Lichtbogen unter Argon geschmolzen und in einer Borcarbid-Reibschale zu einem feinen Pulver verrieben. Dieses wurde im Argon-Handschuhkasten mit einem Überschuss an Kalium (molare Zusammensetzung des Gemenges: $K/Si/B = 12:38:8$, Gesamtmenge ca. 1 g) in eine Tantalampulle ($\varnothing: 10$ mm außen, 8 mm innen, Länge: 40 mm) gefüllt, die anschließend unter Argon zugeschweißt wurde. Die Ampulle wurde in einem Quarzglasrohr unter Argon zunächst einen Tag auf 650°C erhitzt, danach mit $10^\circ\text{C}\text{h}^{-1}$ auf 900°C aufgeheizt und zwei Tage bei dieser Temperatur belassen. Nach Homogenisierung unter Argon wurde das Reaktionsprodukt nochmals zwei Tage bei 900°C in einer Tantalampulle getempert, die in ein Quarzglasrohr eingeschmolzen wurde. Das so hergestellte Präparat enthielt noch Si und weitere nicht identifizierte Nebenprodukte, die aber durch Waschen zunächst mit Ethanol, anschließend mit Königswasser, Flusssäure und nachfolgend mit Natronlauge entfernt werden konnten. Danach lag das Clathrat in gut für die Einkristallstrukturanalyse geeigneter Form vor. Bei Verwendung von amorphem oder sehr fein gepulvertem kristallinem Bor konnte $K_7B_7Si_{39}$ auch ohne Vorreaktion von Si und B, durch direkte Umsetzung der Elemente, synthetisiert werden, wobei jedoch weniger reine Produkte entstanden.

Kristallographische Daten:^[19] $K_7B_7Si_{39}$, $M_r = 1443.51$, kubisch, $a = 9.952(1)$ Å, Raumgruppe $Pm\bar{3}n$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 2.434$ g cm $^{-3}$, Gitterparameter aus Pulveraufnahmen (Huber-Image-Plate-Guinier-Kamera G670, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 1.54056$ Å, LaB_6 als interner Standard). Einkristalldaten: RIGAKU-Spider-Diffraktometer mit Drehanodengenerator und Varimax-Optik, $\text{Ag}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 0.56087$ Å, ω -Scans, $2\theta_{\text{max}} = 98^\circ$, 21526 gemessene, 1845 unabhängige und 1238 beobachtete ($F > 4\sigma(F)$) Reflexe. Die Absorptionskorrektur wurde nach dem Multiscan-Verfahren durchgeführt. Strukturverfeinerung gegen F mit WinCSD^[20]: 28 Parameter verfeinert, $R(F) = 0.116$, $R(F^2) = 0.060$. 1K auf $2a$, 000, $B_{\text{eq}} = 0.49(2)$, $\text{occ.} : 0.52(1)$; 6K auf $6d$, $1/4\ 1/2\ 0$, $B_{\text{eq}} = 1.50(2)$; 6Si auf $6c$, $1/4\ 0\ 1/2$, $B_{\text{eq}} = 0.46(2)$; 6.8(3)B + 9.2Si auf den Split-Lagen $2 \times 16i$, $xxx\ x_1 = 0.1828(2)$, $B_{\text{eq}} = 0.49(2)$, $\text{occ.} : 0.213(9)$, + Si: 0.287(9) und $x_2 = 0.1974(2)$, $B_{\text{eq}} = 0.40(2)$, $\text{occ.} : 0.212(9)$, + Si: 0.288(9); 24Si auf den Split-Lagen $24k$, $0yz$ mit $y = 0.1159(4)$, $z = 0.3069(4)$, $B_{\text{eq}} = 0.49(5)$, $\text{occ.} : 0.32(1)$, und 48l, xyz mit $x = 0.0145(2)$, $y = 0.1252(2)$, $z = 0.2924(2)$, $B_{\text{eq}} = 0.51(3)$, $\text{occ.} : 0.347(3)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666, E-mail: fiz-karlsruhe.de) unter der Hinterlegungsnummer CSD-418183 angefordert werden.

Elektronenmikroskopie: Für SAED, HRTEM, EDXS und EELS wurde das Elektronenmikroskop Tecnai G2-F30 (FEI) mit Super-twin-Linse bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben. Das Mikroskop war mit einem abbildenden Energiefilter GIF2001 (Gatan) und einer US1000-CCD-Kamera (Gatan) ausgerüstet. Die Proben wurden in einem Achtmörser zerrieben, in n-Butanol dispergiert und auf einen Kohle-Loch-Film aufgebracht. Zur Simulation von HR-TEM-Abbildungen wurde das Programmepaket EMS (Multi-Slice-Formalismus) verwendet.^[21] EEL-Spektren wurden im Beugungsmodus gemessen. Es wurden 25 Spektren an 6 verschiedenen Kristalliten in den Orientierungen [100] und [111] sowie in beliebigen Orientierungen aufgenommen. Konvergenzwinkel des beleuchtenden Elektronenstrahls: 1.1 mrad, Spektrometer-Abnahmewinkel: 4.9 mrad, Auflösungsvermögen des Spektrometers (gemessen als Halbwertsbreite des Nullverlust-Peaks): 0.75 eV, Dispersion des Spektrometers: 0.3 eV pro Pixel. Für die Simulation von EEL-Spektren wurde das Programm EELS Advisor (Gatan) verwendet.^[22] Für EDXS am REM wurde ein Phillips XL 40 mit Detektor von EDAX und ultradüninem Fenster zur Detektion leichter Elemente bis Bor verwendet.

