

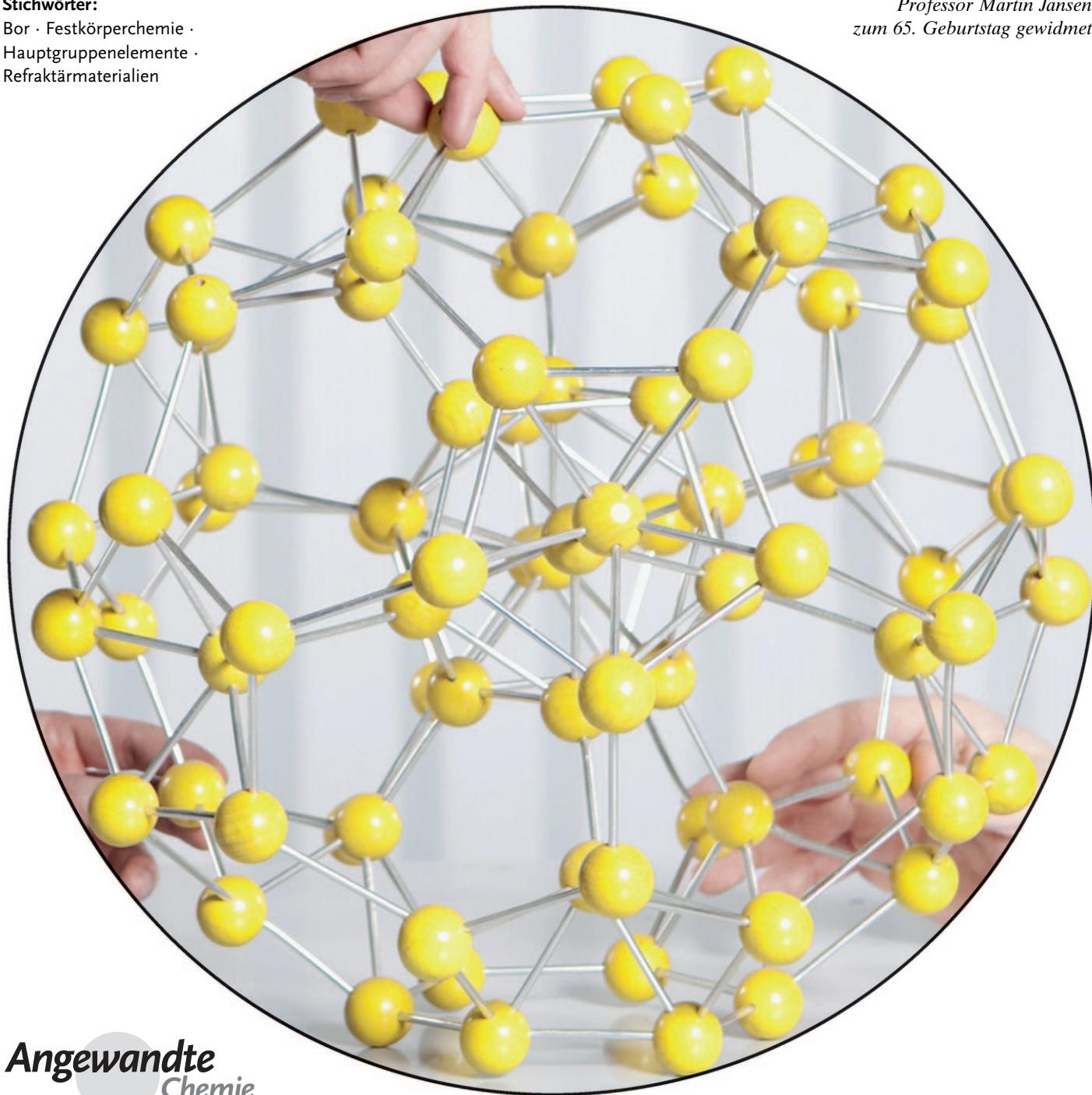
Bor – elementare Herausforderung für Experimentatoren und Theoretiker

Barbara Albert* und Harald Hillebrecht*

Stichwörter:

Bor · Festkörperchemie ·
Hauptgruppenelemente ·
Refraktärmaterialien

Professor Martin Jansen
zum 65. Geburtstag gewidmet



Angewandte
Chemie

Auch mehr als zweihundert Jahre nach der Entdeckung des Elementes Bor gibt es auf viele grundlegende Fragen in der Festkörperchemie von Bor noch keine eindeutigen Antworten. In jüngster Zeit zeigten theoretische Arbeiten zur Stabilität und Existenz bekannter und neuer Modifikationen des Elements in Verbindung mit Hochdruck- und Hochtemperaturexperimenten neue Aspekte. Auch auf dem Gebiet der Reaktionen von Bor mit Hauptgruppenelementen hat sich in den letzten Jahren viel getan. Aufsehen haben binäre Verbindungen wie B_6O , MgB_2 , LiB_{1-x} , Na_3B_{20} oder CaB_6 erregt, aber auch die elektronenpräzisen, farblosen Boridcarbide $Li_2B_{12}C_2$, $LiB_{13}C_2$ und $MgB_{12}C_2$ sowie Graphit-analoges BeB_2C_2 verdienen besonderes Augenmerk. Physikalische Eigenschaften wie Härte, Supraleitfähigkeit, Neutroneneinfangquerschnitt und Thermoelektrizität machen borreiche Verbindungen auch für Materialforschung und Anwendung attraktiv. Die größten wissenschaftlichen Herausforderungen bestehen jedoch weiterhin in der Synthese einphasiger Produkte in makroskopischen Mengen und in Form von Einkristallen, in der zweifelsfreien Identifizierung und Bestimmung von Zusammensetzung und Kristallstruktur sowie im Verständnis der elektronischen Situation. Verknüpfte Polyeder sind das dominierende Strukturelement in borreichen Verbindungen der Hauptgruppenelemente. In vielen Fällen leiten sich deren Strukturen von denen ab, die den Elementmodifikationen zugeschrieben werden. Auch diese bedürfen allerdings einer neuen, kritischen Durchsicht und Diskussion.

1. Einleitung

Das Element Bor – Nachbar von Kohlenstoff im Periodensystem der Elemente, Nichtmetall, Hartstoff – steht für strukturelle Komplexität, Elektronenmangel, ungewöhnliche Bindungssituationen und Verbindungsreichum.

Bereits die Frage nach der Zahl existierender bzw. bislang nachgewiesener Elementmodifikationen ist nicht eindeutig zu beantworten. Man diskutierte schon bis zu sechzehn Formen von elementarem Bor,^[1,2] bevor kürzlich neue Hochdruckmodifikationen gefunden wurden. Unstrittig ist die Existenz von zwei kristallinen Modifikationen bei Normaldruck, die man als α -rhomboedrisches Bor (α -B, Abbildung 1) und als β -rhomboedrisches Bor (β -B) (Abbildung 2) bezeichnet. Letztere gilt als die zumindest bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabile Form, α -B wird hingegen manchmal als Tieftemperaturform bezeichnet. Eine Umwandlung von α -B in β -B konnte jedoch bislang nicht sicher nachgewiesen werden, lediglich die unterschiedlichen Synthesetemperaturen (α -B entsteht bei $T < 1300$ K, β -B oberhalb etwa 1400 K) sprechen für diese Einordnung. Tetragonales Bor I (t-I) und tetragonales Bor II (t-II), zwei weitere kristalline Elementmodifikationen, die man in den Lehrbüchern der Chemie findet (früher auch als α -tetragonales bzw. β -tetragonales Bor bezeichnet), gerieten als „Fremdatom-stabilisiert“ in die Diskussion.^[3] Die Frage, ob man sie als echte Modifikationen von Bor bezeichnen kann, wird unten im Detail beleuchtet, ebenso wie eine neue Hochdruckmodifikation, γ -B₂₈,^[4,5] die

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8795
2. Das Element Bor: vier, fünf oder sechs bekannte Modifikationen?	8799
3. Chemie borreicher Boride	8804
4. Strukturmotive: Vom Element zur Verbindung	8807
5. Keine Elementstrukturen, aber vernetzt: Polyeder, Schicht, Kette	8813
6. Zusammenfassung und Ausblick	8818

theoretischen Untersuchungen zufolge aus partiell positiv geladenen und partiell negativ geladenen Struktureinheiten besteht.^[4] Es gibt weitere Polymorphe von Bor, die bei hohen Drücken erhalten wurden, deren Strukturen jedoch bislang nicht geklärt werden konnten. Eremets et al. fanden oberhalb 160 GPa einen Übergang zu einer supraleitenden Phase, wobei die kritische Temperatur zwischen 6 K (175 GPa) und 11.2 K (250 GPa) liegt.^[6] Für diese Phase wurde eine α -Ga-analoge Struktur vorhergesagt,^[7] und für die elektronische Deutung der Supraleitung gibt es verschiedene Ansätze (Beispiel in Lit. [8]).

Weiterhin kennt man (röntgen)amorphes Bor, die Form von Bor, die Moissan 1895 in Händen hielt, als er Diboritoxid mit Magnesium reduzierte.^[9] Die Moissanschen Proben waren verunreinigt (wenn auch nicht so stark wie die der Entdecker von Bor, von Crell, Gay-Lussac und Thenard bzw. Davy^[10–12]), und bei einer der Verunreinigungen in diesen Proben handelte es sich um Magnesiumdiborid. MgB_2 ist demnach eine altbekannte, binäre Verbindung, von der man

[*] Prof. Dr. B. Albert
 Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie
 Technische Universität Darmstadt
 Petersenstraße 18, 64287 Darmstadt (Deutschland)
 Fax: (+49) 6151-16-6029
 E-Mail: albert@ac.chemie.tu-darmstadt.de
 Prof. Dr. H. Hillebrecht
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
 Albertstraße 21, 79104 Freiburg i.B. (Deutschland)
 und
 Freiburger Materialforschungszentrum FMF
 Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg im Breisgau (Deutschland)
 Fax: (+49) 761-203-6012
 E-Mail: harald.hillebrecht@ac.uni-freiburg.de

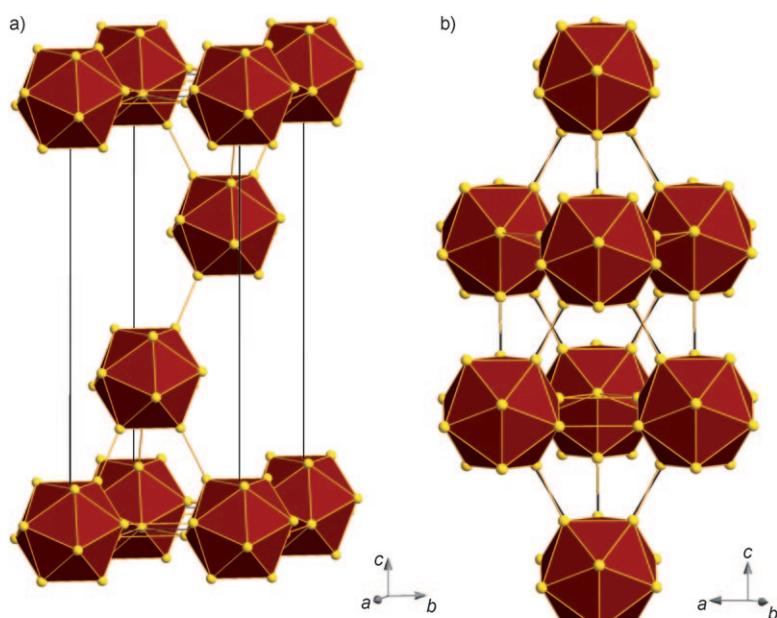


Abbildung 1. Elementarzellen von α -B: a) hexagonale Aufstellung, b) rhomboedrische Aufstellung.

jedoch erst seit 2001 weiß, dass sie bei 39 K supraleitend wird.^[13] Sie ist inzwischen in Form von Drähten großtechnisch herstellbar und wurde in Prototypen von MRI-Magneten (MRI = magnetic resonance imaging; Kernspintomographie) und Strombegrenzern auf ihr Anwendungspotential geprüft.^[14] Reines Bor (> 99 %) wurde erstmals 1909 von Weintraub synthetisiert.^[15]

Die Strukturen von Bor und vielen borreichen Verbindungen sind in charakteristischer Weise dadurch geprägt, dass sie als Untereinheiten regelmäßige, von Dreiecksflächen begrenzte Polyeder, sogenannte Deltaeder (vom griechischen Symbol Δ) enthalten, beispielsweise das Oktaeder oder das Ikosaeder. Handelt es sich um geschlossene Polyeder (Abbildung 3), spricht man von *closo*-Clustern, eine Benennung, die sich auf die Klassifizierung nach Wade bezieht.^[16] Wade

und später Mingos,^[17] Jemmis^[18,19] u. a. stellen Regeln für das Auftreten und die Strukturen von bestimmten Borwasserstoffverbindungen auf und unterschieden *closo*-Hydroborate $B_nH_n^{2-}$ sowie *nido*-, *arachno*-, *hypso*- und *conjuguncto*-Borane (z. B. B_nH_{n+4}). Die Vielfalt dieser Verbindungen ist immens. Auch wenn in diesem Aufsatz Borane (neben den Borhalogeniden) als einzige Gruppe der Verbindungen der Hauptgruppenelemente mit Bor keine Berücksichtigung finden, soll unten das Konzept nach Wade auf die Strukturchemie von Bor bzw. borreicher Verbindungen übertragen und an ausgewählten Beispielen diskutiert werden.

Dieser Aufsatz behandelt binäre und ausgewählte ternäre Verbindungen von Bor mit Hauptgruppenelementen, mit Ausnahme von Wasserstoff und Halogenen. Tabelle 1 gibt einen Überblick darüber, welche binären Borverbindungen es in den betrachteten Systemen gibt. Es handelt sich um Boride der Alkali- und Erdalkalimetalle, um Aluminiumboride sowie um Borverbindungen der Nichtmetalle C, Si, Ge, N, P, As, O, S und Se. Der Schwerpunkt dieses Aufsatzes liegt auf den *borreichen* Verbindungen

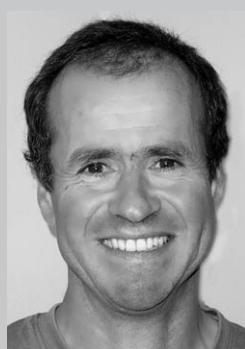
Tabelle 1: Binäre Verbindungen von Bor mit Hauptgruppenelementen.

LiB_{1-x}	BeB_3	$B_{13}C_2$	BN	B_2O_3
Li_2B_6	BeB_{15}	$B_{50}C_2$	$B_{13}N_2$	B_6O
Li_3B_{14}			$B_{50}N_2$	
LiB_{10}				
Na_2B_{29}	MgB_2	$Al_{0,9}B_2$	SiB_{36}	BP
Na_3B_{20}	MgB_7	AlB_{12}	SiB_6	B_6P
	Mg_5B_{44}	AlB_{31}	SiB_3	B_8S_{16}
	MgB_{12}			$B_{12}S$
	$MgB_{17,9}$			
KB_6	CaB_6		GeB_{90}	BA _s
			B_6As	$B_{13}Se$
	SrB_6			
	BaB_6			



Barbara Ruth Albert ist Professorin an der Technischen Universität Darmstadt. Sie studierte Chemie in Bonn und promovierte dort 1995 bei Prof. M. Jansen. Es folgten wissenschaftliche Stationen am Materials Research Laboratory der UC Santa Barbara bei Prof. A. K. Cheetham und an der Justus-Liebig-Universität Gießen bei Prof. J. Beck, Habilitation (Bonn, 2000) und Lehrstuhlvertretung (Gießen), bevor sie 2001 den Ruf auf eine Professur für Festkörperchemie und Materialwissenschaften in Hamburg annahm. Von dort wechselte sie 2005 an ihren jetzigen

Wirkungsort. Zu ihren Auszeichnungen gehören ein Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung, ein Lise-Meitner-Stipendium, der ADUC- und der Bennigsen-Foerder-Preis. Sie ist Europäische Herausgeberin von Solid State Sciences, Mitglied im Vorstand der GDCh, Vorsitzende der Fachgruppe Festkörperchemie und Materialforschung sowie – zur Zeit – Dekanin des Fachbereichs Chemie der TU Darmstadt.



Harald Hillebrecht studierte Chemie an der Universität Freiburg und promovierte dort 1991 bei Prof. G. Thiele. Nach einem Postdoktorat bei Prof. H.-G. von Schnerring am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart kehrte er 1993 nach Freiburg zurück, wo er 1997 habilitierte. Nach Professuren in Bonn (1997–1999) und Bayreuth (1999–2002) wechselte er 2002 erneut nach Freiburg auf den Lehrstuhl für Festkörperchemie. Seine Hauptforschungsgebiete sind Hochtemperatursynthesen, Reaktivität von Metallschmelzen, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, Hartstoffe und intermetallische Phasen.

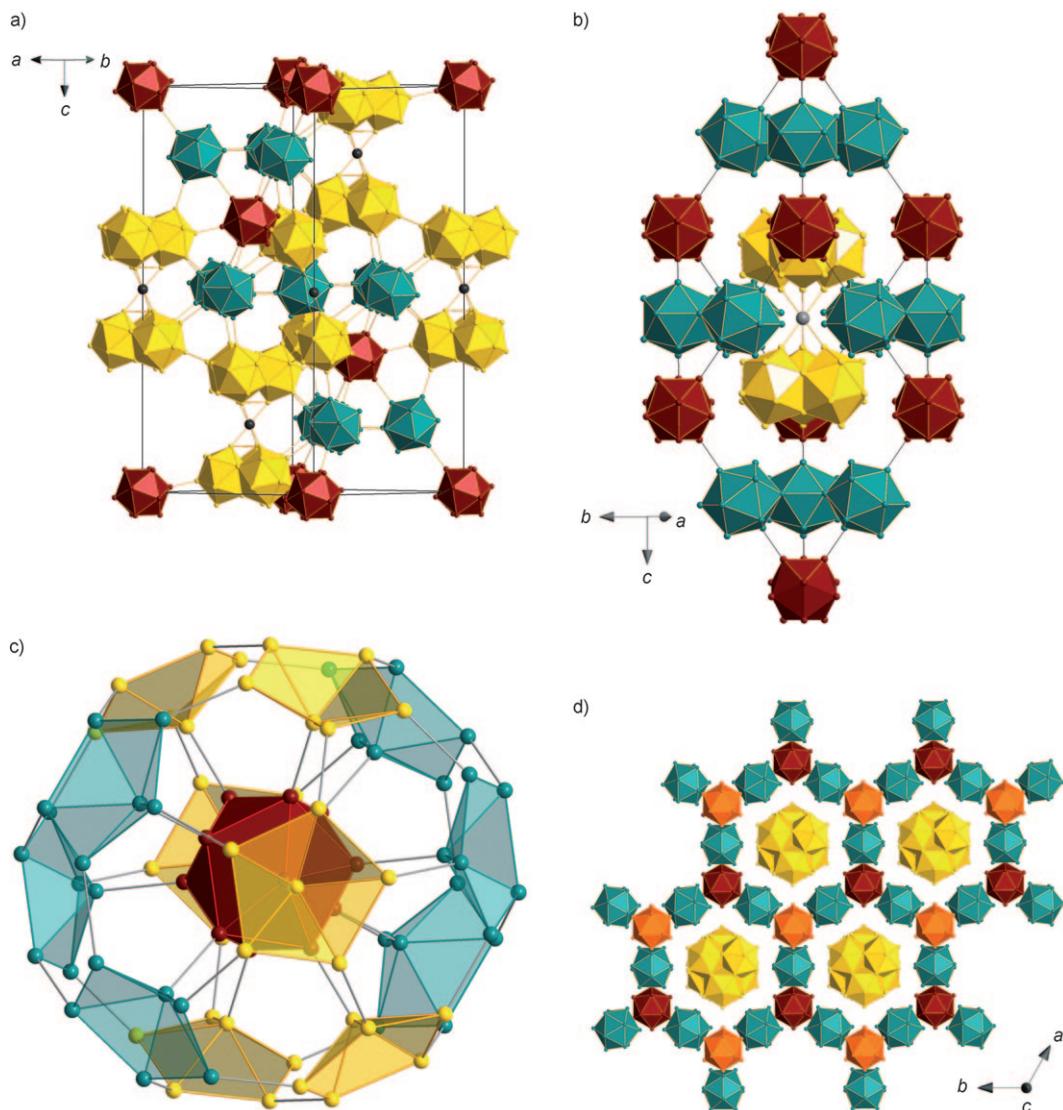


Abbildung 2. Elementarzellen von β -Bor: a) hexagonale Aufstellung, b) rhomboedrische Aufstellung, c) B_{84} -Einheit, d) Kagome-Netz von Ikosaedern.

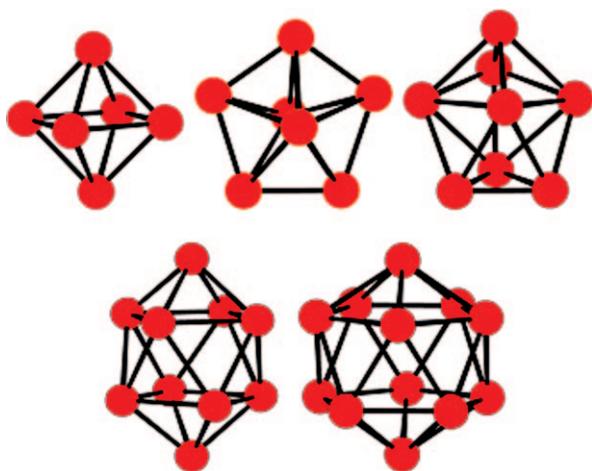


Abbildung 3. Polyeder in borreichen Verbindungen: Oktaeder, pentagonale Bipyramide, Trigondodekaeder, zweifach überdachtes quadratisches Antiprisma, Ikosaeder.

der *Hauptgruppenelemente* mit ausgedehnten Strukturen. Für wohlbekannte Substanzen wie B_2O_3 oder BN sei auf die Lehrbücher verwiesen.^[3,20] Verbindungen wie B_8S_{16} , das als anorganisches Porphin – molekular aufgebaut – beschrieben wurde,^[21] sowie auch Selenoborate der Alkalimetalle werden in den Arbeiten von Krebs et al. ausführlich behandelt (Überblick in Lit. [22]).

Viele der Bor-Teilstrukturen der borreichen Verbindungen leiten sich von den Strukturen der Elementmodifikationen ab, wodurch die oben bereits angedeuteten Probleme der eindeutigen strukturellen Charakterisierung vielfach gespiegelt werden.

Auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften von borreichen Verbindungen können in Anlehnung an die des Elements diskutiert werden, wobei zu konstatieren ist, dass gerade die physikalischen Eigenschaften von Bor und seinen Verbindungen nicht immer zweifelsfrei beschrieben sind. Selbst kleine Mengen an Verunreinigungen (Dotierun-

gen) beeinflussen bekanntlich die elektronische Struktur anorganischer Festkörper und führen zu einer starken Veränderung von Charakteristika wie elektrische Leitfähigkeit und Härte. Die Reindarstellung und Umsetzung von Bor erfordert im Allgemeinen hohe Reaktionstemperaturen, bei denen der Eintrag unerwünschter Reaktionspartner in das unedle Element nicht immer auszuschließen ist. Eine postsynthetische Reinigung von Bor und den hier beschriebenen Verbindungen ist nur in Ausnahmefällen möglich. Aufschluss und Analyse von Bor und Borverbindungen sowie der Nachweis von Spuren darin bergen besondere Herausforderungen, weshalb in vielen Fällen nicht klar ist, wodurch unterschiedliche Ergebnisse und Zahlenangaben in der Literatur verursacht sind. Auch moderne Rechenmethoden, die auf der Dichtefunktionaltheorie basieren, stoßen oft an ihre Grenzen, wenn es darum geht, borreiche Festkörper mit ausgedehnten Strukturen, großen Elementarzellen und teilbesetzten Atompositionen zu beschreiben. Nebeneinander wirken kovalente, ionische und metallische Bindungskräfte. Divergierende Angaben aus Experiment und Theorie führen zu Kontroversen in Bezug auf grundsätzliche Charakteristika: So werden beispielsweise bestimmte Boride mit scheinbar einfacher Zusammensetzung entweder als Isolatoren, Halbleiter, Halbmétalle oder Metalle beschrieben (Beispiele CaB_6 und SrB_6).^[126] Theoretiker halfen mit richtungsweisenden Konzepten, Borchemie verständlicher zu machen: Longuet-Higgins und de Vries Roberts,^[23] Lipscomb (Nobelpreis 1976)^[24] und Hoffmann (Nobelpreis 1981)^[25,26] sind hier besonders zu nennen. Ihnen ist zu verdanken, dass nach Einführung der Mehrzentrenbindungen für Cluster die Bindungssituation von molekular aufgebauten Bor-Verbindungen in den meisten Fällen als verstanden oder zumindest beschreibbar gilt. Das Bild der Mehrzentrenbindung findet sich auch experimentell belegt in aktuellen, experimentellen Bestimmungen der Elektronendichte in *closo*-Clustern.^[27–29] Die Brücke vom Molekül zum Festkörper, also vom Boran zum borreichen Borid, bleibt jedoch eine der großen Herausforderungen unserer Zeit.^[30]

Die Herstellung von Bor und Boriden in Form von Nanomaterialien – Nanoröhren, Nanodrähten, nanopartikulär, nanostrukturiert oder als Nanoschichten – ist eine andere aktuelle Herausforderung. Während beispielsweise Nanoröhren von Kohlenstoff als hochattraktive neue Funktionsmaterialien intensiv untersucht und weiterentwickelt werden, gibt es vergleichsweise wenig verlässliche Daten zu Nanoröhren von reinem Bor oder Boriden. Bornitrid ist isoelektronisch zu Kohlenstoff, weshalb es naheliegt, es auch in Form von Nanoröhren zu synthetisieren und bezüglich seiner Eigenschaften in dieser Form näher zu charakterisieren. Mehrschalige reine Bornitrid-Nanoröhren wurden erstmals 1995 von Chopra et al. erhalten, wozu BN in einen Lichtbogen zwischen einer Wolfram- und einer Kupferelektrode gebracht wurde.^[31] Loiseau et al. publizierten wenig später eine Synthese zwischen Hafniumborid-Elektroden, die sehr reine BN-Nanoröhren mit wenigen Schalen, in einzelnen Fällen sogar einschalige Röhrchen, ergab.^[32] Zu deren detaillierter Analyse mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), durch die auch die optische Bandlücke ermittelt

wurde, erschien in der Folge richtungsweisende Arbeiten.^[33–36] Bornitrid-Nanoröhren wurden auch als Komposit mit Kohlenstoff,^[37] Borcarbid-Nanofasern sogar geordnet mittels chemischen Prozessen aus Vorstufenverbindungen abgeschieden.^[38] Dieser chemische Prozess zu nanostrukturierten Materialien, Nanopartikeln und Nanofasern und -röhren ist sehr vielversprechend; BN (in Form Diatomeenähnlicher Partikel) und B_{13}C_2 wurde so z.B. aus Carbaboranen^[39] und Polyborazylenen^[40] synthetisiert.

Nanopartikel von Metallboriden sind einer Synthese weniger leicht zugänglich als beispielsweise Sulfide, da Boride im Normalfall nicht aus Lösung erhalten und bei niedrigen Temperaturen präzipitiert werden können (Ausnahme in Lit. [41]). Wir diskutieren unten ausgesuchte Arbeiten, in denen Nanobor und Nanoboride beschrieben wurden.^[42–44] Es kann jedoch schon hier betont werden, dass es sich bei den vorliegenden Arbeiten zu Bor-Nanomaterialien mit t-I-Struktur (α -tetragonales Bor, tetragonales Bor I) in mehreren Fällen nachweislich um Borcarbid-Phasen und nicht um reines Bor handelt (aktuelles Beispiel in Lit. [42]). Auch für das spektakuläre B/SiO_x , das 2008 als „Nanohalsband-verstärktes Nanokomposit“ mit einer elektrischen Leitfähigkeit beschrieben wurde, die tausendfach höher als die von makroskopischen Proben kristallinen Bors („bulk“) sein soll, erscheint eine Überprüfung des Kohlenstoff-Gehalts sinnvoll.^[45] Es scheint jedoch gelungen zu sein, über Laserablation ca. 40 nm dicke kristalline Nanoröhren zu erhalten, die laut EELS-Untersuchungen frei von Fremdelementen sind und deren Struktur sich durch Elektronenbeugung der t-I-Modifikation zuordnen ließ.^[46]

Bor wird in Zündern von „Airbags“, aber auch in Halbleitern und elektronischen Bauteilen verwendet. Bor-Fasern dienen der Verstärkung von Kunststoffen und Leichtmetallen (Flugzeugbau, Raumfahrt). Wegen des hohen Neutroneneinfangquerschnitts von ^{10}B dient Bor außerdem als Wandbeschichtung in Kernreaktoren, ein Einsatz in der Medizin (Bor-Neutroneneinfangtherapie) ist aus den gleichen Gründen attraktiv (z.B. in Lit. [47,48]). Kompositmaterialien aus Aluminium und Borcarbid werden intensiv als hochwertige Konstruktionsmaterialien erforscht.^[49] Metallboride – allerdings weniger die der Hauptgruppenelemente als die der Nebengruppen – werden zur Härtung von Werkzeugen und stark belasteten mechanischen Teilen eingesetzt (Turbinschaufeln, Rotorblätter, Sportgeräte), aber auch wegen ihrer mechanischen und chemischen Resistenz bei hoher elektrischer Leitfähigkeit als Elektrodenmaterialien. Ferrobor, eine Legierung von Eisen und Bor, härtet Stähle. Lanthanhexaborid als thermoionischer Emitter mit sehr niedriger Elektronenaustrittsarbeit wird als Elektrode in Transmissionselektronenmikroskopen und vor allem für die Elektronenstrahl-Lithographie verwendet. In jüngerer Zeit sind Nanodrähte aus Metallhexaboriden (z.B. La) für so genannte hochleistungselektronische Anwendungen vorgeschlagen worden.^[50] Wohlbekanntes CaB_6 wurde als „neues halbleitendes Material für die Spinelektronik“ publiziert.^[51] Borcarbid ist ein sehr harter und zugleich leichter Werkstoff für den Einsatz in ballistischen Schutzausrüstungen (kugelsichere Westen).^[52,53] Wegen der hervorragenden Abrasionseigenschaften auch bei hohen Temperaturen wird es ähnlich wie

Aluminumborid auch als Schleifmittel und für Sandstrahldüsen verwendet.^[54–56] Besondere Aufmerksamkeit erlangen Bor-Wasserstoff-Verbindungen zunächst als Raketentreibstoffe, in neuester Zeit sind verschiedene Borverbindungen (z.B. LiBH₄, NaBH₄, NH₃BH₃) als Wasserstoffspeichermaterialien für Brennstoffzellen diskutiert worden.^[57–60] Hier sei im Besonderen auf eine Arbeit hingewiesen, in der die Wasserstoff-Aufnahme von BN-Nanoröhren beschrieben wird,^[61] sowie eine weitere, in der die Verbesserung der Wasserstoffaufnahme in „LiB_{0.33}N_{0.67}H_{2.67}“ durch Zusatz von Edelmetallen, z.B. Pt-Nanoteilchen, erzielt wurde.^[62] Bereits im Test für eine Brennstoffzelle ist ein System der Firma Millenium Cell, das NaBH₄ als Wasserstoffspeicher verwendet.^[63] Die attraktiven Eigenschaften des Supraleiters MgB₂, aus dem man Drähte für Tomographen herstellt, sind oben schon erwähnt worden. Schließlich soll auch darauf hingewiesen werden, dass borreiche Boride als Thermoelektrika in der ressourcenschonenden Energieumwandlung eine besondere Rolle spielen könnten, insbesondere für Hochtemperaturanwendungen.^[64,65] Elementares Bor in seiner β-rhomboedrischen Form ist ein p-Halbleiter und kann durch Dotierung mit Metallen wie Eisen n-halbleitend gemacht werden. Gelänge es, die elektrische Leitfähigkeit borreicher Boride zu steigern, ohne dass die geringe Wärmeleitfähigkeit signifikant steigt, wären solche Systeme möglicherweise für die Entwicklung thermoelektrischer Elemente prädestiniert. Hexagonales Bornitrid BN hingegen ist ein weicher, elektrisch nichtleitender Werkstoff von hoher chemischer Resistenz mit einer sehr hohen Wärmeleitfähigkeit, der vor allem als Tiefelmaterial breite Anwendung findet. Kubisches Bornitrid BN schließlich ist nach Diamant das zweithärteste Material und wird wegen der höheren Oxidationsbeständigkeit für Spezialanwendungen eingesetzt.

Großtechnisch wird Bor (alle Formen) heute durch die Reduktion von Bortrichlorid mit Wasserstoff, die thermische Zersetzung von Diboran und – zumeist – durch die Reduktion von Dibortrioxid mit Magnesium hergestellt; die Weltjahresproduktion beträgt zur Zeit etwa 100 t (Deutschland Fa. H. C. Starck, ca. 30 t).

2. Das Element Bor: vier, fünf oder sechs bekannte Modifikationen?

2.1. Amorphes und α-rhomboedrisches Bor (α-B)

2.1.1. Synthese und Eigenschaften

Amorphes, braunes oder schwarzes Bor wurde bereits 1808 aus Boroxid B₂O₃ bzw. Borsäure B(OH)₃ und Kalium oder durch Elektrolyse erhalten^[11,12] und später auch, wie in der Einleitung beschrieben, aus B₂O₃ und Magnesium synthetisiert. Aus amorphem Bor erhält man durch Kristallisation aus der Platin-Schmelze α-B.^[66] Ein anderer Weg, α-B zu synthetisieren, ist die pyrolytische Zersetzung von Bortrihalogeniden an (Tantal-)Oberflächen.^[67,68] Auch die Reduktion von Bortrihalogeniden mit Wasserstoff bei $T > 1200$ K an W- oder Ta-Drähten oder -Oberflächen führt zu reinen Proben von kristallinem Bor.^[3] Es muss allerdings darauf hingewiesen werden, dass es bislang nur in ganz wenigen Fällen gelungen

ist, Einkristalle von α-B zu erhalten, der Literatur zufolge insgesamt nur in drei Laboratorien, zuletzt 1967!^[69]

α-B ist rot bzw. rotbraun und bei Raumtemperatur elektrisch nicht- bzw. halbleitend. Van Setten et al.^[70] berechneten eine indirekte Bandlücke von 1.54 eV und eine direkte Bandlücke von 1.94 eV, Dipol-erlaubte Übergänge beginnen bei 2.59 eV. Experimentell wurde eine direkte optische Bandlücke von ca. 2 eV durch optische Absorption^[71,72] bzw. von 2.4 eV durch EELS bestimmt.^[73]

α-B gilt als härter als β-B,^[74] die Debye-Temperatur θ_D beträgt 1430 K, und das Kompressionsmodul ist mit 208 GPa (berechnet)^[70] bzw. 213–224 GPa (experimentell)^[75] größer als das von β-B. α-B weist eine Dichte von 2.46 g cm⁻³ auf. Zahlenwerte zu den physikalischen Eigenschaften der Modifikationen von Bor, soweit bekannt, finden sich in Lit. [76].

2.1.2. Strukturen

Die Struktur von amorphem Bor ist nicht bekannt. Das EEL-Spektrum^[73] von amorphem Bor ähnelt in Bezug auf den Nahrkantenbereich dem von β-B, woraus man schließen könnte, dass auch der Aufbau von amorphem Bor eher dem von β-B als dem von α-B entspricht. Allerdings wurde keine theoriegestützte Feinkantenanalyse durchgeführt, sodass zum jetzigen Zeitpunkt weitergehende Aussagen nur auf Basis der EELS-Studien nicht getroffen werden sollten. Rechnungen von Kobayashi et al. zeigen, dass man eine mögliche Struktur von amorphem Bor auf Basis ikosaedrischer Struktureinheiten simulieren kann.^[77]

Der Name von α-rhomboedrischem Bor weist bereits auf das Kristallsystem hin, in dem diese Modifikation kristallisiert, Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166). Auf den Ecken einer primiven rhomboedrischen Elementarzelle ($a = 505.7$ pm, $\alpha = 58.06^\circ$)^[78] befinden sich die Schwerpunkte von B₁₂-Ikosaedern (Abbildung 1 zeigt die Elementarzelle in hexagonaler (a) und rhomboedrischer Aufstellung (b)). In der rhomboedrischen Aufstellung enthält die Elementarzelle also zwölf Boratome, weshalb die Modifikation auch manchmal mit dem Kürzel α-B₁₂ belegt wird. Die Boratome befinden sich auf zwei sechszähligen, kristallographisch unabhängigen Lagen. Die zwischen 170 pm und 179 pm variierenden Abstände zwischen den Boratomen werden im Abschnitt 2.1.3 genauer diskutiert, da sie unterschiedlichen Bindungstypen zugeordnet werden können.

Die Ikosaederanordnung in α-B entspricht dem Motiv der kubisch-dichtensten Kugelpackung mit der Schichtenfolge ABC. Demnach ist jedes Ikosaeder zwölffach von weiteren Ikosaedern umgeben. Der in einer kubisch-dichtensten Packung 60° betragende Rhomboederwinkel ist hier verringert. Die B-B-Bindungen zwischen den Ikosaedern sollten zu einem Rhomboederwinkel von etwa 63° führen, wenn die fünfzählige Drehachse des Ikosaeders erhalten bliebe. Tatsächlich ist der Rhomboederwinkel mit 58° kleiner, was auf den Einfluss der Dreizentrenbindungen zwischen den Ikosaedern zurückgeführt wird. Die Packungsdichte wurde in Lit. [70] mit 41 % angegeben (basierend auf einem Bor-Atomradius von 89 pm). In Lit. [3] und [20] findet man 37 %, Oganov et al. berechnen 34 %.^[4]

2.1.3. Bindungssituation

Nach Wade benötigt ein *closo*-Cluster mit n Ecken $2n+2$ Elektronen zur Stabilisierung des Mehrzentrenbindungssystems. Ein aus zwölf Boratomen bestehendes Ikosaeder hat 36 Valenzelektronen, von denen demnach 26 für intra-ikosaedrische Bindungen (Mehrzentrenbindungssystem des Ikosaeders) und zehn für inter-ikosaedrische Bindungen verwendet werden können. Rein rechnerisch kann man sich vorstellen, dass in einer dem Motiv der kubisch-dichtesten Kugelpackung folgenden Ikosaederanordnung ein jedes Ikosaeder sechs 2e2c-Bindungen (zwei Elektronen-zwei Zentren) zu den Ikosaedern benachbarter Schichten ausbildet und hierfür $6 \times 2/2 = 6$ Elektronen benötigt, sowie sechs geschlossene 2e3c-Bindungen (zwei Elektronen-drei Zentren) zu den Nachbar-Ikosaedern in der Schicht, in der es sich befindet. In letzteren beträgt der B-B-Abstand 203 pm. Diese Mehrzentrenbindungen erfordern $6 \times 2/3 = 4$ Elektronen, sodass mit diesem Bild die Elektronenbilanz nach Wade für α -B erfüllt ist ($36 = 26 + 6 + 4$). 2e2c-Bindungen sollten kürzer sein als Mehrzentrenbindungen. In der Tat kann man in α -B für inter-ikosaedrische Kontakte B-B-Bindungslängen von 171 pm identifizieren, die B-B-Abstände in den Ikosaedern betragen 173 pm, 178 pm und 179 pm.

Will und Kiefer haben 2001 die Elektronendefor-
mationsdichte für α -B basierend auf einer „high order-low
order“- und Multipol-Verfeinerung publiziert.^[69] Die Analy-
sen der dynamischen Deformationsdichtekarten geben ein
Bild der unterschiedlichen intra- und inter-ikosaedrischen
Bindungstypen in α -B. Der Kristall und die experimentellen
Daten dieser Arbeit stammen von Horn sowie Morosin
et al.^[79,80] Gitterparameter und Atompositionen stimmen
hervorragend mit theoretisch ermittelten Werten von van
Setten et al. überein.^[70] In einer modernen Analyse der Bin-
dungssituation gelang es kürzlich Hosoi et al., kristalline
Pulver von α -B, Borcarbid und Borphosphid mit einer Kom-
bination von Rietveld-Verfeinerung von Synchrotron-Daten
und der ME-Methode (ME = maximum entropy) zu unter-
suchen.^[81] Die Ergebnisse zeigen eine gebogene inter-ikosa-
edrische 2e2c-Bindung, wie sie zuvor bereits von Fujimori
et al. ebenfalls auf Basis von experimentellen Elektronen-
dichtebestimmungen mittels Multipol-Verfeinerungen vor-
geschlagen wurde.^[82] Mit diesem Befund diskutieren die Au-
to ren eine interessante Frage: Sind in Bor und borreichen
Verbindungen die Bindungen zwischen den Polyedern stärker
als in den Polyedern, wie es die zumeist kleineren Atomab-
stände suggerieren? Dies gilt als akzeptierte Sichtweise,
weshalb borreiche Substanzen z.B. von Emin et al.^[83] als
„antimolekular“ aufgebaut oder auch als „inverse Moleküle“
bezeichnet wurden. Ist hier die Länge einer Bindung wirklich
ein Maß für die Stärke? Experimentell ermittelte und be-
rechnete Kraftkonstanten widersprechen sich zum Teil.^[84-87]
In den beiden oben zitierten Arbeiten kommen die Autoren
zu dem Schluss, dass die Mehrzentrenbindungen zwischen
den Ikosaedern, die α -B zu einer elektronenpräzisen Ver-
bindung machen, eine Verringerung des Rhomboederwinkels
auf eigentlich geometrisch ungünstige 58° erzwingen und
dadurch die 2e2c-Bindungen zwischen den Ikosaedern ge-
knickt werden und somit kleinere Abstände resultieren, als es

die Stärke der Bindungen erwarten ließe. Aus der Analyse der Elektronendichte leiten die Autoren eine vergleichbare Stärke der intra-ikosaedrischen und der 2e2c-Bindungen zwischen den Ikosaedern ab. Diese sehr interessante Hypothese bedarf allerdings weiterer experimenteller Absicherung, da die Elektronendichtebestimmungen in beiden Fällen an kristallinen Pulvern und nicht an Einkristallen gemacht wurden, und zumindest in einer der Arbeiten Raumtemperatur als MessTemperatur angegeben wird. Bei der Durchführung von Multipol-Verfeinerungen zur Ermittlung von Deformationsdichten hat es sich gezeigt, dass das Arbeiten mit Einkristallen große Vorteile birgt und dass – zumindest bei molekularen Verbindungen – Tieftemperaturdaten unabdingbar für die Aussagekraft der Ergebnisse sind.^[88] Für borreiche, harte Boride mit dreidimensionalen Netzwerken ist der Einfluss der Temperatur im Bereich von 100–500 K geringer.^[89]

2.2. β -rhomboedrisches Bor (β -B)

2.2.1. Synthese und Eigenschaften

Man erhält β -B z.B. aus einer Schmelze von Bor^[90] und kann es auch durch Zonenschmelzen reinigen.^[91] Ob α -B direkt in β -B umgewandelt werden kann, wie in Lit. [67] be-
schrieben und auch theoretisch vorhergesagt,^[74] ist bislang
nicht geklärt. Experimentelle Ergebnisse, basierend auf In-
situ-Heizexperimenten im Elektronenmikroskop (Beu-
gungsuntersuchungen),^[92] werden unterschiedlich gedeutet,^[74,93] da sie auf mehrere metastabile Zwischenphasen schließen lassen.

β -B ist ein Halbleiter mit einer experimentell ermittelten Bandlücke von ca. 1.6 eV,^[94] härter als Korund, grauschwarz; die Angaben zum Schmelzpunkt schwanken zwischen 2450 und 2723 K. Wegen seiner gegenüber α -B etwas geringeren Dichte (2.33 g cm^{-3}), dem niedrigeren Kompressionsmodul (185–210 GPa) und der niedrigeren Debye-Temperatur (1200–1300 K) gilt es als „weicher“ als dieses („verdünn-
ter“).^[74]

2.2.2. Kristallstruktur

Die Kristallstruktur von β -B (Abbildung 2a zeigt die Elementarzelle in hexagonaler Aufstellung) wurde kuriosisch erstmals 1962 von Kolakowski,^[95] in der Folge zeitgleich von Geist et al. und Hoard et al. beschrieben.^[96,97] Wie α -B kris-
tallisiert es in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166), allerdings ist die rhomboedrische Elementarzelle (Abbildung 2b, $a = 1013.9 \text{ pm}$, $\alpha = 65.2^\circ$)^[96] erheblich größer als die von α -B. Zunächst wurden etwa 105 Bor-Atome auf fünfzehn^[96] oder sechzehn^[97] kristallographisch unabhängigen Positionen lo-
kalisiert, wobei sich in Lit. [97] eine in Lit. [96] vollbesetzte Lage ebenso wie die zusätzliche sechzehnte Lage als teilbe-
setzt erwies. Callmer verfeinerte die Struktur von β -B mit 314.7 Atomen pro (hexagonaler) Elementarzelle, ebenfalls auf 16 B-Positionen, davon zwei teilbesetzt.^[98] Slack et al. zeigten elf Jahre später, dass es vier zusätzliche interstitielle, teilbesetzte Positionen gibt.^[99] Sie beschrieben die Struktur in der hexagonalen Aufstellung mit 319–321 Atomen in der

Elementarzelle. Die Besetzungsfaktoren schwankten probenabhängig.