Magnetismus und Leitfähigkeit: Die Magnetisierung einer Pulverprobe ($m \approx 86$ mg) von $K_7B_7Si_{39}$ wurde in einem SQUID-Magnetometer (MPMS-XL7) bei Feldern μ_0H von 0.01 bis 7 T gemessen. Der elektrische Widerstand wurde mit einer Gleichstrom-Vier-Punkt-Methode an einer quaderförmigen, kalt gepressten Pulverprobe gemessen. Die Ungenauigkeit des Absolutwertes liegt bei $\pm 20\%$.

NMR-Spektroskopie: Die Experimente wurden an einem Bruker AVANCE 500 WB mit einer Magnetfeldstärke μ_0H von 11.74 T durchgeführt. Die Resonanzfrequenz für ^{11}B liegt bei dieser Feldstärke bei 160.462 MHz. Die chemische Verschiebung der Signale wurde relativ zu $\text{BF}_3\text{-OEt}_2$ bestimmt. Für die Aufnahme der Spektren ohne Probenrotation wurde ein für breite Signale optimierter Probenkopf verwendet (NMR-Service, Erfurt), für MAS-Messungen ein Standard CP-MAS-Probenkopf (Bruker, Rheinstetten) sowie ein ZrO_2 -Rotor ($\varnothing = 2.5$ mm). Die Spektren wurden mit einer Echo-Pulsfolge und Pulsen gleicher Dauer aufgenommen. Dabei erfolgten die MAS-Experimente mit Rottorsynchronisation mit einem Pulsabstand von $\tau = 1/\nu_{\text{rot}}$. Zum Vergleich der Signalformen wurden ohne Probenrotation aufgenommene Spektren mit einer entsprechenden Zeitdauer zwischen den $\pi/2$ -Pulsen gemessen. Die Dauer eines $\pi/2$ -Pulses betrug 2 μs . Intensitätsmessungen zeigen, dass die Gleichgewichtsmagnetisierung nach ca. 60 s erreicht war, sodass diese Zeit als Scan-Intervall gewählt wurde.

Eingegangen am 7. März 2007,
veränderte Fassung am 6. April 2007
Online veröffentlicht am 2. August 2007

Stichwörter: Bor · Clathrate · Einschlusverbindungen · Silicium · Zintl-Phasen

- [1] a) E. Hohmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1948**, 257, 113–126; b) R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 312, 214–220.
- [2] a) J. Kasper, P. Hagenmuller, M. Pouchard, C. Cros, *Science* **1965**, 150, 1713–1714; b) C. Cros, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1965**, 260, 4764–4767; c) J. Gallmeier, H. Schaefer, A. Weiss, *Z. Naturforsch. B* **1967**, 22, 1080.
- [3] a) G. K. Ramachandran, P. F. McMillan, J. Dong, O. F. Sankey, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 626–634; b) A. Moewes, E. Z. Kurmaev, J. S. Tse, M. Geshi, M. J. Ferguson, V. A. Trofimova, Y. M. Yarmoshenko, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 153106.
- [4] a) R. Kröner, K. Peters, H. G. von Schnering, R. Nesper, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, 213, 667–668; b) H. G. von Schnering, R. Kröner, H. Menke, K. Peters, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **1998**, 213, 677–678.
- [5] J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis, T. H. Metcalf, G. A. Slack, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 779–782.
- [6] Hintergrundinformation S1: REM-Abbildungen von $K_7B_7Si_{39}$ -Kristallen.
- [7] B. Böhme, A. Guloy, Z. Tang, W. Schnelle, U. Burkhardt, M. Baitinger, Y. Grin *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5348–5349.
- [8] H. Fukuoka, J. Kiyoto, S. Yamanaka, *J. Solid State Chem.* **2003**, 175, 237–244.
- [9] M. Baitinger, J.-H. Chang, K. Peters, H. G. von Schnering, Y. Grin, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, DOI: 10.1524/zknc.20070035.
- [10] Hintergrundinformation S2: EDX-Spektrum des röntgenographisch untersuchten $K_7B_7Si_{39}$ -Kristalls.
- [11] Hintergrundinformation S3: Gitterparameter von Siliciden mit Clathrat-I-Struktur.
- [12] G. Cordier, P. Woll, *J. Less-Common Met.* **1991**, 169, 291–302.
- [13] J. Llanos, Dissertation, Universität Stuttgart **1984**.
- [14] a) R. F. W. Herrmann, K. Tanigaki, T. Kawaguchi, S. Kuroshima, O. Zhou, *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 13245–13248; b) W. Carrillo-

- Cabrera, S. Budnyk, Y. Prots, Y. Grin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2267–2276.
- [15] F. Dubois, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3264–3265.
- [16] Hintergrundinformation S4: Elektronenbeugungsdiagramm zur Zonenachse [100].
- [17] Hintergrundinformation S5: Spezifischer elektrischer Widerstand von $K_7B_7Si_{39}$ in Abhängigkeit von der Temperatur.
- [18] O. Jepsen, O. K. Andersen, **1999**, TB-LMTO-ASA. Version 4.7. Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [19] Hintergrundinformation S6: kristallographische Daten zu $K_7B_7Si_{39}$; Hintergrundinformation S7: Ortsparameter und Auslenkungsparameter zu $K_7B_7Si_{39}$.
- [20] L. G. Akselrud, P. Yu. Zavalii, Yu. Grin, V. K. Pecharsky, B. Baumgartner, E. Wölfel, *Mater. Sci. Forum* **1993**, *133–136*, 335–340.
- [21] P. A. Stadelmann, *Ultramicroscopy* **1987**, *21*, 131–145.
- [22] N. K. Menon, O. L. Krivanek, *Microsc. Microanal.* **2002**, *8*, 203–215.