In Abbildung 2b ist zu sehen, dass sich in β -B insgesamt vier Ikosaeder pro rhomboedrische Elementarzelle mit ihren Zentren auf den Ecken und Kantenmittnen der Elementarzelle befinden. Auf der Raumdiagonalen sind zwei B_{28} -Einheiten, die jeweils aus drei kondensierten Ikosaedern bestehen, angeordnet, sowie ein isoliertes Boratom dazwischen, also im Zentrum der (rhomboedrischen) Elementarzelle. Visualisiert man die Struktur mithilfe der unten näher beschriebenen Samson-Polyeder, so befinden sich auf der Raumdiagonale einer rhomboedrischen Elementarzelle, deren Ecken mit B_{84} -Einheiten (Samson-Polyedern, Abbildung 2c) besetzt sind, B_{10} - B - B_{10} -„Ketten“. Damit besteht eine entfernte Ähnlichkeit mit der Struktur von $B_{13}C_2$ (siehe Abschnitt 4.2), in der sich Ikosaeder auf den Ecken und eine CBC-Kette auf der Raumdiagonale befinden. Das einzelne Boratom in der Mitte der Elementarzelle ist trigonal-antiprismatisch (verzerrt oktaedisch) von sechs Boratomen der B_{28} (bzw. B_{10})-Einheiten koordiniert (B-B-Abstände ca. 174.5 pm). Damit ergeben sich $4 \times 12 + 2 \times 28 + 1 = 105$ Boratome pro Elementarzelle. Hinzu kommen die teilbesetzten Lagen. Es soll schon hier darauf hingewiesen werden, dass bei einer wie von Hoard et al. und Callmer et al. beschriebenen 2/3-Besetzung einer der Boratom-Positionen in dieser B_{28} -Einheit eigentlich eine verzerrt tetraedrische statt der trigonal-antiprismatischen Koordination für dieses zentrale, isolierte Boratom resultiert und die B_{28} -Einheit als B_{27} -Einheit beschrieben werden müsste, wie es in Abschnitt 4.3 für bestimmte Metallboride diskutiert werden wird.

Die B_{84} -Einheit bezeichnet man auch als „Superikosaeder“, und nach Matkovich^[100] sind die zwölf Boratome eines zentralen Ikosaeders mit zwölf halben Ikosaedern so verbunden ($B_{12}(B_6)_{12}$), dass ein äußeres, abgestumpftes Ikosaeder entsteht, wie man es vom Fulleren C_{60} kennt. Die Packung der „Superikosaeder“ in β -B folgt dem Motiv der kubisch-dichtesten Kugelpackung. Die B_{10} -Einheiten befinden sich in trigonal-antiprismatischen Lücken dieser Packung. Darüber hinaus gibt es zusätzliche, teilbesetzte interstitielle Boratom-Positionen. Eine solche B_{84} -Einheit kann man als ein wohldefiniertes dreischaliges „Subnanoteilchen“ beschreiben (Durchmesser ca. 0.8 nm): innen ein B_{12} -Ikosaeder, außen eine B_{60} -Hülle, dazwischen ein B_{12} -Ikosaeder mit ungewöhnlich großem Durchmesser (siehe Vortitelbild). Bei den B_{10} -Einheiten handelt es sich um Fragmente: drei kondensierte Ikosaederhälften (addierte man die anderen Hälften dieser Ikosaeder hinzu, erhielte man die oben beschriebene B_{28} - bzw. B_{27} -Einheit; diese anderen Hälften werden hier aber zu den B_{84} -Einheiten gerechnet). Solche Strukturmotive der β -B-Struktur finden sich bei auch bei intermetallischen Zintl-Verbindungen, beispielsweise $K_{49}Tl_{108}$.^[101,102]

Eine dritte Beschreibung der Struktur von β -B bedient sich des Bildes von Kagome-Netzen (6.3.6.3-Netze) von Ikosaedern (Abbildung 2d), die in einer ABC-Stapelung senkrecht zur c -Achse vorliegen.^[103] Zusätzlich gibt es dann in den Lücken des Kagome-Netzes, die durch ein Sechseck und ein Dreieck gebildet werden, B_{28} - bzw. B_{27} -Einheiten aus drei kondensierten Ikosaedern. Zwei B_{28} - bzw. B_{27} -Einheiten werden durch ein B-Atom verknüpft. Außerdem gibt es

weitere Ikosaeder zwischen jeweils zwei Dreiecken des Kagome-Netzes.

2.2.3. Stabilität

Experimentelle Untersuchungen belegen, dass β -B die bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabile Modifikation von Bor ist.^[2] Nur bei vergleichsweise niedrigen Synthesetemperaturen (< 1300 K) erhält man α -B.^[66] Oberhalb 1500 K soll α -B sich in β -B umwandeln; in Abschnitt 2.2.1 wurde bereits kommentiert, dass diese Umwandlung möglicherweise keine direkte Umwandlung ist, sondern über metastabile Zwischenprodukte verläuft.

Van Setten et al. haben in einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet,^[70] dass selbst der Grundzustand von α -B und β -B bislang nicht gesichert sei und seit 30 Jahren versucht werde, die relativen Stabilitäten von α -B und β -B zu bestimmen. In theoretischen Arbeiten von 2005 zeigten Jemmis et al., dass α -B die stabilere Form sein soll, wenn man sie mit β -B vergleicht, welches 105 Atome in der rhomboedrischen Elementarzelle hat.^[104] β -B mit 105 Atomen pro Elementarzelle wäre diesen Rechnungen zufolge metallisch leitend, was experimentellen Beobachtungen widerspricht. Allerdings hat β -B ja nicht nur 105 Atome in der Elementarzelle, sondern zusätzliche Elektronendichte auf Positionen, die mit weiteren Boratomen teilbesetzt wurden. Jemmis et al. rechnen vor, dass β -B mit den experimentell gefundenen 106.66 Boratomen pro rhomboedrische Elementarzelle zu einer elektronenpräzisen Substanz wird, was übereinstimmt mit den experimentellen Resultaten von Werheit et al.,^[94] denen zufolge intrinsische Strukturdefekte Elektronen für ein mit 0.19 eV aufgespaltenes Valenzband liefern. Das Valenzband kann insgesamt 320 Elektronen aufnehmen. Gäbe es nur 105 Atome in der Elementarzelle, so entspräche das 315 Elektronen. Die wiederholt gefundenen zusätzlichen Positionen in β -B sind also notwendig, um die Modifikation mit fünf weiteren Elektronen zu stabilisieren. Auch neuen Berechnungen von Masago et al. zufolge ist α -B die bei niedrigen Temperaturen (0 K) stabile Form, es sollte sich bei 970 K in β -B umwandeln.^[74] Hingegen berechneten van Setten et al. eine niedrigere Grundzustandsenergie für β -B.^[70] Sie verwendeten First-Principles-Methoden (DFT mit Gradienten-Näherung), um verschiedene β -B-Varianten mit interstitiellen Atomen und teilbesetzten Lagen untereinander zu vergleichen. Von ihnen berechnete Eigenschaftsgrößen wie elektronische Bandlücke (1.4 eV mit einer „Lochfalle“ 0.35 eV oberhalb des Valenzbandes), Kompressionsmodul oder Gitterschwingungen stimmten gut mit experimentellen Daten überein. Diese Untersuchungen führen zu der Schlussfolgerung, dass es unerlässlich ist, die Nullpunktsenergien bei der Berechnung der Stabilitäten von Bormodifikationen heranzuziehen, und dass es nur unter Berücksichtigung der Nullpunktsenergien möglich ist, nachzuweisen, dass β -B (in einer leicht verzerrten, triklinen und durch partiell besetzte Lagen und strukturelle Defekte stabilisierten Form, die 106 Boratome pro Elementarzelle enthält) um 3 eV stabiler sein sollte als α -B. Ohne Einführung dieser Nullpunktsenergie und der teilbesetzten Lagen erscheint α -B als die um 1 eV stabilere Modifikation.

Erst kürzlich wurden weitere DFT-Rechnungen publiziert, die für den Grundzustand von β -B bei tiefen Temperaturen eine „symmetriegerbrochene“ Struktur vorhersagen, die eine stabile Anordnung von vollständig besetzten und vollständig freien Positionen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ aufweist.^[105] In einer weiteren aktuellen, theoretischen Arbeit zur Stabilität von β -B bestätigen Ogitsu et al. die stabilisierende Wirkung einer „makroskopischen Menge“ intrinsischer Defekte und das Vorhandensein von zusätzlichen elektronischen Zuständen in der Bandlücke, im Sinne eines „selbst-dotierenden“ Halbleiters.^[106] Diese Defekte werden jedoch weiterhin, wie auch in früheren Arbeiten, als teilbesetzte Lagen diskutiert. Das Element Bor wird als „frustriertes Element“ beschrieben, d.h. als System mit einer makroskopischen Restentropie, ähnlich Eis und Spin-Eis-Verbindungen. Die grundsätzliche Unterbesetzung der B_{13} -Position, die, wie oben beschrieben, zu einer B_{27} -anstelle der üblicherweise diskutierten B_{28} -Einheit führt, wird bestätigt.

2.3. Tetragonales Bor I und II (t-I, t-II)

2.3.1. Synthese und Kontroverse zur Existenz

Die Synthese und Struktur von tetragonalem Bor I (t-I, auch α -tetragonales Bor genannt) wurde 1943, 1951 und dann erneut 1958 beschrieben.^[107–109] Tetragonales Bor I galt damals als die erste Bormodifikation mit bekannter Kristallstruktur. Zwanzig Jahre später publizierten Amberger und Ploog^[110] Versuchsergebnisse, denen zufolge bei der Reduktion von Bortribromid mit Wasserstoff bei 1200–1600 K am Tantal-Draht lediglich α -B und t-II erhalten wurde, nie jedoch t-I. Mit dem Nachweis der reproduzierbaren Synthese der beiden binären Verbindungen $B_{48}B_2C_2$ ($= B_{50}C_2$) und $B_{48}B_2N_2$ durch Pyrolyse von $BBr_3/CH_4/H_2$ auf Tantal bei 1470 K bzw. von $BBr_3/N_2/H_2$ auf Bornitridsubstraten bei 1670 K, die beide mit der Struktur von t-I kristallisieren,^[111] verdichtete sich der Verdacht, dass eine reine Bormodifikation mit dieser Struktur nicht existiert. Seither gilt lediglich die Bormodifikation, die als tetragonales Bor II (t-II, T-190, T-192 oder auch β -tetragonales Bor) bezeichnet wird, als existente, kristalline Normaldruckmodifikation neben α -B und β -B. Auch theoretische Arbeiten zeigen, dass t-I mit einer Zusammensetzung von B_{50} nicht stabil ist.^[23,112] Schwarze Kristalle von t-II (in Transmission rot) wurden durch Reduktion von BBr_3 mit H_2 bei 1470–1520 K auf Tantal- und Rheniumdrähten abgeschieden und weisen eine Dichte von 2.36 g cm^{-3} auf.^[1,110] Außerdem soll t-II durch Einstreuung von fein zerteiltem Bor in ein Argon-Plasma erhalten worden sein.^[113] Allerdings ist auch die Synthese von t-II in Form von Einkristallen und die Strukturbestimmung seit 1978 nicht wieder gelungen, sodass auch bei dieser Modifikation Zweifel an der Existenz anmeldet werden könnten. Theoretischen Untersuchungen folge soll diese Phase jedoch einen Existenzbereich aufweisen: Kürzlich publizierten Hayami und Otani DFT-Studien zu t-I^[93] und t-II,^[114] wonach t-I und t-II durchaus stabiler als α -B und β -B sein können, wenn man bei den Rechnungen die Oberflächenenergie berücksichtigt. Kleine Teilchen mit 216 bis 512 Atomen sollten demnach bevorzugt in der t-II-Struktur kristallisieren.

Interessanterweise finden sich in jüngster Zeit wieder neue experimentelle Hinweise auf t-I: Bor-Nanokegel,^[42] -Nanodrähte^[43] und -Nanogürtel^[44] sollen die Struktur von t-I aufweisen, die Nanodrähte sogar mit unerwarteten Photoemissions- und elektrischen Transporteigenschaften. Der Verdacht liegt allerdings nahe, dass unter den gewählten Synthesebedingungen (z.B. CVD, Ionenbeschuss) ein Fremdatomeinbau auch hier nicht auszuschließen ist, sodass man möglicherweise eher von Borcarbid- oder Borsubnitrid- als von Bor-Nanomaterialien sprechen sollte. Das in Lit. [42] abgebildete EEL-Spektrum eines Nanodrahts, der angeblich aus tetragonalem Bor besteht, zeigt zweifelsfrei den Einbau von Kohlenstoff.

2.3.2. Kristallstrukturen

Die Struktur von t-I (Raumgruppe $P4_2/nm$, Nr. 134) weist ein Ikosaedergerüst auf. Pro Elementarzelle gibt es den Originalarbeiten zufolge 50 Boratome: vier Ikosaeder und zwei verknüpfende isolierte Boratome. Den Revisionen zufolge^[111,115,116] besetzen Fremdatome die beiden isolierten Boratom-Positionen, und die Struktur wurde in mehreren verschiedenen Raumgruppen beschrieben ($P\bar{4}n2$, $P4/mnm$, $P4_2/mnm$ oder $P4nm$). Darüber hinaus wurden teilbesetzte Boratom-Lagen eingeführt, auf denen sich in der Summe zwei weitere Boratome pro Elementarzelle befinden sollen, was in den Summenformeln $(B_{12})_4B_2C_2 = B_{50}C_2$ bzw. $(B_{12})_4B_2N_2 = B_{50}N_2$ resultierte. In der Folge sind diese Phasen auch mit den Formeln $B_{48}C_2 = B_{24}C$ bzw. $B_{48}N_2 = B_{24}N^{[3,20]}$ belegt worden, wofür aber keine überzeugende experimentelle Basis vorliegt. Die Frage nach der tatsächlichen Zusammensetzung und Struktur der ehemals als tetragonale Bormodifikation I bezeichneten Phase kann bis zum heutigen Tag – basierend auf Strukturuntersuchungen – als nicht abschließend geklärt angesehen werden.

Tetragonales Bor II kristallisiert möglicherweise in einer der Raumgruppen $P4_1$ oder $P4_3$ mit vier Formeleinheiten in der Zelle, aber auch andere Raumgruppen wurden vorgeschlagen. Die Struktur wurde 1979 auf Basis von Einkristall-Röntgenstrukturdaten als aufgebaut aus B_{21} -, B_{12} -($2 \times$) und $B_{2.5}$ -Einheiten (Abbildung 4) beschrieben, was 190 Atome in der Elementarzelle ergäbe.^[117,118] Drei der 49 Lagen wurden teilbesetzt, sodass 189.5 Atome pro Elementarzelle dokumentiert sind. Die tatsächliche Zusammensetzung, insbesondere die der B_{21} -Einheiten, ist unsicher, da die in der Publikation mitgeteilten Auslenkungsparameter sich teilweise um den Faktor 5 unterscheiden, sodass weitere Teilbesetzungen denkbar sind. Laut Donahue sollten 192 Atome in der Elementarzelle sein,^[11] weshalb man die Phase auch mit der Bezeichnung T-192 in der Literatur findet. Vlasche et al. verglichen die Boratom-Anordnung von t-II mit der von α -AlB₁₂, einer Verbindung, die in Abschnitt 4.5 diskutiert werden soll.

2.4. Bor unter Hochdruck: „ionisches“ γ -B₂₈

Oganov et al. publizierten kürzlich die Strukturvorhersage für eine weitere Phase, die sie aus β -B unter Druck bei ca. 20 GPa und 2000 K erhielten und mit Röntgenpulverdif-

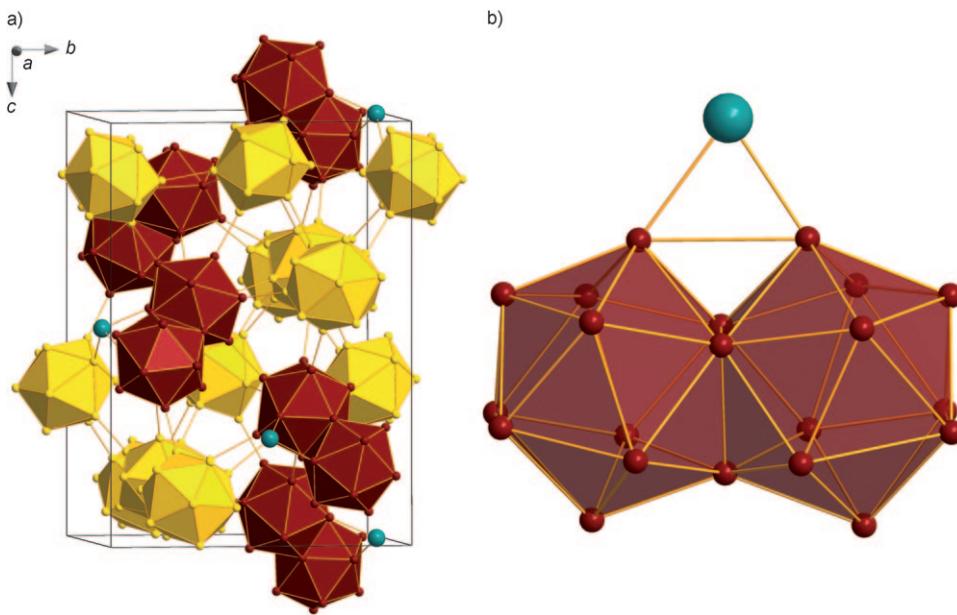


Abbildung 4. t-II-Strukturtyp: a) Elementarzelle, b) B₂₀-Einheit.

fraktometrie und Infrarotspektroskopie charakterisieren konnten.^[4a,b] Sie bezeichnen diese Phase als γ -B₂₈. Diese Phase ist möglicherweise bereits 1965 von Wentorf erhalten worden^[122] und wurde außerdem unabhängig auch von Zarechnaya et al. beschrieben.^[5a,b] Zarechnaya et al. bestätigten inzwischen die Kristallstruktur auf Basis von Einkristalldaten. Die Bandlücke von γ -B₂₈ beträgt bei Normaldruck etwa 1.5 eV und verändert sich bis 200 GPa nur wenig auf etwa 1.25 eV. Die Kristallstruktur ähnelt α -B, wobei sich B₂-Hanteln in Lücken befinden, die aus jeweils sechs Ikosaedern gebildet werden. Sieht man α -B als eine Variante einer ccp-Anordnung von Ikosaedern an und die durch B₂-Hanteln besetzten Lücken als Oktaederlücken, so kann man mit den Autoren vom Motiv des Kochsalz-Strukturtyps sprechen (Abbildung 5). Der B-B-Abstand innerhalb der Hantel beträgt 173 pm und ist somit dem in molekularem B₂Cl₄ ver-

gleichbar. Eine Benennung als Borborid mit $(B_2)^{\delta+}(B_{12})^{\delta-}$ führt zu der Beschreibung als „ionisches Bor“.^[4a] Die berechnete positive Ladung der B₂-Einheit schwankt zwischen +0.2 und +2.2, mit einem von den Autoren bevorzugten Wertebereich von 0.34–0.48 (ausgewählt unter Anwendung der Bader-Theorie). Als Beleg für den Ladungsübertrag wurden die experimentellen und berechneten Infrarotspektren herangezogen, die charakteristische Absorptionszeichen zeigen. Solche Absorptionszeichen können dadurch verursacht werden, dass sich die optischen (ϵ_∞) und statischen (ϵ_0) Dielektrizitätskonstanten in Substanzen mit ionischen Bindungsanteilen unterscheiden, was eine LO-TO-Aufspaltung hervorruft (LO-TO = longitudinale und transversale optische Phononen). Das Verhältnis von ϵ_0 zu ϵ_∞ ist ein Maß für die Ionizität einer Verbindung und wird für γ -B₂₈ zu 1.16 berechnet. Zum Vergleich berechnen die Autoren Werte für α -B (1.01) und Galliumarsenid, wobei der von ihnen ermittelte Wert für GaAs sich jedoch um etwa 5 % von früheren Angaben unterscheidet.^[119] In Lit. [5a] wird der „Ionizität“ dieser Modifikation widersprochen; Oganov et al. publizierten inzwischen ein Addendum, wonach sie die Bindungssituation in γ -B₂₈ als überwiegend kovalent bezeichnen.^[4c]

Es muss auch darauf hingewiesen werden, dass die Diskussion von partiell geladenen Baueinheiten in elementarem Bor nicht ganz neu ist. Auch für β -B wurden beispielsweise von Werheit et al. LO-TO-Aufspaltungen wie oben beschrieben gemessen,^[120] und Jemmis et al. haben bereits 2001 die Bindung in und Stabilisierung von β -B durch Anwendung ihrer *mno*-Regel erklärt. Sie zerlegten die Struktur in Fragmente, nämlich B₅₇-Cluster mit Elektronenüberschuss und B₁₂-Cluster mit Elektronenmangel.^[121] Alternativ kann die Struktur von γ -B auch als tetragonal-innenzentrierte Stabpackung beschrieben werden. Danach bilden die Ikosaeder über die kurzen exohedralen Bindungen (165.9 pm) Ketten parallel zur *a*-Achse aus. Jede Kette ist von vier weiteren Ketten umgeben, wobei die Zentren der Ikosaeder, ähnlich wie in der t-I-Form, um einen halben Ikosaederdurchmesser gegeneinander verschoben sind. Entsprechend dieser Umgebung werden von jedem Ikosaeder acht weitere exohedrale Bindungen ausgebildet, die jedoch deutlich länger sind (182.6 pm). In dieser Stabpackung besetzen die B₂-Einheiten Oktaederlücken. Dabei bildet jedes Boratom in der B₂-Einheit Bindungen zu drei Boratomen der Ikosaeder aus: eine kurze Bindung zur Ecke eines Ikosaeders (166.8 pm) und zwei deutlich längere (192.7 pm) zur Kante eines benachbarten Ikosaeders, der zu einer anderen Kette gehört (in Richtung [010] benachbart). Damit resultieren für jedes

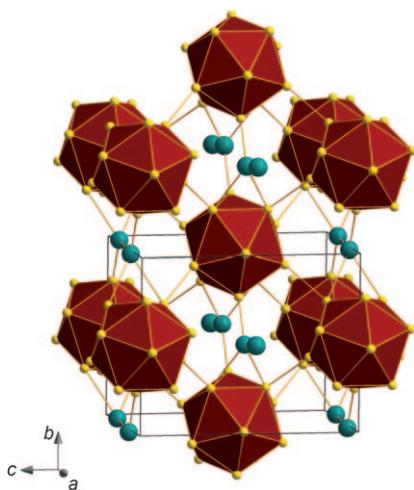


Abbildung 5. Anordnung der Ikosaeder und B₂-Paare in γ -B₂₈.

Ikosaeder sechzehn Bindungen: zwei plus acht in der Stabpackung (Kette) und zwei plus vier zu den B₂-Einheiten. Diese offensichtlich recht effiziente Anordnung der Boratome erklärt auch die hohe Dichte von 2.54 g cm⁻³.

Die Geschichte der Entdeckung dieser Hochdruckmodifikation ist symptomatisch für die Herausforderungen, die das Element Bor an Experimentatoren und Theoretiker stellt. Obwohl schon 1965 beschrieben, konnte das Pulverdiagramm zunächst nicht indiziert werden. Erst mit den modernen Methoden der Strukturvorhersage und -analyse war es möglich, ein Strukturmodell zu entwickeln. Und obwohl die Beschreibungen der Bindungsverhältnisse auf Rechnungen mit aktuellen theoretischen Methoden beruhen, werden die Ergebnisse sehr unterschiedlich interpretiert. Einerseits wird auf eine deutliche Ladungstrennung zwischen B₁₂-Ikosaeder und B₂-Einheit hingewiesen, andererseits der kovalente Charakter der Bindungen hervorgehoben.

3. Chemie borreicher Boride

3.1. Synthese

Borreiche Boride erhält man durch direkte Festkörperreaktion der reinen Elemente bei hohen Temperaturen oder durch eine Metallschmelzen-vermittelte Umsetzung.

Da nach Tammann Festkörperreaktionen erst bei 2/3 bis 4/5 des Schmelzpunktes signifikante Reaktionsgeschwindigkeiten erlangen^[123, 124] und Bor erst bei sehr hohen Temperaturen schmilzt, ist die direkte Umsetzung mit zahlreichen Nachteilen behaftet. So stellt sich das Problem des Tiegelmaterials, da viele der üblicherweise hierfür verwendeten Substanzen bei hohen Temperaturen unerwünschte Nebenreaktionen mit den Ausgangsstoffen eingehen, was zu Nebenprodukten oder zum Einbau von Fremdatomen in das Produkt führen kann. Zum Beispiel reagiert Tantal, das bei der direkten Umsetzung von Natrium und Bor gemäß



verwendet wird, bei Reaktionstemperaturen um 1250 K zu unerwünschten Tantalboriden. Deshalb müssen solche Tiegel in einem separaten Arbeitsschritt vor der Reaktion mit einem Überschuss an Bor (der dann verworfen wird) umgesetzt werden, sodass sich die Innenwand mit einer inerten, dichten Tantalborid-Schicht belegt. Zugleich muss bei hohen Temperaturen in besonderem Maße sichergestellt werden, dass die Umsetzung in kontrollierter Atmosphäre stattfindet. Geringe Anteile an Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Kohlenstoff z. B. aus der Luft werden von Bor, das unedel ist und als hochaktive „Getter-Substanz“ (ähnlich Aluminium beim Sputtern) eingesetzt werden kann, eingebaut. Die Vorbereitung der Umsetzungen der Alkali- und Erdalkalimetalle und Bor wird deshalb in evakuierbaren, ausheizbaren Vollglasapparaturen unter Argon, das zuvor über Phosphorpentoxid, Molekularsieb, Blaugel und Titanschwamm ($T=950 \text{ K}$) geleitet wird, getroffen. Die Umsetzungen finden in zugeschweißten Metallrohren und -tiegeln statt, die entweder in Quarzglasampullen unter Vakuum eingeschmolzen und in

konventionellen Rohröfen erhitzt oder in entsprechende wassergekühlte Quarzglasreaktionsgefäß im Hochfrequenzofen gegeben werden, worin eine Induktionserwärmung durch elektrische Wechselfelder gelingt. Die Metalle werden vor der Reaktion gesiegert, destilliert oder in Ammoniak gelöst und über einen Glasfiltertiegel von möglichen Verunreinigungen abgetrennt. Verunreinigungen im Ausgangsmaterial Bor können ebenfalls die Ursache dafür sein, dass die Produkte nicht phasenrein erhalten werden können.

Der vielleicht wichtigste Nachteil von direkten Umsetzungen zu Boriden ist jedoch, dass bei den notwendigerweise sehr hohen Reaktionstemperaturen diejenigen Verbindungen nicht synthetisiert werden können, die sich bei hohen Temperaturen zersetzen. Umgekehrt kann die Bildung hochtemperaturstabiler Verbindungen kinetisch gehemmt sein, weil ausreichend hohe Synthesetemperaturen nicht erreicht werden. Schließlich ist auch die Bildung von Einkristallen durch Festkörperreaktionen erschwert.

Von den Boriden der Hauptgruppenelemente sind vor allem solche Verbindungen durch direkte Umsetzung der Elemente bei hohen Temperaturen synthetisiert worden, bei denen es sich um sauerstoff- und wasserempfindliche bzw. säure- oder basenlabile Produkte handelt, die also nach der Synthese nicht weiter aufgearbeitet werden können. So wurden Lithium-, Natrium- und Kaliumcarbaboride, -boridcarbide und -boride in verschweißten, vorbehandelten Metallampullen (Tantal, Niob, Molybdän), die sich in evakuerten Quarzglasampullen befanden, synthetisiert.^[125] Solche Alkalimetallverbindingen kann man durch Waschen mit flüssigem Ammoniak von im Überschuss eingesetztem Metall befreien. Entfernt man das Alkalimetall durch Destillation, so kann es zu einer Deintercalation oder sogar zur Zersetzung der Verbindung kommen, beispielsweise wandelt sich Na₃B₂₀ in das natriumärmere Na₂B₂₉ um.^[126] Für LiB₁₀ zeigte sich, dass der Lithium-Gehalt und die Boratom-Anordnung von den Reaktionsbedingungen abhängen.^[127]

Für die Synthese von Boriden in Metallschmelzen (Hilfsmetallbad-Technik^[128]) haben sich Aluminium, Kupfer, Gallium, Zinn und Mischungen von Metallen (Cu/Mg, Al/Mg, Li/Sn, Li/Ga) als besonders geeignet erwiesen,^[129–131] aber auch Metalle wie Palladium sind in Einzelfällen verwendet worden.^[132] Die Reaktionstemperaturen können niedriger gewählt werden als bei der direkten Umsetzung, sodass gegebenenfalls ein anderer Bereich des Phasendiagramms zugänglich wird. Die Homogenität der Produkte ist zumeist besser, da es sich um eine Reaktion „in Lösung“ oder zumindest eine Lösungsmittel-vermittelte Umsetzung handelt. Man kann Boride sogar in geschmolzenem Aluminium umkristallisieren, wie es für die Hexaboride verschiedentlich publiziert worden ist.^[133–135] Wenn auch die Löslichkeit von Bor in den genannten Metallen nur sehr gering ist, dient das Metall zumindest als Flussmittel („Flux“) oder Mineralisator.

Der Nachteil der Umsetzung in geschmolzenen Metallen ist natürlich, dass auch diese an der Reaktion teilnehmen und inkorporiert werden können, und dass sie nach der Reaktion durch Auflösen in Säuren oder Basen vom Reaktionsprodukt getrennt werden müssen. Dennoch hat sich diese Syntheseroute außerordentlich bewährt: Ausgewählte Beispiele für einphasige, hochreine, einkristalline Borverbindungen, die so

in jüngerer Zeit erhalten wurden, sind $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{C}_2$, MgB_{12} , $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Si}_2$, $\text{MgB}_{12}\text{Si}_2$ oder auch $\text{MgB}_{12}\text{C}_2$.^[136–140]

In Einzelfällen ist über chemische Transportreaktionen und CVD-Verfahren (chemical vapor deposition; chemische Dampfabscheidung) zur Synthese von Borverbindungen berichtet worden.^[141] Diese Syntheseverfahren haben sich jedoch für borreiche Verbindungen bislang nicht so bewährt, dass es sinnvoll wäre, sie hier im Detail zu diskutieren. Auch die reduktive Umsetzung von Oxiden zu Boriden hat sich nicht bewährt, um phasenreine Produkte zu erhalten.

3.2. Charakterisierung und Analytik

Der Aufschluss borreicher Boride ist, da diese nahezu unlöslich sind, problematisch. Die Probenbereitung unter Zersetzung, die mit stark oxidierenden Säuren durchgeführt wird, kann zur spontanen Entzündung der Produkte, aber auch Bildung flüchtiger Borverbindungen führen. Analytische Untersuchungen mit optischer Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) erfordern deshalb spezielle Techniken, damit eine gute Wiederfindungsrate und reproduzierbare Ergebnisse erreicht werden können. Am Beispiel der Erdalkalimetallhexaboride ist gezeigt worden, dass die Bestimmung der Zusammensetzung borreicher Boride mit sehr guter Genauigkeit möglich ist.^[142] Energiedispersiv- und wellenlängendiffusiv Röntgenspektroskopie (EDS, WDS) sind ebenfalls eingesetzt worden,^[136–140,143] um die Bestandteile von Boriden zu quantifizieren. Sorgfältige Probenhandhabung und -vorbereitung sowie die Verwendung geeigneter, wohldefinierter Standards ist essenziell. Die Herstellung von Proben mit ebenen, geschliffenen Oberflächen ist wegen der großen Härte von Boriden ein nicht zu unterschätzendes Problem. Die Referenzsubstanzen, die zum Vergleich herangezogen werden, müssen selbst synthetisiert werden, da käufliche Boride nahezu niemals die erforderliche Zusammensetzung und Reinheit aufweisen. Das gilt auch für Standards, die für die Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS, XANES) verwendet werden, um Boride näher zu charakterisieren. Für Borverbindungen der Hauptgruppenelemente ist diese Methode bislang nur in Ausnahmefällen eingesetzt worden (z.B. für CaB_6 ^[144]), aber es gibt erste Untersuchungen an Eisen- und Nickelboriden.^[145] Als eine der wertvollsten Methoden zur Charakterisierung und Analyse von borhaltigen Substanzen hat sich die EELS erwiesen. Während diese Methode schon in der Vergangenheit zur Untersuchung von Boraten und, in Ausnahmefällen, auch zur Analyse von elementarem Bor, Borcarbid und Boroxiden eingesetzt wurde,^[146,147] haben in jüngerer Zeit die Arbeiten von Hofmann et al. das große, ausbaufähige Potential nicht nur zur Identifizierung und Reinheitskontrolle von Bor und Boriden deutlich gemacht, sondern über die Analyse der Feinkantenstruktur (ELNES = energy loss near edge structure) und die theoretische Berechnung^[148,149] von Spektren auf DFT-Niveau auch Wege zur Strukturbestimmung aufgezeigt.^[150–152] Abbildung 6 verdeutlicht, wie signifikant die experimentell ermittelte ELNES von B_K -Ionisationskanten in hochaufgelösten EEL-Spektren von Bor und Boriden variiert. Erste Beispiele z.B. an CaB_2C_2 und BeB_2C_2 belegen, dass

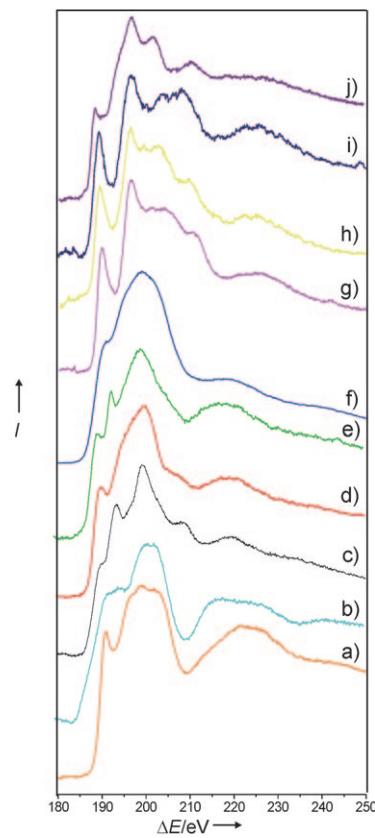


Abbildung 6. Feinkantenstrukturen in EEL-Spektren: B_K -Ionisationskante unterschiedlicher Boride: a) TaB_2 , b) UB_{12} , c) CaB_6 , d) KB_5C , e) Na_3B_{20} , f) Na_2B_{29} , g) BeB_2C_2 , h) LiBC , i) MgB_2C_2 , j) CaB_2C_2 .

die Nachteile der Beugungsmethoden bei Leichtelementverbindungen durch diese komplementäre spektroskopische Methode aufgewogen werden können.^[151,152] Beugungsmethoden, insbesondere die Röntgenstrukturanalyse, haben den Nachteil, dass zum einen Verunreinigungen und Nebenprodukte in kleinen Mengen nicht nachgewiesen werden können und dass zum anderen die Elektronendichte der Bor-Atome vor allem auf teilbesetzten Lagen oder in Gegenwart schwerer Elemente nicht so signifikant ist, dass eine Lokalisierung der Atome immer zweifelsfrei möglich wäre. Darüber hinaus, es wurde oben schon erwähnt, ist die Einkristallzucht von Boriden nicht immer möglich, sodass der begrenzte Informationsgehalt eines Pulverdiffraktogramms ausreichen muss, um die Kristallstruktur zu bestimmen und zu verfeinern. Pulverdaten können genaue Strukturaussagen ermöglichen, die Verfeinerung der anisotropen Anteile der Auslenkungsparameter und der Besetzungsfaktoren teilbesetzter Lagen ist jedoch im Allgemeinen nicht möglich, weshalb die gewonnenen Ergebnisse nicht überinterpretiert werden sollten.

Gut geeignet sind Neutronenbeugungsdaten, da für Neutronenstrahlung die Streukraft der Boratome größer ist als für Röntgenstrahlung. Mit einer Streulänge von $0.60 \times 10^{-12} \text{ cm}$ tragen die Atome des ^{11}B mehr zum Beugungsbild bei als z.B. Natriumatom (Streulänge $0.363 \times 10^{-12} \text{ cm}$). Allerdings werden Neutronenbeugungsuntersuchungen dadurch erschwert, dass die Synthesen mit isotopenreinem Bor

durchgeführt werden müssen, da ^{10}B einen sehr hohen Absorptionskoeffizienten aufweist und Bor durch Neutronen aktiviert werden kann. Auch die Elektronenbeugung ist verwendet worden, um strittige Aussagen bezüglich der Symmetrie von Boriden zu untermauern oder zu widerlegen. In Einzelfällen hat diese Methode sehr überzeugende Hinweise geliefert.

Am Elektronenmikroskop können wie oben beschrieben EELS, EDS und Beugung betrieben werden, aber natürlich gehören die Aufnahmen im Abbildungsmodus eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops zu den besonders bestechenden experimentellen Ergebnissen. Wenn Abbildungen auf Basis von Strukturmodellen simuliert werden können und dann für eine Defokus-Serie von Aufnahmen bei unterschiedlicher Apertur mit den beobachteten Bildern übereinstimmen (Abbildung 7), ist das ein signifikanter Hinweis für die Richtigkeit eines Strukturmodells.^[153] Fehler in der Bestimmung von Symmetrie und Zusammensetzung werden unmittelbar offenbar.

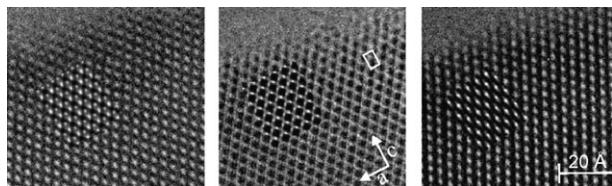


Abbildung 7. Hochauflöste TEM-Aufnahmen von Na_2B_{29} bei verschiedenen Defokuswerten ($\epsilon = -650, -800, -1020 \text{ \AA}$). Projektion entlang [010]; die Kontrastsimulationen sind eingefügt, die Elementarzelle wird durch die weißen Linien angedeutet. Die Kristalldicke entlang [010] ist 6.23 nm .^[153]

Schließlich ist in Einzelfällen auch die Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Untersuchung von Boriden eingesetzt worden. Am Beispiel der Strukturbestimmung von Na_2B_{29} konnte mittels ^{23}Na -Tripelquanten-MAS-NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass die Natriumatome sich auf zwei kristallographisch unabhängigen Lagen befinden (Abbildung 8), was im Widerspruch zu einem zuvor publizierten Strukturmodell stand.^[153] Auch die Bor-Kerne können für

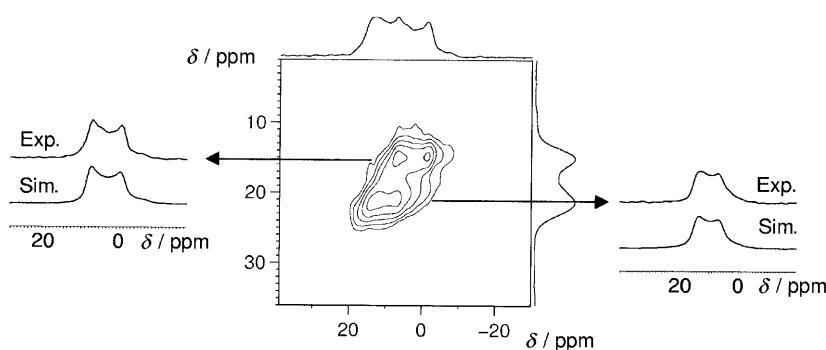


Abbildung 8. Zweidimensionales Festkörper-NMR-Spektrum von Na_2B_{29} (aus Lit. [153]).

NMR-Untersuchungen herangezogen werden, die Spektren sind allerdings wegen der Breite der Signale und der komplexen Überlagerung der vielen Signale in einem borreichen Festkörper nur bedingt auszuwerten. Dennoch bieten gerade Festkörper-NMR-Untersuchungen besondere Möglichkeiten, einerseits die Besonderheiten von borreichen Boriden zu verstehen, andererseits die beobachteten Spektren (chemische Verschiebung, Kopplungsmuster) mit den Ergebnissen von Rechnungen zu vergleichen. Ein aktuelles Beispiel sind die Arbeiten von Vast et al. zu Borcarbid.^[154]

3.3. Eigenschaften und Anwendungen

Borreiche Boride sind klassische Refraktärmaterialien: leicht, sehr hart und thermisch außerordentlich stabil.^[54–56] Wie unten noch an Beispielen erläutert werden wird, kennt man borreiche Verbindungen mit elektrisch isolierenden, halbleitenden, halbmetallischen, metallischen und sogar supraleitenden Eigenschaften, und sogar Ionenleitfähigkeit ist für Boride nachgewiesen worden. Gute elektrische Leitfähigkeit kombiniert mit schlechter Wärmeleitfähigkeit bei Boriden mit komplexen kovalenten Boratom-Strukturen kann zu guten thermoelektrischen Eigenschaften führen, die wegen der ausgesprochenen thermischen Stabilität vieler Borverbindungen insbesondere im Hochtemperaturbereich attraktiv sein sollten.^[155]

Interessante physikalische Eigenschaften von Borverbindungen sind Schmelzpunkt, Härte, elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit und Seebeck-Koeffizienten. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass alle diese Werte in Abhängigkeit von der Literaturquelle stark schwanken, was mit den bereits beschriebenen Schwierigkeiten bei der Synthese von Bor und Boriden zusammenhängt, aber auch mit der Schwierigkeit, nichtschmelzbare Pulver aus sehr harten Partikeln so zu verdichten, dass eine sinnvolle Kontaktierung und Messung von Transporteigenschaften möglich wird. Werheit et al. haben den nachteiligen Einfluss einer Borsuboxid-Schicht auf die thermoelektrischen Eigenschaften nachgewiesen.^[156] Kürzlich wurde von Mori et al. gezeigt, dass die thermolelektrischen Eigenschaften borreicher Boride stark von der Porosität der Sinterkörper abhängen.^[157a] Ähnliche Effekte wurden auch für klassische Thermoelektrika beobachtet (z.B. Antimonide der Übergangsmetalle).^[157b]

Die strukturelle Komplexität der borreichen Boride bedingt eine Vielzahl von Dotierungs- und Substitutionsmöglichkeiten, über die die elektrischen Eigenschaften beeinflussbar sind. Für Boride von Seltenen Erdmetallen konnte gezeigt werden, dass sowohl p- als auch n-halbleitende Phasen zugänglich sind (Übersicht in Lit. [158]).

Der hohe Einfangquerschnitt von ^{10}B für thermische Neutronen ist bereits angesprochen worden. Zusätzlich zu dem etablierten Einsatzgebiet als Neutronenabsorber z. B. in der Reaktortechnik (^{10}B -angereicherter Beton) zeigt es sich, dass ^{10}B -angereichertes

Borcarbid in Neutronendetektoren verwendet werden kann.^[83] Beim Zerfall in ⁷Li und ⁴He erhitzt sich das Material in der Nähe des absorbierenden Zentrums auf der Vorderseite des Detektors. Wegen des hohen Seebeck-Koeffizienten des Borcarbids resultiert aus der Temperaturdifferenz eine Spannung, die eine sehr empfindliche Detektion des Neutroneneinfalls ermöglicht.

4. Strukturmotive: Vom Element zur Verbindung

4.1. Wiederkehrende Beobachtungen

In zahlreichen Fällen beobachtet man für borreiche Verbindungen Strukturen, die man von der Diskussion der Elementmodifikationen bzw. mutmaßlichen Elementmodifikationen kennt.

Metalle, aber auch Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Sauerstoff, Schwefel und Selen werden in α -B und β -B eingebaut. Es resultieren viele Metallboride mit β -B-Struktur, vor allem in der Chemie der Nebengruppenelemente, sowie borreiche Subcarbide, -oxide etc. mit α -B-Struktur. Aber auch Verbindungen mit t-I- und t-II-Struktur sind wohlbekannt. Darüber hinaus gibt es borreiche Verbindungen, die zwar keinen direkten kristallographischen Bezug zu den Strukturen der (mutmaßlichen) Elementmodifikationen haben, jedoch ähnliche strukturelle Einheiten (z.B. Ikosaeder) enthalten. Außerdem findet man weitere verknüpfte Polyeder – wiederum wohlbekannt, in diesem Fall aus der Molekülchemie von Bor (Wasserstoff- und Halogenverbindungen) – und schließlich die Auflösung der Dreidimensionalität der Boratom-Anordnung: Schichten kondensierter Ringe. Borverbindungen mit Boratom-Ketten und isolierten Boratomen sind im engeren Sinne nicht zur Gruppe der borreichen Boride zu rechnen, sollen im Folgenden aber in Einzelfällen diskutiert werden, um das hier entworfene Bild der Strukturchemie von Borverbindungen der Hauptgruppenelemente abzurunden.

4.2. Borverbindungen mit Bezug zur α -B-Struktur: $B_{13}C_2$, α - SiB_3 , $B_{13}N_2$, B_6P , B_6As , B_6O , $B_{12}S$, $B_{13}Se$, ternäre Verbindungen

Bor reagiert bei hohen Temperaturen mit Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Sauerstoff, Schwefel oder Selen zu Borsubcarbid, -silicid, -nitrid, -phosphid, -arsenid, -oxid, -sulfid oder -selenid mit einer von α -B abgeleiteten Struktur. Eine Übersicht der bislang charakterisierten Vertreter gibt Tabelle 2.

Alle diese Verbindungen kristallisieren in der Raumgruppe $R\bar{3}m$ (Nr. 166). Die B_{12} -Ikosaeder befinden sich wie in α -B auf den Ecken eines Rhomboeders (zwei 18h-Lagen bei hexagonaler Aufstellung), man kann von einer Stapelung der Schichten ABC senkrecht zur Raumdiagonalen sprechen. Die Nicht-Boratome befinden sich auf der Raumdiagonalen des Rhomboeders und verknüpfen jeweils drei Ikosaeder einer Schicht (6c-Lage). Im Zentrum der rhomboedrischen Elementarzelle, also zwischen den beiden Nicht-Boratomen in der pseudo-oktaedrischen Lücke zwischen sechs Ikosaedern, gibt es eine 3b-Lage, die durch ein weiteres Boratom besetzt sein kann. Die 2e3c-Bindungen in α -B werden also durch 2e2c-Bindungen zu den Nicht-Boratomen ersetzt, was sich in einer signifikanten Verkürzung des c/a -Verhältnisses äußert.

Borcarbid ist der mit Abstand wichtigste und am meisten untersuchte Vertreter dieser Strukturfamilie. Man kennt es schon seit 1864, und es wird großtechnisch in Tonnenmaßstab synthetisiert. Hierzu werden z.B. bei der Firma ESK Ceramics ganze Baumstämme als Stocherstangen (und Kohlenstoffquelle) in einen meterlangen Lichtbogen geschoben, in den zugleich große Mengen Bor gebracht werden.^[176]

Wohlbekannt ist die Tatsache, dass Borcarbide variable Zusammensetzungen mit Kohlenstoffgehalten von 10% bis 20% aufweisen können. Unsicherheiten bei der genauen Einstellung bzw. Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes röhren einerseits von der Direktsynthese aus den Elementen bei hohen Temperaturen, andererseits aus der chemischen Stabilität der Verbindungen und der beteiligten Elemente. Untersuchungen zum Stabilitätsbereich zeigen, dass ein

Tabelle 2: Übersicht über die von α -B abgeleiteten Boride.

	a [pm]	c [pm]	c/a	Baueinheiten	Pulver/ Einkristall	Lit.
α -B	490.75(9)	1255.9(3)	2.559	B_{12}	EK	[69, 159]
$B_{13}C_2$	561.7(1)	1209.9(4)	2.154	B_{12} , CBC	EK	[160]
„ B_4C “	560.33(8)	1207.5(2)	2.155	$B_{11}C$, CBC	EK	[161]
$B_{10.2}Si_{3.8}$	630.8(1)	1272.9(3)	2.018	$B_{10.2}Si_{1.8}$, Si_2	EK	[162]
$B_{12}N_2$	545.7(7)	1224(2)	2.234	B_{12} , N_2	P	[163]
$B_{13}N_2$	544.55(2)	1226.49(9)	2.252	B_{12} , NBN	P	[164]
$B_{12}P_2$	597.71(7)	1185.4(2)	1.983	B_{12} , P_2	EK	[165]
$B_{12}P_2$	600.0(4)	1185.7(8)	1.976	B_{12} , P_2	EK	[166]
$B_{12}P_{2-x}B_x$	596.78(4)	1180.79(7)	1.981	B_{12} , $P_{1.36}B_{0.64}$	EK	[167]
$B_{12}As_{2-x}$	613.88(4)	1197.07(7)	1.950	B_{12} , $As_{1.76}B_{0.24}$ oder $As_{1.8}$	EK	[168]
$B_{12}As_2$	614.9(2)	1191.4(3)	1.938	B_{12} , As_2	EK	[169]
$B_{12}O_{2-x}$	538.24(4)	1232.2(1)	2.289	B_{12} , O	P	[170]
$B_{12}O_2$	539.02(1)	1221.25(2)	2.284	B_{12} , O	P	[171]
$B_{12}S$	580	1190	2.05	B_{12} , BS	P	[172]
$B_{12}Se_{2-x}B_x$	590.41(4)	1194.7(1)	2.023	B_{12} , $Se_{2-x}B_x$ ($x = 1.06$)	P	[173]
$Al_{2x}B_{13-x}C_2$	565.61(8)	1244.2(2)	2.200	B_{12} , CBC/2 Al	EK	[143, 174]
$Li_{0.25}B_{13}C_2$	561.5(2)	1225.6(5)	2.183	B_{12} , CBC	EK	[165, 175]

Schmelzpunktsmaximum von 2450 °C bei einem Kohlenstoffgehalt von ca. 18.5 % vorliegt.^[177]

Bei hohen Reaktionstemperaturen und schnellen Abkühlraten ist mit einer Zunahme an Defekten (Fehlstellen, Mischbesetzungen) und der Besetzung von Zwischengitterplätzen zu rechnen. Der Synthese definierter Proben kommt bei der Analyse der physikalischen Eigenschaften von Borcarbiden eine besondere Bedeutung zu. Untersuchungen zur Verteilung der C-Atome in den so erhaltenen Pulverproben und Einkristallen liefern zum Teil widersprüchliche Ergebnisse, insbesondere dann, wenn aus Messungen der Leitfähigkeit oder aus spektroskopischen Daten auf strukturelle Details geschlossen wird.

Das grundsätzliche Bauprinzip der Kristallstruktur von Borcarbid wurde bereits von Matkovich erkannt.^[172] In der Idealbeschreibung befindet sich eine CBC-Kette senkrecht zur Stapelrichtung der Schichten zwischen zwei Dreiecken aus Ikosaedern benachbarter Schichten.

In Anlehnung an die Einkristallzucht von α -B lassen sich Einkristalle des Borcarbids auch aus Metallschmelzen züchten. Mit Kupfer werden kohlenstoffreiche Einkristalle erhalten, denen die Zusammensetzung „ $B_{12}C_3$ “ zugeschrieben wird. Diese Untersuchungen weisen darauf hin,^[161] dass die Ikosaeder durch geordnete CBC-Einheiten verknüpft werden und in den Ikosaedern die polare Position zu 1/6 mit C besetzt ist. Insgesamt resultiert die Zusammensetzung ($B_{11}C$)(CBC), die formal als elektronenpräzise betrachtet werden kann. Neben C-B-C-Ketten liegen jedoch lagefehlgeordnet auch C-B-B-Ketten vor. Für die kohlenstofffreien Phasen wurde die Dominanz von $B_{11}C$ -Ikosaedern mit C in der polaren Position und CBC-Gruppen auch auf der Basis von NMR-Untersuchungen und theoretischen Studien bestätigt.^[154]

Gut belegt ist die borreiche Phase mit der Zusammensetzung $B_{13}C_2$ (d.h. B_{12} CBC). Borreiche Einkristalle wurden durch Pyrolyse von Bi_3 und Cl_4 bei 1000 °C an einem Tadraht erhalten. Die konventionelle Verfeinerung belegt die Beschreibung mit B_{12} -Ikosaedern, die über geordnete CBC-Einheiten verknüpft sind.^[160] Dies wurde von Kirsch et al. durch die Multipol-Verfeinerung auf der Basis von Hochwinkeldaten bestätigt.^[178] Die Multipol-Verfeinerung liefert außerdem Hinweise auf die effektive Ladung der Atome. Demnach sind die Boratome des Ikosaeders nahezu neutral, während das Boratom der CBC-Einheit deutlich positiv geladen ist (+0.5) und die C-Atome leicht negativ (-0.25) sind.

Entsprechend der ausgeprägten Phasenbreite und der eher geringen Unterschiede zwischen Bor und Kohlenstoff im Beugungsdiagramm sind die beiden skizzierten Kristallstrukturen als Momentaufnahmen mit idealisierter Ausordnung zu sehen. Dabei ist es sicher kein Zufall, dass diese Strukturmodelle aus Daten an Einkristallen erhalten wurden, die bei relativ niedrigen Temperaturen (Metallschmelze bzw. Gasphasenabscheidung) gezüchtet wurden. Erhebliche Unsicherheiten und Widersprüche bestehen für die über Hochtemperatursynthesen erhaltenen Phasen. Dies betrifft neben der Frage, inwieweit die Positionen in den Ikosaedern durch Kohlenstoffatome anstelle von Boratomen besetzt sein können, insbesondere die Konstitution der dreiatomigen Einheiten zwischen den Ikosaedern. Eine umfassende Untersuchung zur Struktur von $B_{13}C_2$ stammt von Kwai und

Morosin,^[179,180] die für verschiedene Proben mit unterschiedlichem Kohlenstoffgehalt Neutronenbeugungsuntersuchungen gemacht haben. Sie finden, dass kristalline Pulver, die bei hohen Temperaturen erhalten werden, bis zu 25 % Leerstellen auf der zentralen B/C-Position in der Mitte der Kette aufweisen. Werheit et al. haben die Phononenspektren für α -B und davon abgeleitete Verbindungen infrarot- und Raman-spektroskopisch aufgenommen. Hierzu untersuchten sie Proben, die über Festkörperreaktionen bei hohen Temperaturen erhalten wurden. Sie beschreiben, dass die Ionizität der Bindungen ausreicht, um die Absorption durch Einphononenprozesse zu ermöglichen, und analysieren die Gitterschwingungen im Detail.^[181–184] Vor allem aber liefert ihre Analyse der Spektren quantitative Ergebnisse zum Anteil der verschiedenen Struktureinheiten in Borcarbid, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. So enthält eine Probe der Zusammensetzung $B_{4.3}C$ 100 % $B_{11}C$ vs. 0 % B_{12} neben 81 % CBC vs. 19 % CBB und 0 % $B\Box B$, $B_{13}C_2$ hingegen 58 % $B_{11}C$ vs. 42 % B_{12} neben 62 % CBC vs. 19 % CBB und 19 % $B\Box B$.^[185]

Umstritten ist auch das Modell des Ladungstransports in Borcarbiden. Emin formuliert eine Theorie, wonach Bipolaronen, d.h. Paare von „Singulett-Löchern“, die aus dem Elektronenmangel in Valenzbändern resultieren, für den Ladungstransport zuständig sind und die beobachtete geringe Spindichte (durch Messung der magnetischen Suszeptibilität bzw. ESR-Spektroskopie) verständlich machen.^[83] Werheit widerspricht dieser Theorie, da sie auf der nicht-existenten idealisierten Kristallstruktur ohne Fehlstellen fuße.^[185] Vielmehr könnten die experimentellen Beobachtungen, z.B. die durch optische Spektroskopie ermittelte Bandstruktur und die elektrische Leitfähigkeit bei hohen Temperaturen gut erklärt werden basierend auf der Annahme, dass eine hohe Dichte an strukturellen, intrinsischen Fehlstellen den Elektronenmangel im Valenzband kompensiert, indem abgespaltene Valenzzustände in der Bandlücke generiert werden. Eine ähnliche Interpretation geben auch Hoffmann et al.^[186]

Hinweise auf ternäre Verbindungen der Hauptgruppenelemente, die sich von Borcarbid ableiten, gibt es auch. So wurde 1970 ein aluminiumhaltiges Borcarbid beschrieben^[187] und ein Strukturmodell vorgeschlagen, in dem Aluminiumatome teilweise die CBC-Einheiten ersetzen. In einer neueren Untersuchung an Einkristallen konnte jedoch gezeigt werden,^[143,174] dass die Aluminiumatome auf der 18h-Position nur Boratome ersetzen. Die C-Atome werden etwas in z -Richtung verschoben, sodass das kovalente Bindungsgerüst erhalten bleibt.

Kürzlich konnte auch der Einbau von Lithium in Borcarbid nachgewiesen werden.^[165,175] Im nahezu farblosen $Li_{0.25}B_{13}C_2$ besetzen Lithiumatome partiell eine 6h-Lage ober- und unterhalb der CBC-Einheit. Der Nachweis des Lithium-Einbaus erfolgte durch EELS.

Siliciumboriden kommt wegen ihrer interessanten Materialeigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Sie weisen bis über 1270 K Stabilität in Luft auf, zeigen eine sehr geringe Wärmeausdehnung und hohe chemische Stabilität, z.B. gegen HF/HNO₃. Es handelt sich um binäre Randphasen der wichtigen Systeme Si/B/C/N und Si/B/N, in denen zahlreiche amorphe Hochleistungskeramiken synthetisiert wurden

(Beispiele in Lit. [206,207]). Siliciumatome können in Boratom-Ikosaeder eingebaut werden, wie für $\text{SiB}_{2.6}$ oder auch $\text{SiB}_{\approx 6}^{[208]}$ bzw. ternäre Boridsilicide (z. B. $\text{YB}_{41}\text{Si}_{1.2}$)^[209] gezeigt wurde. Im binären System B/Si ist eine dem α -B analoge Phase bereits seit über 100 Jahren bekannt,^[203] jedoch schwanken die Angaben zur Zusammensetzung beträchtlich ($\text{SiB}_{2.5}$ bis SiB_4). Die extrem hohe chemische und thermische Stabilität der Siliciumboride erschwert die analytische Charakterisierung.^[204] Schon lange gilt jedoch als umstritten,^[205] dass einerseits die Struktur von α -B mit einer Si_2 -Gruppe zugrunde liegt, andererseits der hohe Silicium-Anteil und die relativ großen Gitterparameter auf den partiellen Einbau von Siliciumatomen in die polare Position der Iko-saeders zurückzuführen sind.

Im Falle des borreichen Oxids kommt man bei Anordnung von zwei O-Atomen zwischen jeweils drei Ikosaedern (die Sauerstoffatome befinden sich auf der Raumdiagonalen der rhomboedrischen Elementarzelle) zu der Zusammensetzung B_6O (= B_{12}O_2). Der OO-Abstand ist mit 306–308 pm angegeben worden, der kleinste Abstand zwischen dem Sauerstoffatom und den drei Ikosaedern beträgt 143 pm. Olofsson und Lundstrom zufolge ist die 6c-Lage mit Sauerstoff unterbesetzt, sie finden einen OO-Abstand von 300.4 pm und kleinste OB-Abstände von 147.6 pm.^[170] Auch diese Substanz und ihre Struktur (bestimmt durch Röntgen-pulverbeugung) sind lange bekannt. Die Synthese gelingt z. B. durch Festkörperreaktion von Bor und B_2O_3 , aber auch mit Metalloxiden wie ZnO . B_6O wurde neu untersucht und 1998 in *Nature* beschrieben, nachdem unter Druck (1470–2070 K, 2–10 GPa) orangerote, sehr harte Kristalle von sehr schönem ikosaedrischem Habitus und besonderer Größe (20 µm) erhalten worden waren.^[188] Die Mikrohärte von B_6O wird mit 38 GPa angegeben und die Bandlücke von B_6O soll 2 eV betragen.^[189–191] Elektronen- und Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigten ältere Untersuchungen, und die raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Kristalle zeigen die einspringenden Ecken eines ikosaedrisch verzwilligten Kristalls, der aus zwanzig Zwillingsindividuen bestehen soll. EELS-Untersuchungen zufolge muss die Zusammensetzung mit B_6O_x ($0.86 < x < 0.96$) angegeben werden.^[163,192] Es besteht ein besonderes Interesse an B_6O , da es das härteste borreiche Borid ist. Die große Härte von B_6O passt zu der Erwartung, dass kurze kovalente Bindungen eine große Härte begünstigen.^[193,194]

Es sollte auch darauf hingewiesen werden, dass B_6O vermutlich eine der am häufigsten übersehenen Verunreinigungen in Bor und Boriden ist. Wegen der hohen Sauerstoff-affinität von Bor bildet es sich leicht; wegen seiner Struktur wird es leicht mit elementarem Bor oder borreichen Verbindungen verwechselt; wegen der Schwierigkeit, Sauerstoff analytisch nachzuweisen bzw. auszuschließen, wird es leicht übersehen; und wegen seiner hohen chemischen, mechanischen und thermischen Resistenz ist es – einmal entstanden – aus den Produkten nicht mehr zu entfernen. Es muss davon ausgegangen werden, dass die Anwesenheit von B_6O zahlreiche der publizierten Werte, mit denen die physikalischen Eigenschaften von bekannten Verbindungen quantifiziert wurden, verfälscht hat. Der ungünstige Einfluss von B_6O

Schichten auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Bor wurde oben schon diskutiert.

In einer der oben bereits zitierten Arbeiten zu B_6O wurde auch über die EELS-Charakterisierung von B_{13}N_2 berichtet.^[192] Kurakevych und Solozhenko stellen in Abrede, dass die in dieser Arbeit beschriebene Phase das besagte Subnitrid ist,^[195] da die Ionisationskante im EEL-Spektrum in der Tat anders aussieht als die von Borcarbid oder Borsuboxid. Die Autoren publizieren ihrerseits eine neue Strukturverfeinerung von B_{13}N_2 .^[164,196] Sie erhielten kristalline Pulver bei hohem Druck (5 GPa, 2400 K) und ermittelten die Struktur in Gegenwart von fünf^[195] bzw. drei^[164] anderen Phasen mittels Rietveld-Verfeinerung. Eine Anpassung eines Diffraktogramms unter Berücksichtigung der Reflexe mehrerer verschiedener Phasen, von denen zumindest zwei noch nicht abschließend bezüglich ihrer Identität und Struktur geklärt sind, ist natürlich nicht unproblematisch. Die Struktur zeigt N-B-N-Ketten (N auf 6c-Lage, B auf 3b-Lage, vollbesetzt) mit einem N-B-Abstand von 154 pm, was mit Abständen in kubischem BN (156.6 pm, gegenüber 144.6 pm in hexagonalem BN) vergleichbar ist. Der kleinste Abstand zwischen den Stickstoffatomen und den drei benachbarten Ikosaedern beträgt 152 pm, was sinnvoll erscheint verglichen mit 147.6 pm für O–B in B_6O und 160 pm für C–B in B_{13}C_2 . Einzig der zu kurze intra-ikosaedrische Abstand in B_{13}N_2 von 151.4 pm zwischen zwei Boratomen erscheint nicht sinnvoll und legt nahe, die Synthese phasenreiner Proben anzustreben, um das Ergebnis abzusichern. An dieser Stelle soll auf einen möglichen Vergleich mit Nitridoboraten wie beispielsweise $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)_2$ und $\text{Ca}_3(\text{BN}_2)\text{N}$ ^[197,198] hingewiesen werden, ohne dass diese hier im Detail diskutiert werden.

Für B_{12}P_2 werden sowohl farblose als auch – häufiger – schwarze bzw. schwarz-blaue Proben beschrieben. Die Kristallstruktur weist immer B_{12} -Ikosaeder und verknüpfende P_2 -Einheiten auf (Abbildung 9). Da der P-P-Abstand von ca. 223 pm einer Einfachbindung entspricht, sind eine elektro-

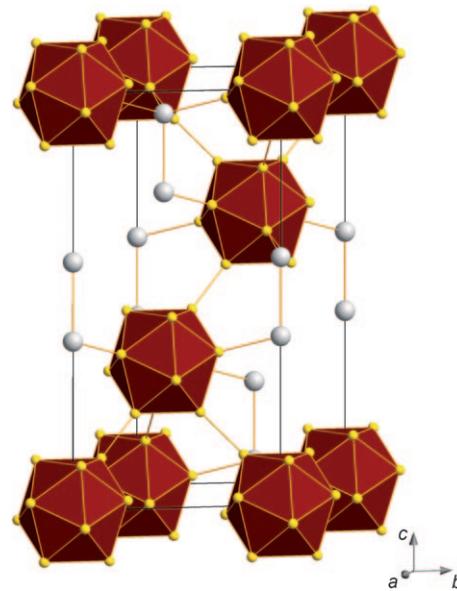


Abbildung 9. Elementarzelle von B_{12}P_2 .

nenpräzise Formulierung und ein großer Bandabstand naheliegend, sodass farblose, transparente Kristalle plausibel wären. Sie entstehen bei Umsetzungen der Elemente in Nickel-Schmelzen.^[165,199] Die Charakterisierung ergibt für die Phosphoratom-Lage Vollbesetzung und einen optischen Bandabstand von 400 nm (3.1 eV) (Bandstrukturrechnungen: direkter Halbleiter, $\Delta E = 2.9$ eV).^[200]

Schwarze Proben wurden auf verschiedenen Wegen erhalten: durch thermische Zersetzung von BBr_3 und PBr_3 unter H_2 -Atmosphäre,^[167] durch Umsetzung der Elemente in einer Aluminium-Schmelze, als Nebenprodukt in Nickel-Schmelzen und bei der Synthese von $LiB_{12}PC$.^[165]

Auch für $B_{12}As_2$ bzw. $B_{12}As_{2-x}$ wurden farblose und schwarze Proben beschrieben. Für die aus Palladium-Schmelzen erhaltenen Einkristalle wurde unabhängig von der Farbe keine signifikanten Unterschiede beobachtet.^[166,169] Gleichermaßen wird auch von einer farblosen Probe berichtet, die durch thermische Zersetzung erhalten wurde.^[169] Dagegen finden Amberger und Rauh für ihre aus der Gasphase durch H_2 -Reduktion von $AsCl_3$ und BCl_3 erhaltenen Einkristalle ein Arsen-Defizit von 10% bzw. 88% Arsen-Anteil bei Mischbesetzung mit Bor.

Über eine schwefelhaltige Phase wird in der Literatur einmal berichtet. Matkovich^[172] beschreibt die Verbindung entsprechend dem Ergebnis der chemischen Analyse als $B_{12}S$. Auf der Basis von Pulver-Filmmethoden wird auf eine Isotypie zu $B_{12}P_2$ geschlossen. Über die Natur der zweiatomigen Einheit wird keine Aussage gemacht. Gitterkonstanten und c/a -Verhältnis legen jedoch eine Ähnlichkeit zur analogen Se-Verbindung nahe.

Auch zu einem Se-haltigen borreichen Borid gibt es nur eine Arbeit in der Literatur.^[173] Durch Umsetzung der Elemente wurde eine Probe mit 8% Se erhalten (ICP-AES) und durch Röntgenpulveruntersuchungen charakterisiert. Für die anschließende Strukturbestimmung über eine Rietveld-Verfeinerung wurde für die zweiatomige Einheit eine Mischbesetzung erhalten (53(1)% B-Gehalt). Für B und Se resultierten etwas unterschiedliche Positionen, was in Übereinstimmung mit den zu erwartenden Abständen ist.

Für eine hypothetische Intercalationsverbindung von α -B und Li (Li_xB_{12} mit $1 < x < 3$) ist auf Basis theoretischer Arbeiten konstatiert worden, dass sie stabil und experimentell zugänglich sein sollte, und dass sie möglicherweise Supraleitfähigkeit zeigen könnte.^[210,211] Experimentelle Versuche führten jedoch bislang nicht zum Nachweis der Existenz einer solchen Phase.^[212]

4.3. Borverbindungen mit β -B-Struktur: $LiB_{\approx 10}$, $MgB_{17.9}$, AlB_{31} , SiB_{36} , GeB_{90}

Es gibt zahlreiche Beispiele für den Einbau von Metallatomen in β -B, wobei die β -B-Struktur weitgehend erhalten bleibt. Ursache hierfür ist das Elektronendefizit von β -B, das in reinem Bor durch interstitielle Boratome auf nur teilbesetzten Lagen zwischen den verknüpften Polyedern kompensiert werden muss. Im Falle der borreichen Boride kann es jedoch durch Elektronen des Metalls ausgeglichen werden. Die Metallionen befinden sich dann in Lücken des Ikosaeder-

Boratomgerüstes. Es sind Strukturen mit fünfzehn bis sechzehn Boratom-Positionen beschrieben worden. Mögliche Metallatom-Positionen wurden von Andersson und Lundstrom mit A1, A2, A3, D, E, F1, F2 und G benannt.^[213] Es wird weiterhin berichtet, dass die A1- und E-Positionen nicht zugleich besetzt werden können. In den meisten Fällen handelt es sich bei diesen Phasen, soweit bisher entdeckt und beschrieben, um Übergangsmetallboride (Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Sc, V, Zn). Aber auch Hauptgruppenelemente reagieren zu Borverbindungen mit β -B-Struktur: für Lithium, Magnesium, Aluminium, Silicium und Germanium sind entsprechende Phasen beschrieben worden. Da die Strukturbestimmungen solcher Verbindungen häufig dadurch erschwert sind, dass zum einen keine Einkristalle vorhanden sind und zum anderen die Zuordnung von Elektronendichte einer nur teilbesetzten Lage zu einem bestimmten Metallatom (insbesondere wenn es sich um ein leichtes Element handelt) mehrdeutig sein kann, ist es nicht immer einfach, diesen Verbindungen glaubhafte Summenformeln zuzuweisen. Darüber hinaus weisen die borreichen Boride mit β -B-Struktur Phasenbreiten auf, da unterschiedliche Gehalte an Metallatomen realisiert werden können. Man kann erwarten, dass die interstitiellen Boatome in der Struktur von β -B durch Metallatome in variablen, „durchstimmbaren“ Anteilen substituierbar sind, so lange dadurch das Elektronendefizit des Polyedergerüstes ausgeglichen wird. Schließlich sind auch die Ergebnisse theoretischer Berechnungen von Phasen mit β -B-Struktur nicht immer so aussagekräftig, wie es wünschenswert wäre, da die Behandlung teilbesetzter Lagen in großen Elementarzellen schwierig ist.

Neuen Arbeiten zufolge kann borreiches Lithiumborid mit β -B-Struktur als $LiB_{\approx 10}$ oder $Li_{30}B_{309}$ bezeichnet werden.^[127] Diese Formel basiert auf Strukturuntersuchungen, die an hochreinen kristallinen Pulvern und durch Metall-Flux erhaltenen Einkristallen durchgeführt wurden. Die gemäß dokumentiertem Pulverdiffraktogramm und Analysergebnissen gleiche Phase wurde früher als LiB_{13} bezeichnet.^[214] Für $LiB_{\approx 10}$ wurden wie bei Magnesiumborid mit β -B-Struktur,^[215] $MgB_{17.4}$, fünfzehn Boratom-Positionen gefunden, vier Metallatom-Positionen (A1, E, D, F2) wurden mit Lithiumatomen (teil)besetzt. Zwei Boratom-Positionen sind ebenfalls nur teilbesetzt (66% bzw. 90%). Die Teilbesetzung der so bezeichneten B11-Position findet sich für mehrere in der Literatur beschriebene Verbindungen. Es scheint deshalb bestätigt, dass die in Abschnitt 2.2.2 diskutierte B_{28} -Einheit der Elementenstruktur als B_{27} -Einheit zu bezeichnen ist. Daraus resultiert auch, dass B1 nicht von sechs, sondern nur von vier Atomen, die sich auf der B11-Position befinden, verzerrt tetraedrisch koordiniert wird.

In $MgB_{17.9}$ findet sich das gleiche Strukturmotiv, und es sind ebenfalls vier interstitielle Positionen mit Magnesiumatomen (teil)besetzt. Es gibt zwei weitere aktuelle Arbeiten zu Magnesiumboriden mit β -B-Struktur: Brütt et al. beschrieben die Rietveld-Verfeinerung der Struktur von MgB_{20} auf Basis von Synchrotrondaten,^[216] und Giunchi et al. leiteten kürzlich ebenfalls aus Untersuchungen an kristallinen Pulvern die Struktur einer als Mg_2B_{25} bezeichneten Verbindung ab.^[217] Die berechneten Dichten der drei Verbindungen und die Volumina der Elementarzellen liegen sehr nahe bei-

einander ($\text{MgB}_{17.4}$, MgB_{20} , Mg_2B_{25} : 2.45 g cm^{-3} und 2523.48 \AA^3 , 2.42 g cm^{-3} und 2523.48 \AA^3 , 2.49 g cm^{-3} und 2554.17 \AA^3), sodass man vermuten kann, dass es sich in allen drei Fällen um die gleiche Verbindung handelt, wobei die Zusammensetzungen in Abhängigkeit von den Synthesebedingungen leicht variieren können. Die Struktur wurde jeweils mit fünfzehn Boratom-Positionen und vier bzw. drei Magnesiumatom-Positionen beschrieben. Nur bei $\text{MgB}_{17.4}$ wurde die Zusammensetzung und Struktur an Einkristallen untersucht und durch WDS abgesichert. Es kann deshalb mit dem jetzigen Kenntnisstand davon ausgegangen werden, dass Mg-dotiertes β -B durch die Summenformel $\text{MgB}_{17.4}$ am genauesten beschrieben wird. In einer aktuellen Untersuchung berichteten Hyodo et al. über den weiteren Einbau von Mg bis zur Zusammensetzung MgB_{12} .^[218] Dabei wurde Mg über die Gasphase bei 1073 K eingebracht. Die Charakterisierung erfolgte durch Rietveld-Verfeinerung von Pulverdaten.

Higashi et al. beschrieben schon 1989 Aluminium-dotiertes β -B, dem sie die Formel AlB_{31} zuwiesen.^[219] Die Besetzung der Boratom-Positionen entspricht der in $\text{LiB}_{\approx 10}$ und $\text{MgB}_{17.9}$, die Aluminiumatome wurden auf den Positionen A1, B, C, D lokalisiert.

Eine Verbindung, die als SiB_{36} mit β -B-Struktur beschrieben wurde,^[220] bedarf einer weiteren Untersuchung, da noch nicht klar ist, inwieweit Siliciumatome auch Boratome in den Ikosaedern ersetzen. Außerdem wurde kürzlich durch EDS gezeigt,^[221] dass diese Phase etwas Kohlenstoff auf einer interstitiellen Position einbauen kann und die Zusammensetzung als $\text{SiB}_{30}\text{C}_{0.25}$ zu formulieren ist.

Auch der Einbau von geringen Mengen Germanium ist dokumentiert. Auf der Basis von Einkristalluntersuchungen geben Lundstrom und Tergenius die Zusammensetzung GeB_{90} an.^[222] Dabei ist Ge hauptsächlich auf der A1-Lage lokalisiert.

4.4. Borverbindungen mit t-I-Struktur: B_{50}C_2 , B_{50}N_2 , $\text{Be}_{3.2}\text{B}_{48}\text{B}_2$, $\text{Mg}_2\text{B}_{24}\text{C}$, $\text{Al}_{2.7}\text{B}_{48}\text{C}_2$

Verbindungen mit t-I-Struktur sollten im tetragonalen Kristallsystem kristallisieren (als mögliche Raumgruppen sind $P\bar{4}n2$, $P4/mnm$, $P4_2/mnm$ oder $P4nm$ genannt worden) und Gitterparameter von etwa 890 pm und 505 pm aufweisen bzw. Strukturen zeigen, die sich von diesem Typ ableiten lassen (eine Übersicht gibt Tabelle 3). Die tetragonale Elementarzelle enthält vier Ikosaeder, deren Zentren auf den

Ecken und den Flächenmitteln der Elementarzelle liegen (in $P4_2/mnm$ entspricht dies zwei achtzähligen Lagen und zwei sechzehnzähligen Lagen), und zwei tetraedrisch koordinierte isolierte Atome (in $P4_2/mnm$ entspricht dies einer zweizähligen Lage für die isolierten Boratome), gemäß einer Beschreibung B_{48}X_2 . Die Strukturen von B_{50}C_2 und B_{50}N_2 wurden oben bereits diskutiert, woraus hervorging, dass zwei zusätzliche Boratome in den Elementarzellen dieser Verbindungen vermutet werden, gemäß einer Beschreibung $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{X}_2$. Eine detaillierte Betrachtung der geometrischen Verhältnisse in der Ikosaederpackung zeigt, dass nur für zwei der vier zusätzlichen Atome eine tetraedrische Koordination durch die Boratome der Ikosaeder vorliegt, die mit den für B-B-Bindungen zu erwartenden Längen übereinstimmt (ca. 170 pm). Für die beiden anderen Positionen ergeben sich Abstände von ca. 215 pm, was diese Lagen als für Metallatome prädestiniert erscheinen lässt.

Bislang wurden Metallboride der Zusammensetzung MB_{12} und MB_{25} in diese Strukturfamilie eingeordnet. $\text{BeB}_{12} = \text{Be}_4\text{B}_{48}$ ^[223] erwies sich bei Revision an aus Kupfer-Schmelze gezogenen Einkristallen jedoch als $\text{Be}_{3.2}\text{B}_{48}\text{B}_2$ mit Berylliumatomen auf anderen Positionen, als zuvor beschrieben. Diese Verbindung ist vermutlich auch identisch mit einer Phase, die als $\text{BeB}_9 = \text{Be}_{5.3}\text{B}_{48}$ beschrieben wurde.^[224] Interessanterweise wurde in der Originalarbeit zu „ BeB_{12} “ ein Experiment zur Herstellung von reinem t-I-Bor gemacht,^[223] welches dringend der Wiederholung bedürfte, da es hochinteressante Schlüsse bezüglich der Stabilität der umstrittenen Bormodifikation t-I zulassen würde: Berylliumborid wurde im geschlossenen System mit Bortrichlorid umgesetzt, und man erhielt Berylliumchlorid und eine t-I-Phase mit gegenüber der Ausgangssubstanz veränderten Gitterparametern, vielleicht also tatsächlich tetragonales Bor?

Verbindungen der Übergangsmetalle, die früher als MB_{25} beschrieben wurden ($M = \text{Ti}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{V}$),^[225–229, 231, 236–239] stehen heute zumindest im Verdacht, ternär gemäß einer Formel MB_{24}C zu sein. Ein Variante hierzu ist $\text{Mg}_2\text{B}_{24}\text{C}$, das mit der t-I-Struktur kristallisiert und keine teilbesetzten Lagen aufweist (Abbildung 10).^[233] In der Tat gibt es auch ternäre Phasen, die Kohlenstoff enthalten und als gefüllte Varianten von t-I diskutiert werden können. $\text{Al}_{2.7}\text{B}_{48}\text{C}_2$ wurde in Form von hellgelben bis rotbraunen Einkristalle erhalten und kristallisiert orthorhombisch mit der Ikosaederanordnung wie für t-I beschrieben, jedoch mit zusätzlichen, partiell besetzten Metallatom-Positionen.^[143, 234, 235] Diese befinden sich in Tetraeder- und Oktaederlücken des Ikosaeder-Gerüstes. Der Aluminium-Gehalt entspricht dem für eine elektronenpräzise Verbindung benötigten Wert. Es handelt sich bei dieser Phase um diejenige, die früher auch als β - AlB_{12} bezeichnet wurde.

In den bereits oben diskutierten neuen Arbeiten zu Bor-subnitriden, die bei hohen Drücken erhalten wurden,^[164, 195] wird auch eine neue Verfeinerung der Struktur eines borreichen Bornitrids mit t-I-Struktur, bezeichnet als „ B_{50}N_2 “ vorgestellt (Raumgruppe $P\bar{4}n2$, Nr. 118, $a = 879.79 \text{ pm}$, $c = 503.7 \text{ pm}$). Bislang fehlen jedoch genauere Angaben zu dieser Phase. Berechnungen zufolge soll eine B_{50}N_2 -Phase in Raumgruppe $P\bar{4}2m$ stabil gegenüber dem Zerfall in BN und α -B sein.^[236] Kürzlich wurde von der elektrochemischen Synthese von Nanostäben bestehend aus B_{50}N_2 berichtet.^[237]

Tabelle 3: Übersicht zu Verbindungen mit t-I-Strukturen.

	Raumgruppe	$a [\text{pm}]$, $c [\text{pm}]$	Lit.
„t-I-Bor“	$P4_2/nnm$	875, 506	[108, 109]
B_{25}C	$P\bar{4}2m$	875.3, 509.3	[110, 116]
B_{25}N	$P\bar{4}2m$	863.4, 512.8	[110, 116]
BeB_{12}	$P4_2/nnm$	885.6, 511.6	[224]
AlBeB_{24}	$P4_2/nnm$	882, 508	[225]
$\text{B}_{25}\text{AlCu}_{0.8}$	$P\bar{4}n2$	900.2, 506.9	[230]
$\text{B}_{48}\text{Al}_3\text{Si}$	„tetragonal“	891, 505	[232]
$\text{B}_{48}\text{Al}_{2.7}\text{C}_2$	orthorhombisch verzerrt (Überstruktur)		[143]

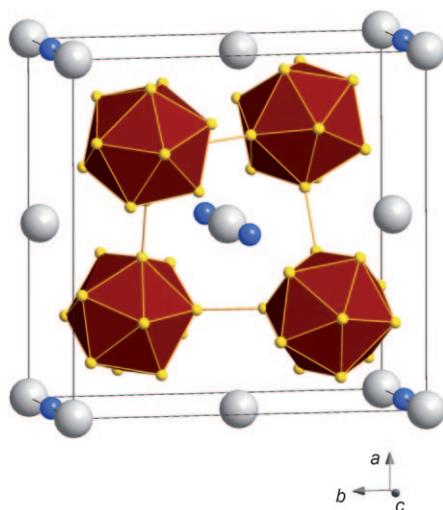


Abbildung 10. Elementarzelle von Mg₂B₂₄C.

4.5. Borverbindungen mit t-II-Struktur: α -AlB₁₂, γ -AlB₁₂, MgB₁₂, Mg₅B₄₄

α -AlB₁₂ wurde bereits 1961 erstmals beschrieben. Die auch heute noch akzeptierten Strukturbeschreibungen stammen aus dem Jahr 1977 von Higashi et al.^[238] bzw. Kasper et al.,^[239] beide Arbeitsgruppen erhielten Einkristalle aus der Aluminiumschmelze. Die experimentell ermittelte Dichte dieser Kristalle betrug 2.54 g cm⁻³^[238] bzw. 2.65 g cm⁻³,^[239] was für leichte Abweichungen in der Zusammensetzung spricht. α -AlB₁₂ zersetzt sich bei etwa 2273 K zu AlB₃₁ und Aluminium. Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe P4₁2₁2 oder P4₃2₁2 (Nr. 92 bzw. 96, $a = 1015.8$ pm, $c = 1427.0$ pm).^[238] Kürzlich legte Higashi eine Neubetrachtung von α -AlB₁₂ vor.^[240] Die Struktur α -AlB₁₂ wurde ursprünglich bestehend aus verzwilligten, unvollständigen ikosaedrischen B₁₉-Polyedern sowie aus Ikosaedern und isolierten Atomen beschrieben. Besser benennt man die B₁₉-Polyeder jedoch als B₂₀-Einheiten, die aus zwei kondensierten Ikosaedern mit jeweils einer fehlenden Ecke sowie einer gemeinsamen Fläche und einem überbrückenden Boratom bestehen. Die Summe der Besetzungs faktoren ergibt einen Al-Gehalt von 13.6 Al-Atomen pro Elementarzelle, was recht genau dem entsprechend der *mno*-Regeln von Jemmis zu erwartenden Elektronenbedarf von 40 Elektronen entspricht.

Die als γ -AlB₁₂ bezeichnete Verbindung kristallisiert im orthorhomischen Kristallsystem, Raumgruppe P2₁2₁2₁ (Nr. 16, $a = 1657.3$ pm, $b = 1751.0$ pm, $c = 1014.4$ pm),^[240] und konnte bislang nicht als einphasiges Präparat erhalten werden. Mit α -AlB₁₂ verwachsene Kristalle von γ -AlB₁₂ wandeln sich beim Zerkleinern in α -AlB₁₂ um, sodass kein Pulverdiffraktogramm dieser Phase erhalten werden konnte. Die Struktur wird mit 88 kristallographisch unabhängigen, vollbesetzten 4a-Positionen für Boratome sowie elf teilbesetzten 4a-Lagen für Aluminiumatome beschrieben, was in einer Zusammensetzung Al_{6.3}B₈₈ oder AlB_{≈14} resultiert. Es gibt Boratom-Ikosaeder und zwei verschiedene B₂₀-Einheiten, die als Doppelikosaeder mit gemeinsamer Fläche, zwei

fehlenden Ecken (entweder beide in einer der Ikosaederhälften fehlend oder jeweils eines pro Ikosaederhälfte fehlend) und einer zusätzlichen Boratom-Brücke zwischen den Ikosaedern beschrieben werden können.

Blauschwarze Kristalle der Verbindung MgB₁₂ wurden kürzlich aus einer Mg/Cu-Schmelze bei 1823 K erhalten.^[136] Auch wenn die Abmessungen der Elementarzelle dieser Verbindung nahezu identisch mit denen von „ γ -AlB₁₂“ sind (MgB₁₂: $a = 1663.2$ pm, $b = 1780.3$ pm, $c = 1039.6$ pm), ist sie nicht isotyp zum eben beschriebenen Aluminiumborid. MgB₁₂ kristallisiert im Raumgruppentyp *Pnma* (Nr. 62) mit 51 von Boratomen besetzten Lagen (39 acht- und 12 vierzählige) sowie neun mit Magnesiumatomen teilbesetzten Lagen (sieben acht- und zwei vierzählige). In der Elementarzelle findet man sechzehn Boratom-Ikosaeder und acht B₂₁-Polyeder, bei letzteren handelt es sich um Doppelikosaeder mit einer gemeinsamen Fläche, denen eine Ecke fehlt bei gleichzeitiger Verknüpfung der Ikosaeder durch ein zusätzliches Boratom, ähnlich den oben beschriebenen B₂₀-Einheiten mit zwei fehlenden Ecken. Für kompliziertere Struktureinheiten, wie z.B. die B₁₉-, B₂₀- oder B₂₁-Einheiten, die in den t-I- und t-II-Strukturen sowie den Strukturen von α - und γ -AlB₁₂ und MgB₁₂ gefunden wurden, kann man die *mno*-Regeln für kondensierte, unvollständige oder überdachte bzw. überbrückte Cluster nach Jemmis anwenden.^[241] Demnach ist die Zahl der bindenden Molekülorbitale in einem *closo*-, *nido*- oder *arachno*-Cluster gegeben durch $m + n + o + p - q$ (m = Zahl der kondensierten Polyeder, n = Zahl der Gerüstatome, o = Zahl der einzelnen Atome, die an den Cluster gebunden sind, p = Zahl der Atome, die zu einem *closo*-Cluster fehlen, q = Zahl der Atome, die ein B-Dreieck überdachen). Beispielsweise kann für die B₂₁-Einheit in MgB₁₂ die Zahl der Elektronenpaare zu $2 + 21 + 11 - 0 = 25$ ermittelt werden, darüber hinaus werden 17 Elektronen für 2e2c-Bindungen nach außen benötigt, insgesamt also 67. Die Boratome können 21×3 Elektronen zum Bindungssystem beisteuern, die restlichen vier Elektronen müssen von den Metallatomen stammen. Für insgesamt sechzehn Ikosaeder und acht B₂₁-Einheiten in der Elementarzelle sollten diesem Konzept zufolge 64 Elektronen von knapp 30 Magnesiumatomen übertragen werden, was zwar nicht möglich ist, gemessen an der Komplexität der Struktur und der verallgemeinerten Näherungsregel jedoch ein überzeugender Hinweis auf die Anwendbarkeit des Konzeptes ist.

Die Korrelation der Zahl der zur Stabilisierung der Borpolyeder benötigten Elektronen mit der Konstitution der Polyeder und dem Einbau von Metallatomen zeigt sich besonders markant am tetragonalen Mg₅B₄₄ (P4₁2₁2 oder P4₃2₁2, $a = 1035.0$ pm, $c = 1442.5$ pm), das als Nebenprodukt bei der Synthese von MgB₇ beobachtet wurde.^[242] Mg₅B₄₄ weist ein identisches Gerüst aus Borpolyedern auf, wie es im α -AlB₁₂ (eigentlich AlB_{13.2}) vorliegt, d.h. B₁₂-Ikosaeder und B₁₉₊₁-Einheiten. Der Bedarf von 40 Elektronen pro Elementarzelle wird von zwanzig Magnesiumatomen auf fünf partiell besetzten Lagen erfüllt. Im Vergleich zu MgB₁₂ mit dem modifizierten Gerüst aus Ikosaedern und B₂₁-Einheiten zeigt sich der erhöhte Elektronenbedarf im höheren Mg-Gehalt.

Die früher in der Literatur beschriebenen Phasen AlB₁₀ und β -AlB₁₂ existieren nicht in Form binärer Verbindungen,

es handelt sich hier um die ternären Phasen $B_{51}Al_2C_8$ ^[243] und $Al_{2.7}B_{48}C_2$.

5. Keine Elementstrukturen, aber vernetzt: Polyeder, Schicht, Kette

5.1. Ikosaeder: $Li_2B_{12}C_2$, $LiB_{13}C_2$, $Li_2B_{12}Si_2$, $LiB_{12}PC$, $LiAlB_{14}$, Na_2B_{29} , BeB_3 , MgB_7 , $\alpha\text{-MgB}_{12}C_2$, $m\text{-MgB}_{12}C_2$, $MgAl_{0.7}B_{14}$, $MgB_{12}Si_2$, SiB_3

Das Ikosaeder als häufigste Struktureinheit von Bor(verbündungen) findet sich auch in Boriden und Boridcarbiden der Hauptgruppenelemente wieder, deren Kristallstrukturen sich nicht direkt von denen der (postulierten) Bormodifikationen ableiten lassen. Beispiele hierfür sind BeB_3 ,^[244,245] die neuen Lithiumverbündungen $Li_2B_{12}C_2$ (1), $LiB_{13}C_2$ (2),^[137] $Li_2B_{12}Si_2$ (3)^[140] und $LiB_{12}PC$ (4),^[246] von denen hellgrüne (1), farblose (2, 4) bzw. gelbe Einkristalle (3) aus den Elementen und Zinn-Schmelzen bei Synthesetemperaturen von 1570 K und 1770 K erhalten werden konnten. Die Verbündungen kristallisieren orthorhombisch (Raumgruppe Amm , Nr. 38, $a = 470.6$, $b = 901.0$, $c = 565.2$ pm (1), Raumgruppe $Imma$, Nr. 74, $a = 566.8$, $b = 1082.0$, $c = 804.0$ pm (2, 4), Raumgruppe $Cmce$, Nr. 64, $a = 610.60$, $b = 1097.9$, $c = 840.50$ pm (3)). In $Li_2B_{12}C_2$ folgt die Anordnung der Boratom-Ikosaeder dem Motiv einer hexagonal-primitiven Packung, Schichtenfolge AAA. Zwischen den Schichten befinden sich Lithiumatome und C_2 -Hanteln, die vier Boratome von vier Ikosaedern zu einem nahezu planaren Rechteck verknüpfen. Der C-C-Abstand weist mit 137.4 pm auf eine Doppelbindung hin. $LiB_{13}C_2$ und $LiB_{12}PC$ sind Varianten der MgB_7 -Struktur (siehe unten), in der die Ikosaeder eine etwas modifizierte hexagonal-primitive Anordnung bilden und die trigonal prismatischen Lücken zum einen mit Lithiumatomen, zum anderen mit PC-Einheiten bzw. CBC-Ketten ähnlich denen im Borcarbid gefüllt sind. Die CBC-Ketten sind leicht geknickt und weisen einen CB-Abstand von 141.3 pm auf. Für $Li_2B_{12}C_2$ und $LiB_{13}C_2$ konnten gut aufgelöste IR- und Raman-Spektren aufgenommen werden. Die erhaltenen Kraftkonstanten zeigen den aufgrund qualitativer Überlegungen zu erwartenden Verlauf ($f_{C=C} > f_{C-B,C} > f_{C-B} > f_{B-B,exo} > f_{B-B,endo}$).^[247] Auch das orthorhombische $\alpha\text{-MgB}_{12}C_2$ ist der MgB_7 -Familie zuzuordnen. Hier befinden sich C_2 -Einheiten mit einem bemerkenswert großen C-C-Abstand von 173 pm in den trigonal-prismatischen Lücken. Nach den Ergebnissen der Bandstrukturrechnungen befindet sich die höchste Elektronendichte trotz des großen Abstandes zwischen den C-Atomen.^[200]

In der Siliciumverbündung, $Li_2B_{12}Si_2$, findet man wiederum Boratom-Ikosaeder, die allerdings etwas verzerrt sind. Senkrecht zu [010] bilden sie Schichten, die sich von einer hexagonal-dichten Anordnung ableiten lassen, Schichtenfolge ABAB. Die verzerrt tetraedrischen Lücken in dieser Packung besetzen Lithiumionen und Siliciumatome, letztere verknüpfen demzufolge jeweils vier Ikosaeder miteinander. Die Verbündung ist sehr hart ($H_V = 20.4$ GPa) und weist eine optische Bandlücke von 2.27 eV (gemessen) auf. Eng verwandt mit dieser Verbündung ist $MgB_{12}Si_2$, dessen Kristall-

struktur (Raumgruppe $Pnma$, Nr. 62) über eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit der der Lithiumverbündung verknüpft ist.^[139] Die von Lithiumatomen besetzte achtzählige Lage spaltet demnach in zwei vierzählige Positionen auf, von denen eine mit Magnesium besetzt ist.

Ein eigener Strukturtyp wird für das monokline $m\text{-MgB}_{12}C_2$ gefunden. Hier bilden die Ikosaeder eine kubisch dichteste Kugelpackung mit den Mg-Atomen in den Oktaederlücken und den C-Atomen in den Tetraederlücken. Auch für diese Verbündung wird eine bemerkenswert hohe Mikrohärte von $H_V = 30$ GPa gemessen.

$\beta\text{-SiB}_3$ kristallisiert mit ähnlichen Strukturmotiven, es wurde kürzlich einkristallin aus Gallium-^[248] oder Zinn-Schmelzen^[249] erhalten. Zwischen B_{12} -Ikosaedern befinden sich Zackzack-Ketten aus über Si-Si-Kontakte verknüpfte Si_4 -Rauten. R. Hoffmann et al. haben solche Rauten, die sie als elektronenarm bezeichnen, durch Extended-Hückel- und DFT-Rechnungen untersucht.^[250] Sie beschreiben $\beta\text{-SiB}_3$ als $(B_{12})_4(Si_4)_4$ und weisen den Si_4 -Einheiten die formale Ladung +2 zu. Die „neuen“, nichtklassischen Si_4^{2+} -Einheiten werden mit B_4 -Rhomben in Na_3B_{20} verglichen (siehe unten).

Die Ikosaeder-Anordnung in MgB_7 (= MgB_{14}),^[253,254] $LiAlB_{14}$,^[255] $MgAl_{0.7}B_{14}$ ^[256] und Na_2B_{29} ^[153] gleicht der oben für $LiB_{13}C_2$ diskutierten. Mg_2B_{14} kristallisiert orthorhombisch, Raumgruppe $Imma$ (Nr. 74, $a = 597.0$, $b = 1048.0$, $c = 812.5$ pm). $MgAl_{0.7}B_{14}$ kristallisiert ebenfalls orthorhombisch, Raumgruppe $Imma$ (Nr. 74, $a = 584.8$, $b = 1031.2$, $c = 811.2$ pm). Na_2B_{29} kristallisiert im monoklinen Kristallsystem mit einem Winkel nahe 90° (Raumgruppe $I1m1$, Nr. 7, $a = 587.4$, $b = 1040.3$, $c = 835.9$ pm, $\beta = 90.17^\circ$). Die Struktur ist sehr ähnlich zu der von MgB_{14} . Durch den Symmetriebau vom orthorhombischen ins monokline Kristallsystem spaltet die Natriumatom-Position in zwei Positionen auf, die sich mittels Festkörper-NMR-Spektroskopie klar unterscheiden lassen. Auch die Position des interstitiellen Boratoms spaltet in zwei Positionen auf, von denen eine nicht besetzt ist. Das Strukturmodell wurde durch Röntgenpulverbeugung verfeinert und durch Neutronenbeugung und hochauflösende TEM bestätigt. Eine früher als NaB_{15} publizierte Verbündung existiert nicht.

Bemerkenswert ist die Vielzahl der Verbündungen, die der MgB_7 -Familie zuzuordnen sind (Tabelle 4). Dies zeigt die deutliche Begünstigung von Strukturen, die dem Konzept von Longuet-Higgins et al. zufolge als elektronenpräzise einzustufen sind.

Tabelle 4: Übersicht über MgB_7 -verwandte borreiche Boride.

Verbindung	Baueinheiten	Farbe	Bandabstand [eV] beobachtet, berechnet	Härte [GPa]
MgB_7	$B_{12} + B_2$	dunkelrot	1.8 ^[200]	1.9 ^[200] 20 ^[252]
$\alpha\text{-MgB}_{12}C_2$	$B_{12} + C_2$	farblos		2.5 ^[200] 25 ^[252]
$LiB_{12}PC$	$B_{12} + PC$	farblos	3.1 ^[165]	27 ^[252]
$LiB_{13}C_2$	$B_{12} + CBC$	hellgrün		2.3 ^[200]
Na_2B_{29}	$B_{12} + B_2 + B$	schwarz		
$ScB_{13}C$ ^[251]	$B_{12} + BC$	schwarz		
$LiAlB_{14}$	$B_{12} + B_2$	schwarz		
$MgAl_{0.7}B_{14}$	$B_{12} + B_2$	schwarz		

5.2. Andere *closopolyeder*: MgB_9N , MB_6 , Li_2B_6 , MB_5C , Na_3B_{20} , Li_3B_{14}

Auch wenn das Ikosaeder die Strukturchemie borreicher Boride dominiert – es gibt weitere Polyeder in den Boriden der Hauptgruppenelemente: das Oktaeder, die pentagonale Bipyramide, das (Trigon)Dodekaeder und das zweifach überdachte quadratische Antiprisma, d.h., man kennt in solchen Verbindungen bislang Deltaeder mit $n = 6, 7, 8, 10$ und 12. Für Borverbindungen der Hauptgruppenelemente wurde jedoch bislang nie das Kuboktaeder beobachtet, wie es in ZrB_{12} und UB_{12} nachgewiesen worden ist.^[257]

Obwohl CaB_6 schon 1897 erstmals beschrieben wurde,^[258] gibt es bis heute keinen befriedigenden Zustand bezüglich der Kenntnis fundamentaler physikalischer Eigenschaftsgrößen dieser Verbindung. Beispielhaft genannt seien die Wärmeleitfähigkeit, die elektrische Leitfähigkeit, der Seebeck-Koeffizient – alle diese Eigenschaften tauchen in der Literatur mit sehr unterschiedlichen Angaben auf. Kürzlich wurde für CaB_6 sogar itinerantes ferromagnetisches Verhalten bei Temperaturen über 600 K beschrieben,^[259] was erstaunlich für eine Verbindung ohne teilbesetzte d- oder f-Orbitale ist. Feste Lösungen der Zusammensetzung $Ca_{1-x}La_xB_6$ bis zu $x=0$ waren synthetisiert und untersucht worden. Das magnetische Verhalten dieser Systeme wurde zunächst mit Elektronenkorrelationen wie im Modell eines freien Elektronengases sehr geringer Dichte erklärt. Diese Beobachtung ist jedoch noch Gegenstand kontroverser Diskussionen, bis hin zu der Annahme, dass es sich um Verunreinigungen der Probe mit FeB und Fe₂B handelt. Diese Verbindungen haben ebenfalls Curie-Temperaturen um 600 K.^[260,261] Zhitomirsky et al. führten aus, dass die experimentellen Beobachtungen sehr gut zur Annahme eines mit Elektronen dotierten excitonischen Isolators passten.^[262] Es gibt inzwischen weitere Erklärungsmodelle: So interpretieren Fisk et al. den Ferromagnetismus als Folge einer niedrigen Konzentration an intrinsischen Defekten in der Calcium- oder der Boratom-Teilstruktur.^[263] Sie diskutieren „neutrale B₆-Leerstellen“, die in der Struktur statistisch verteilt sind.

Die Hexaboride MB_6 ($M = Ca, Sr, Ba$, Seltenerdmetalle) haben ein dreidimensionales, kubisches Gerüst verknüpfter Oktaeder, Raumgruppe $Pm\bar{3}m$ (Nr. 221). Die B-B-Abstände zwischen den Oktaedern sind kleiner als die Abstände in den Oktaedern. In den kuboktaedrischen Lücken zwischen den Oktaedern befindet sich jeweils ein Metallion. Dieser Strukturtyp ist seit 1932 bekannt,^[264] weitere Literatur hierzu ist in Lit. [125] referiert. Von ihm ableitbar ist die Struktur der Metallcarbapentaboride MB_5C ($M = Na, K$), in denen eines der sechs Boratome durch ein Kohlenstoffatom ersetzt ist,^[265,266] sowie die Struktur von Li_2B_6 , in der zwei Metallionen gemeinsam die kuboktaedrische Lücke besetzen.^[267] SiB_6 mit CaB_6 -Struktur, wie ursprünglich postuliert, existiert nicht.

Schon Longuet-Higgins und de Vries Roberts verglichen 1954 das *closopolyeder*- $B_6H_6^{2-}$ -Ion mit dem formal zweifach negativ geladenen B₆-Oktaeder in CaB_6 .^[23] Für das *closopolyeder*- $B_6H_6^{2-}$ -Ion und das $B_6H_7^-$ -Ion wurden kürzlich Multipol-Verfeinerungen der Kristallstrukturen auf Basis von Beugungsdaten, die bei tiefer Temperatur an Einkristallen gewonnenen wurden,

durchgeführt und experimentelle Elektronendichteverteilungen (statische Deformationsdichten) analysiert.^[27-29] Das Bild der Mehrzentrenbindung, wie man es in Lehrbüchern für *closopolyeder*-Cluster findet, wurde für $B_6H_6^{2-}$ uneingeschränkt bestätigt (Abbildung 11 a). Für $B_6H_7^-$ wurde ein neuer Typ der 2e4c-Bindung gefunden, mit ringkritischen Punkten in den B₃H-Rauten (Abbildung 11 b). Es wird reizvoll sein, diese Ergebnisse mit experimentellen Bestimmungen der Elektronendichteverteilungen in Hexaboriden zu vergleichen. Entsprechende Untersuchungen hierzu sind noch nicht abgeschlossen.^[268] Wendet man auf die Hexaboride die Wade-Regeln an, so benötigt das Mehrzentrenbindungssystem des Oktaeders $2n+2=14$ Elektronen zu seiner Stabilisierung. Für die B-B-Bindungen zwischen den Oktaedern werden jeweils zwei Elektronen benötigt, wenn es sich um konventionelle 2e2c-Bindungen handelt (wofür der kleinere Abstand spricht). Pro Oktaeder gibt es jeweils sechs dieser 2e2c-Bindungen, zu denen jede B₆-Einheit sechs Elektronen beisteuern sollte. In diesem Boratom-Gerüst werden demnach $14+6=20$ Elektronen pro Formeleinheit benötigt. Sechs Boratome haben jedoch insgesamt nur achtzehn Valenzelektronen

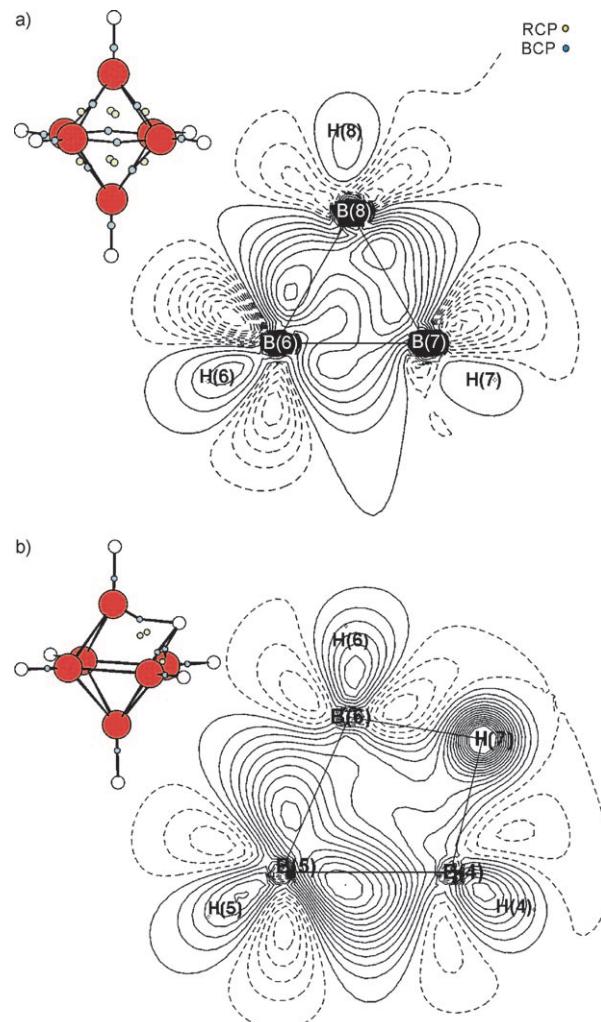


Abbildung 11. Ergebnis der experimentellen Elektronendichtebestimmung an a) $B_6H_6^{2-}$ und b) $B_6H_7^-$. RCP = ringkritischer Punkt; BCP = bindungskritischer Punkt.

nen. Die fehlenden zwei Elektronen kommen in diesem Konzept vom Metallatom im Sinne des Zintl-Konzepts,^[269,270] das demnach als mindestens ein zweiwertiges oder zwei einwertige Kationen vorliegt, wodurch die Existenz der Erdalkalimetallhexaboride und die von Li_2B_6 plausibel wird. In einem Carbaborid mit der oktaedrischen B_5C -Einheit liefern die konstituierenden Atome 19 Valenzelektronen. Diese Verbindungen sind nach Wade elektronenpräzise, wenn jedes Metallatom ein Elektron auf ein Oktaeder überträgt. Alkalimetallcarbapentaboride sind in diesem Bild elektronenpräzise Verbindungen.

Diesem konzeptionellen Ansatz zufolge sollte die Verbindung KB_6 nicht im Strukturtyp der Hexaboride auftreten. Dem widersprechen die Beobachtungen von Etourneau et al., die schon 1966 die Synthese und Struktur von Kaliumhexaborid publizierten^[271] und kürzlich eine Neuuntersuchung des Systems vorlegten.^[272] Die Verbindung wird als ungewöhnliches Metall der Zusammensetzung K_{1-x}B_6 mit einem leichten Kationenunderschuss beschrieben, ESR-Signale werden durch Elektronenlokalisierung im Sinne eines Bipolaronen-Modells erklärt. Voraussetzung hierfür sind „isolierte“ B_6 -Oktaeder, es findet eine lokale Elektronen-Phononen-Wechselwirkung statt. Die Struktur wurde an kristallinem Pulver basierend auf Synchrotrondaten abgesichert.

Eine Verbindung der Zusammensetzung NaB_6 , wie im Jahr 1963 postuliert, gibt es nicht. Die damals beschriebenen Pulver konnten neueren Untersuchungen zufolge zweifelsfrei als Na_3B_{20} identifiziert werden.^[273,274] Es handelt sich um ein Natriumborid, dessen Kristallstruktur oktaedrische und pentagonal-bipyramidal Struktureinheiten aufweist. Sie wurde mittels Pulverdiffraktometrie auf Basis von Röntgen- und Neutronendaten gelöst und verfeinert, Raumgruppe Cmmm (Nr. 65, $a = 1869.45 \text{ pm}$, $b = 570.09 \text{ pm}$, $c = 415.06 \text{ pm}$). Die Elementarzelle enthält zwei B_6 -Oktaeder und vier B_7 -Bipyramiden, gemäß $\text{Na}_6(\text{B}_7)_3(\text{B}_6)_2 = 2 \times \text{Na}_3\text{B}_{20}$. Die Oktaeder sind mit den anderen Polyedern durch 2e2c-Bindungen wie in den Hexaboriden verknüpft. Nach Wade kann man ihren Elektronenbedarf mit 20 Elektronen pro Oktaeder beziffern, vierzehn für die Mehrzentrenbindungen und sechs für die exopolyedrischen Bindungen. Die pentagonalen Bipyramiden hingegen weisen zwar ebenfalls eine 2e2c-Verknüpfung über die axialen Positionen auf, in der $a-b$ -Ebene jedoch zeigen sich ungewöhnliche B_4 -Rauten ähnlich den oben angesprochenen Si_4 -Einheiten in $\beta\text{-SiB}_3$, die jeweils zwei Polyeder miteinander verknüpfen. Es resultieren eindimensional unendliche, kondensierte $\text{B}_7\text{-B}_4$ -Ketten, denen R. Hoffmann et al. unter Anwendung der *mno*-Regel pro $(\text{B}_7\text{-B}_4)_2$ -Einheit einen Elektronenbedarf von achtzehn Elektronenpaaren zusprechen.^[250] Die Diskrepanz zwischen den für eine Bipyramide geforderten achzehn Elektronen gegenüber 17.5 zur Verfügung stehenden ist im Rahmen dieses Konzeptes bislang nicht zu lösen. Pro Formeleinheit fehlt auch dann ein Elektron, wenn man die Rauten als 2e4c-Bindungen beschreibt. Nach Wade müsste dann eine Bipyramide sechzehn Elektronen für den Cluster, vier Elektronen für die vier 2e2c-Bindungen zu benachbarten Oktaedern und zwei Elektronen für die zwei 2e4c-Bindungen haben, also insgesamt 22 Elektronen, was bei zwei Bipyramiden und einem Oktaeder

insgesamt einen Bedarf von 64 Elektronen bedeutet, Na_3B_{20} hat aber nur 63 Elektronen. Das Vorhandensein von elektronendonierenden Dotierungen (C, H) wurde experimentell mit allen zur Verfügung stehenden Mitteln ausgeschlossen. R. Hoffmann et al. postulieren ein fehlgeordnetes, eine Dreiecksfläche überdachendes, einzelnes, zusätzliches Boratom,^[250] was jedoch experimentell nicht nachweisbar sein dürfte. Aufschluss könnten akkurate Elektronendichtheanalyse bringen, mit denen es eventuell möglich wäre, den Elektronenbedarf der Vierzentrenbindung zu quantifizieren.

Schließlich gilt es, die Verbindung Li_3B_{14} zu diskutieren: in ihr wurden erst- und bislang einmalig Dodekaeder und zweifach überdachte quadratische Antiprismen als Struktureinheiten eines dreidimensionalen Boratom-Gerüstes gefunden.^[275] Die Positionen der Lithiumatome zeigen ausnahmslos Teilbesetzung. Für die Verbindung, die in Form roter, transparenter Kristalle und in Form braungrauer Pulver erhalten wurde, wurde gemischte elektronische und ionische Leitfähigkeit oberhalb 600 K an Pulverproben gemessen. Unterhalb dieser Temperatur waren Aussagen wegen extrinsischer Anteile der Leitfähigkeit (verursacht durch Verunreinigungen) nicht möglich. Wie bei den oben beschriebenen Erdalkalimetallboriden ist hier eine Behandlung des Boratom-Gerüstes durch die Wade-Regeln kombiniert mit dem Zintl-Konzept möglich, denn pro *closo*-Polyeder können gemäß $\text{Li}^+[(\text{B}_8)^2-(\text{B}_{10})^{2-}]$ zwei Elektronen von den Metallatomen übertragen werden.

Nimmt man einen vollständigen Elektronenübertrag vom Metall auf das Nichtmetallgerüst wie oben beschrieben an, so erwartet man für die elektronenpräzisen borreichen Boride mit aus verknüpften *closo*-Polyedern bestehenden ausgedehnten Strukturen nichtmetallisches oder halbleitendes Verhalten. Nur dann, wenn mehr Elektronen zur Verfügung stehen, also z.B. bei den Hexaboriden der Seltenerdmetalle, kann elektrische Leitfähigkeit erwartet werden. Letzteres ist für Verbindungen wie LaB_6 auch zweifelsfrei beobachtet worden. Hingegen gibt es zu der elektronischen Situation von CaB_6 , SrB_6 und BaB_6 unterschiedliche Aussagen. Perkins berechnete schon 1975, dass die Metallatome nicht zwei, sondern nur jeweils 0.9 Elektronen auf das Oktaeder übertragen.^[276] Messungen für diese Erdalkalimetallboride haben isolierendes, halbleitendes, halbmetallisches und metallisches Verhalten ergeben. Unbestreitbar ist, dass zahlreiche dieser Messungen an der Qualität der Proben kranken, denn es ist ausgesprochen aufwendig und schwierig, diese hochschmelzenden Boride in hochreiner Form zu synthetisieren. So ist es unabdingbar, hochreines Bor als Ausgangsstoff auf die Abwesenheit von Kohlenstoff zu prüfen, z.B. mit EELS. Neuere experimentelle wie theoretische Arbeiten an SrB_6 ,^[135] LaB_6 ^[277] und BaB_6 ^[278,279] belegen, dass es sich bei den Hexaboriden der Erdalkalimetalle um Halbleiter und bei denen der Seltenerdmetalle um metallische Leiter handelt. Allerdings ist die Größe der Bandlücke abhängig vom Verhältnis der Längen inter- und intraoktaedrischer B-B-Bindungen, d.h. von der Position der Boratome. Es konnte berechnet werden, dass sich die Bandlücke für BaB_6 bei einem Ortsparameter von $z = 0.205$ (z ist der einzige freie Ortsparameter in der Struktur) schließt, und dies ist genau der Wert, der experimentell gefunden wurde.^[279] Wegen der Größe von Bari-

umionen ist dieses Hexaborid dasjenige mit den längsten interkosaedrischen B-B-Bindungen.

Hexaboride erscheinen zudem als potentielle Thermoelektrika attraktiv.^[64,65] Aber auch hier zeigt sich, dass Schwierigkeiten bei der Synthese der Proben und bei der Messung der Seebeck-Koeffizienten zu nicht reproduzierbaren, einander widersprechenden Aussagen führen. Beispielsweise seien die Untersuchungen von Takeda et al. an CaB₆, SrB₆ und (Ca,Sr)B₆ genannt, in denen zunächst der Seebeck-Koeffizient für die Calciumverbindung höhere negative Werte als der der Strontiumverbindung aufwies (Abbildung 3 in Lit. [280]), während in einer zweiten Arbeit exakt entgegengesetzte Verhältnisse beschrieben werden (Abbildung 3 in Lit. [281]). In neuester Zeit wurden diesbezüglich auch ternäre Hexaboride im System Ca-Ba-B untersucht.^[282,283]

Verbindungen mit dem M₆²⁻-Oktaeder gibt es auch für die schwereren Homologen von Bor, Indium und Thallium. Corbett wies für KTI und Rb₂In₃ analoge oktaedrische Cluster nach.^[284,285]

So wie in Na₃B₂₀ zugleich das Oktaeder und die pentagonale Bipyramide als Struktureinheiten auftreten, findet man in der erst kürzlich beschriebenen Verbindung MgB₉N zugleich das Oktaeder und das Ikosaeder, zu einem Gerüst dreidimensional verknüpft.^[286] Schwarze Einkristalle des Borids wurden bei der Reaktion von Magnesium und Bor mit bzw. in einem BN-Tiegel erhalten, wobei hohe Temperaturen (1873 K) und ein Argon-Überdruck von bis zu 100 MPa angewendet wurden. MgB₉N kristallisiert trigonal/rhomboedrisch (Raumgruppe *R*3*m*, Nr. 166, *a* = 549.60 pm, *c* = 2008.73 pm) mit 66 Atomen in der Elementarzelle, davon 54 Bor-Atome, die sich auf drei Ikosaeder und drei Oktaeder verteilen. Eine Schicht von Ikosaedern folgt dem Motiv dichtester Kugelpackungen. In dieser Schicht verknüpfen Stickstoffatome jeweils drei Ikosaeder, sodass diese Schicht formal die Zusammensetzung (B₁₂)N_{6/3} = B₆N aufweist und an die Schichten in den Sub-Verbindungen vom α -B-Typ erinnert (siehe Abschnitt 2.1.2). Zwischen den Ikosaedern befinden sich Oktaeder, die untereinander nicht verknüpft sind, sondern interpolyedrische Bindungen zu Ikosaedern aufweisen.

Für borreiche Boride der Seltenerdmetalle sind Verbindungen, die neben Ikosaedern auch Oktaeder enthalten, gut bekannt.^[287,288] Ähnliche Strukturmotive sind übrigens kürzlich auch für die Zintl-Verbindung der Zusammensetzung Na₂₀Zn₈Sn₁₁ gefunden worden.^[289]

Ein Sonderfall ist die Verbindung mit der ungefähren Zusammensetzung SiB₆. In der komplexen orthorhombischen Struktur liegen neben B₁₂-Ikosaedern auch 15-atomige Polyeder vor, in denen ein Teil der Boratome durch Si substituiert ist. Für weitergehende Aussagen bedarf aber noch einer Überprüfung bezüglich Identität (Formel, Kohlenstoff-Einbau) und Struktur (Fehlordnung, Teilbesetzung).^[208,290]

5.3. Beginnende Auflösung des Polyeder-Netzwerks: „MgB₄“, CaB_{4-x}C_x

BB-Hanteln, die Polyeder zu einem dreidimensionalen Gerüst verknüpfen, kannte man schon vor der Entdeckung

der in Abschnitt 2.4 diskutierten neuen Bor-Modifikation, γ -B₂₈. Allerdings handelte es sich hier nicht um „kationische“ B₂-Einheiten. Eine Ladungsverteilung für Metalltetraboride mit BB-Hanteln erfolgt eher im Sinne der Beschreibung als (M²⁺)₂(B₂)²⁻(B₆)²⁻, und der BB-Abstand in der Hantel ist mit etwa 167 pm erheblich kleiner als der für γ -B₂₈ gefundene (173 pm). Der ThB₄-Strukturtyp weist oktaedrische Struktureinheiten wie in den Hexaboriden auf, die mit den B₂-Hanteln siebengliedrige Ringe bilden. Man kennt ihn für die Tetraboride verschiedener Übergangsmetalle, Lanthanoide und Actinoide sowie Magnesium. Allerdings wurde MgB₄ orthorhombisch in der Raumgruppe *Pnma* (Nr. 62, *a* = 546.4 pm, *b* = 442.8 pm, *c* = 747.2 pm) beschrieben,^[291,292] während der Namensgeber tetragonal (Raumgruppe *P4/mmb*, Nr. 127) kristallisiert. Es gelang bislang nicht, die Synthese kristallinen Magnesiumtetraborids zu reproduzieren, weshalb eine Bestätigung der Struktur und Zusammensetzung dieser Verbindung noch aussteht.

Im ThB₄-Strukturtyp kristallisiert auch CaB_{4-x}C_x, das kürzlich als Tetraborid beschrieben wurde,^[293] bei dem es sich jedoch nicht um eine binäre Verbindung handelt. Experimentell konnte der Einbau von Kohlenstoff in den beschriebenen Proben nachgewiesen werden,^[294] eine theoretische Arbeit führt an, dass die Verbindung ohne den Einbau eines dritten Elements elektronisch instabil sein muss.^[295] In Kombination mit anderen Boriden wird „CaB₄“ als leichtes, sehr stabiles Metallmatrix-Komposit propagiert.^[296]

5.4. Schichtstrukturen: MgB₂, LiBC, MgB₂C₂, BeB₂C₂, CaB₂C₂, Al_{0.9}B₂

Die aufregende Entdeckung im Jahre 2001,^[13] wonach es sich bei der altbekannten Verbindung MgB₂ um einen metallischen Supraleiter mit einer hohen Sprungtemperatur von *T_c* = 39 K handelt, ist bereits in der Einleitung kommentiert worden. Verschiedenen Autoren zufolge handelt es sich bei dem der Supraleitung zugrundeliegenden Mechanismus um eine phononenvermittelte Ladungsträgerpaarung. MgB₂ kristallisiert im seit 1935 bekannten AlB₂-Typ.^[297] Die Kristallstruktur wurde 1954 von Jones und Marsh publiziert (Raumgruppe *P6/mmm*, Nr. 191, *a* = 308.34 pm, *c* = 352.13 pm).^[298] Auf den Ecken der Elementarzelle befinden sich die Metallatome, dazwischen liegen planare Schichten kondensierter Sechsringe aus Bor-Atomen (6³-Netze). Es handelt sich um eine aufgefüllte Variante des Wolframcarbid-Strukturtyps (WC), in der beide trigonal-prismatischen Lücken einer hexagonal primitiven Metallatom-Anordnung mit Nichtmetallatomen besetzt sind. Die Metallatom-Prismen sind dreifach überdacht von Boratomen. Handelt es sich um nur zweifach mit Boratomen überdachte Prismen, resultierte eine Zickzack-Kette aus Boratomen (wie im FeB^[299]). Wären alle drei Rechteckflächen mit Metallatomen überdacht, resultierte der Cementit-Typ (Fe₃C, Fe₃B). Formal kann man für MgB₂ einen 2e-Ladungsübertrag von jeweils einem Magnesium- auf zwei Bor-Atome diskutieren („Mg²⁺B⁻“) und die $^2_\infty [(B^-)_{6/3}]$ -Anordnung als Graphitanalog bezeichnen. Allerdings zeigt die Verbindung metallische Leitfähigkeit, der Ladungsübertrag ist also keinesfalls als

„vollständig“ im Sinne einer aus Ionen bestehenden Verbindung anzusehen. Auch existiert AlB_2 , das man analog als „ $\text{Al}^{3+}\text{B}^-(\text{e}^-)$ “ beschreiben müsste. Eine moderne Elektronendichthebestimmung an MgB_2 liefert Hinweise darauf, dass 1.5 bis 1.6 Elektronen von einem Magnesiumatom auf das Boratom-Netz übertragen werden.^[300]

Überraschenderweise fanden Burckhardt et al. für Aluminiumdiborid, dass diese Verbindung grundsätzlich eine etwa 10-proz. Unterbesetzung auf der Metallatom-Position aufweist, also eher als $\text{Al}_{0.9}\text{B}_2$ zu bezeichnen ist.^[301] Schließlich sind gemischte Aluminiummagnesiumdiboride $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{B}_2$ mit x nahe 0.5 von Interesse, welche eine Überstruktur und Supraleitung mit Sprungtemperaturen T_c von 4–6 K zeigen.^[302]

In der Folge der Entdeckung der supraleitenden Eigenschaften von MgB_2 erschienen zahlreiche experimentelle, theoretische und konzeptionelle Arbeiten zu dieser Verbindung (> 5000). Neueste experimentelle Anstrengungen streben nach umfassender Charakterisierung^[303] und partieller Substitution der Mg- (durch Li) und B-Atome (durch C) in MgB_2 ,^[304–306] wovon man sich bessere supraleitende Eigenschaften erhofft. Für C-substituierte Proben wurden jedoch bislang lediglich Sprungtemperaturen unterhalb 39 K gefunden.^[305]

LiBC ist eine elektronenpräzise Substitutionsvariante von MgB_2 , deren Struktur sich dadurch von der oben beschriebenen unterscheidet, dass die Positionen in den Schichten kondensierter Sechsringe alternierend von Bor- und Kohlenstoffatomen besetzt sind.^[307] Auch senkrecht zu den Schichten bleibt die B/C-Alternanz erhalten, sodass sich die c -Achse gegenüber MgB_2 verdoppelt. Formal kann man auch hier von $\text{Li}^+(\text{CB}^-)_2$ mit Graphit-analoger $^2[\text{C}_{3/3}(\text{B}^-)_{3/3}]$ -Anordnung sprechen („Heterographit“). Noch besser allerdings ist der Vergleich mit hexagonalem Bornitrid BN, da in diesem ja ebenfalls Schichten kondensierter Sechsringe direkt übereinander liegen und in den Schichten und senkrecht zu den Schichten eine Alternanz von Bor- und Stickstoffatomen beobachtet wird. LiBC kann man bei 1770 K in verschweißten Niobampullen aus den Elementen synthetisieren, anschließend destilliert man den Überschuss von Lithium ab; es ist goldglänzend, in dünnen Kristallen rot-transparent, weich und INDO-Rechnungen^[308] zufolge ein Isolator mit einer Bandlücke von ca. 4.2 eV. Messungen an Pulverpresslingen zufolge schwankt die elektrische Leitfähigkeit stark von Messung zu Messung. Der B-C-Abstand beträgt 158.9 pm.

Kürzlich publizierten Fogg et al. die Auswirkung einer synthetisch herbeigeführten Unterbesetzung der Li-Position in Li_xBC , wobei ein Bereich von $0.4 < x < 0.95$ untersucht wurde.^[309] In dieser Arbeit wird die Frage diskutiert, warum solche Verbindungen, im Widerspruch zur theoretischen Vorhersage,^[310,311] nicht supraleitend sind.

Eine weitere Variante von MgB_2 ist die wiederum elektronenpräzise substituierte Verbindung MgB_2C_2 , bei der jede zweite Mg-Position leer bleibt. Allerdings verzerrt hier die B/C-Sechsring-Schichten etwas, sodass sich eine leichte Wellung ergibt. Die Struktur wurde im orthorhombischen Kristallsystem beschrieben.^[312]

Die dritte bekannte Strukturvariante von MB_2 wird durch das Berylliumdiboriddicarbid realisiert. Erstmals 1966 be-

schrieben,^[313] konnte die Struktur dieser Verbindung erst kürzlich zweifelsfrei gelöst und beschrieben werden.^[152] Hierzu kam eine Kombination von Röntgenpulverdiffraktometrie auf Basis von Synchrotrondaten und experimenteller sowie theoretischer Ermittlung der ELNES zum Einsatz. DFT-Rechnungen bestätigen das vorgeschlagene Strukturmodell. BeB_2C_2 ist dunkelgrau und kristallisiert in der Raumgruppe $Pmmn$ (Nr. 59 $a = 613.42$ pm, $b = 542.20$ pm, $c = 469.28$ pm). Die beobachtete $\eta^1\eta^6$ -Be-Koordination durch B- und C-Atome (Abbildung 12) ähnelt der $\eta^1\eta^5$ -Koordination in der metallorganischen Verbindung $[\text{BeCp}_2]$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$).^[314] In BeB_2C_2 sind die planaren $^2[\text{C}_{3/3}(\text{B}^-)_{3/3}]$ -Schichten tatsächlich wie im Graphit gegeneinander ver-

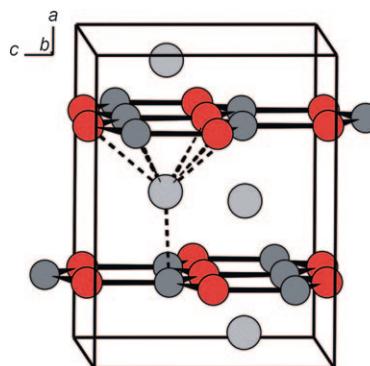


Abbildung 12. $\eta^1\eta^6$ -Koordination für Be in BeB_2C_2 .

schenben, sodass man hier erstmals wirklich von einem Graphit-Analogon sprechen kann. Supraleitende Eigenschaften konnten bis zu einer Temperatur von 4.2 K nicht nachgewiesen werden.^[315] Kürzlich erschien jedoch eine theoretische Arbeit, in der für $\text{Be}_x\text{B}_2\text{C}_2$ mit $x < 1$ Supraleitung vorhergesagt wird,^[316] ähnlich wie im oben beschriebenen Fall der Li-Verbindung.

Alle hier beschriebenen Boride und Boridcarbide mit zweidimensionalen Nichtmetallanordnungen basieren auf dem Sechsring als kleinster Struktureinheit. Von diesem Strukturprinzip weicht eine einzige der bislang bekannten Schichtverbindungen ab: Calciumdiboriddicarbid CaB_2C_2 . Hier findet man Schichten kondensierter Vier- und Achtringe, so genannte 4.8^2 -Netze. Die Kristallstruktur der rotbraunen, feinkristallinen und sehr luftempfindlichen Substanz, die ursprünglich als isotyp zu LaB_2C_2 und CeB_2C_2 beschrieben wurde,^[317] wurde 1998 auf Basis von Röntgenpulverdiffraktogrammen bestimmt (Raumgruppe $I4/mcm$, Nr. 140, $a = 537.3$ pm, $c = 741.6$ pm)^[318] und wenig später durch EELS und DFT-Rechnungen bestätigt.^[319,320] Sie war jedoch schon vorher Gegenstand intensiver Diskussionen, da die Ausordnung der C- und B-Atome, das sogenannte „Coloring“,^[319,320] zunächst nicht zweifelsfrei geklärt worden war. Hückel-Rechnungen zeigten, dass in Abhängigkeit vom „Coloring“ die Stabilität und physikalische Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit) der Verbindung stark variieren sollten. Nachdem nun klar ist, dass die B- und C-Atome in den Schichten und senkrecht zu den Schichten alternierend angeordnet sind, die Verbindung also nicht isotyp zu den Seltenerddiboridcarbiden kristallisiert (z.B. Neutronenbeugungsuntersu-

chungen an CeB_2C_2 , Raumgruppe $P4/mbm$ ^[321]), und dass CaB_2C_2 halbleitend ist, ergibt sich ein schlüssiges Bild. Die Kristallstruktur von CaB_2C_2 lässt sich von der Struktur von CaB_6 über zwei Gruppe-Untergruppe-Übergänge ableiten. Hierzu wird ein translationengleicher Übergang vom Index 3 von $Pm\bar{3}m$ nach $P4/mmm$ und ein klassengleicher Übergang zu $F4/mmc$ (Nicht-Standardaufstellung von $I4/mcm$) vollzogen.^[318]

Nicht erklärt werden kann allerdings ein überraschendes ferromagnetisches Verhalten, das für CaB_2C_2 bis zu einer geschätzten, hohen Curie-Temperatur von 770 K beobachtet wurde.^[322] Die Autoren verglichen diese Beobachtung mit der zum oben beschriebenen $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$, sie ist jedoch mit großer Wahrscheinlichkeit auf nicht-detektierte Verunreinigungen (nachgewiesene Verunreinigungen sind CaO und CaB_6) zurückzuführen, denn Proben, die aus hochreinen Ausgangsstoffen (z.B. destilliertem Calcium) synthetisiert wurden, zeigen diese Eigenschaft nicht.^[323,324]

Weitere Boridcarbide der Hauptgruppenelemente gibt es nicht, mit Ausnahme von Al_3BC_3 und Al_3BC . Al_3BC_3 , das erste Carbidcarborat, enthält neben isolierten C-Atomen die aus Borcarbid und $\text{LiB}_{13}\text{C}_2$ bekannten CBC-Ketten.^[325] Bei Al_3BC_3 handelt es sich um eine wichtige Phase im System „ B_4C “/Al, die im Hinblick auf hochfeste Kompositmaterialien z.B. für den Flugzeugbau intensiv untersucht wird.^[49] Sie wurde in Form hellgelber, transparenter Kristalle durch Hochtemperatursynthese aus den Elementen mit einem Überschuss an Aluminium (Metallschmelze) erhalten. Die linearen Ketten sind zu CO_2 isoelektronisch und können als komplexe Anionen ($\text{C}=\text{B}=\text{C}$)⁵⁻ formuliert und schwingungsspektroskopisch nachgewiesen werden. Der C-B-Abstand beträgt 144 pm, was man mit 143 pm in den CBC-Ketten von B_{13}C_2 vergleichen kann. Die Verbindung ist sehr hart: In Hochdruckuntersuchungen der Gitterparameter wurde ein Kompressionsmodul B_0 von 153 GPa ermittelt,^[326] für die Mikrohärte wird 28 GPa angegeben.

Aluminiumboridcarbid, Al_3BC , ist als aluminiumreiche Phase ebenfalls für die Untersuchung von Kompositwerkstoffen Al/„ B_4C “ relevant. Es wurde in Form schwarzblauer Kristalle durch Hochtemperatursynthese aus den Elementen mit einem Überschuss an Aluminium (Metallschmelze) erhalten.^[327] In Al_3BC befinden sich die Boratome in für sie ungewöhnlichen oktaedrischen Lücken. Normalerweise weisen Metallboride trigonal prismatische Lücken auf, in denen sich die Boratome befinden (z.B. FeB; Ausnahme: Fe_2B mit quadratisch-antiprismatischen Lücken^[299]). Al_3BC ist auch insofern nahezu einzigartig, als es – mit Ausnahme von Mo_2BC ^[328,329] und den Boridcarbiden des Niobs^[330] – das bislang einzige bekannte Boridcarbid ohne B-C-Bindungen ist.

5.5. Eine Boratom-Kette: LiB_{1-x}

LiB_{1-x} ($0 < x < 0.18$) wurde durch Umsetzung der Elemente in Niobampullen bei 723 K erhalten. Röntgenbeugungsuntersuchungen bei Raumtemperatur ergaben eine einzigartige Struktur mit einer fehlgeordneten (bezogen auf andere B-Ketten), inkommensurablen (bezogen auf die Li-

thiumatom-Anordnung), gestreckten Kette von Boratomen, für die nach Simulation der diffusen Streuanteile ein elektronischer Zustand ähnlich dem isoelektronischen Polyethin (Carbin) angenommen wurde.^[331] Neutronenbeugungsuntersuchungen an isotopenreinen Proben unterhalb 150 K^[332] widersprechen jedoch dem Bild alternierender Dreifach- und Einfachbindungen und zeigen vielmehr in einer geordneten, jedoch weiterhin inkommensurablen Phase äquidistante Boratome in der linearen Kette – einen Vergleich mit Cumulen, in dem nur Doppelbindungen auftreten, nahelegend. Die Struktur wurde in einer (3+1)-dimensionalen periodischen Gitter (Obergruppe $P\bar{1}$ ($\alpha\beta\gamma$)) verfeinert. $\text{LiB}_{0.88}$ ist metallisch.

5.6. Andere Borverbindungen der Hauptgruppenelemente

Die Existenz weiterer Lithiumboride, die man in der Literatur findet, ist zweifelhaft: $\text{LiB}_{10.85}$, LiB , Li_2B , Li_5B_4 , Li_3B , Li_7B_6 , LiB_2 , LiB_{10} , LiB_3 .^[333–339]

Es kann hier außerdem festgehalten werden, dass es trotz intensiver Anstrengungen bislang nicht gelungen ist, binäre Boride von Rubidium, Caesium,^[340] Gallium, Indium, Thallium, Zinn, Blei, Antimon, Bismut oder Tellur^[341] herzustellen.

In Kombination mit Übergangsmetallen ist jedoch eine Vielzahl von ternären, borärmeren Phasen bekannt. So wurden in jüngerer Zeit auch Verbindungen von Gallium, Indium und Zinn (z.B. $\text{Ga}_8\text{Ir}_4\text{B}$, $\text{In}_3\text{Ir}_3\text{B}$, $\text{Ni}_{21}\text{In}_2\text{B}_6$, $\text{Ni}_{21}\text{Sn}_2\text{B}_6$) von Jansen et al., Jung et al. sowie Ade beschrieben.^[342–345] Ein Sonderfall, der bezeichnend für das Überraschungspotential von Boriden ist, sind die ternären Boride im System Ni/Al/B.^[346] Ausgehend von der idealen Zusammensetzung $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ können die beiden unterschiedlich koordinierten Al-Atome verschieden substituiert werden. Neben Ni-reichen Phasen $\text{Ni}_{20}\text{Al}_{3-x}\text{Ni}_x\text{B}_6$ ($0 < x < 1$) existieren auch borreiche Phasen $\text{Ni}_{20}\text{Al}_{3-y}\text{B}_{6+4y}$ ($0 < y < 2$), in denen ein Teil der Al-Atome durch B_4 -Tetraeder substituiert wird. Beim Erwärmen wandelt sich die borreiche Phase in das ternäre Borid $\text{Ni}_{12}\text{AlB}_8$ um, in dem neben isolierten Boratomen fünfatomige Fragmente aus Bor-Zickzack-Ketten vorliegen.^[347]

Aufsehen erregte das kürzlich beschriebene erste Borsilicid mit Clathrat-I-Struktur, $\text{K}_7\text{B}_7\text{Si}_{39}$, in dem Boratome die Positionen von Siliciumatomen im Clathratgerüst teilweise besetzen, wie unter anderem durch EELS bewiesen werden konnte.^[348] Von Borsiliciden mit Clathratgerüsten erhofft man sich gute thermoelektrische Eigenschaften.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Die Existenz der beiden Normaldruckmodifikationen von Bor, gemeinhin als α -rhomboedrisches Bor oder B_{12} (hier: $\alpha\text{-B}$) und β -rhomboedrisches Bor oder B_{105} (hier: $\beta\text{-B}$) bezeichnet, scheint gesichert – auch wenn die letzte erfolgreiche Einkristallzucht von $\alpha\text{-B}$ etwa vierzig Jahre zurückliegt und die Zahl der tatsächlich vorhandenen interstitiellen teilbesetzten Boratome in $\beta\text{-B}$ eine gewisse Unschärfe aufweist. Die Grundzustandsenergien für beide Modifikationen liegen

sehr nahe beieinander. α -B ist etwas dichter, härter und nur bei Temperaturen unterhalb ca. 1300 K stabil. β -B erhält man aus der Schmelze. Unter Druck entsteht eine als γ -B₂₈ bezeichnete Phase mit einer von α -B ableitbaren Struktur. Diese ähnelt auch den Strukturen der Borsubverbindungen, für die zumindest B_{4.3+x}C, B₆O_{1-x} und B₆P als weitgehend gesicherte Formeln angegeben werden können. Es sind jedoch auch Varianten mit Si, N, As, S und Se beschrieben worden. Bei diesen Hartstoffen handelt es sich um hochinteressante Verbindungen, die dringend weiterer Charakterisierung bedürfen. Auch von der β -B-Struktur kann man die Struktur binärer Borverbindungen der Hauptgruppenelemente ableiten. In neuerer Zeit wurden insbesondere die Verbindungen LiB_{~10} und MgB_{17.4} genau untersucht. Sie lassen den Schluss zu, dass eine der Boratom-Positionen in der B₂₈-Einheit nur zu 2/3 besetzt ist und diese Einheit demnach besser als B₂₇-Einheit beschrieben werden sollte. Ähnliches ist auch für die Struktur der Elementmodifikation postuliert worden. Das zentrale Boratom in der β -B-Struktur weist demnach eine verzerrt-tetraedrische Koordination auf, die vage an die Koordination der Bor- bzw. Fremdatome in der t-I-Struktur erinnert. Die t-I- und die t-II-Struktur erscheinen für die Elementmodifikationen wenig abgesichert, es gibt aber Metallboride und -boridcarbide, deren Kristallstrukturen analoge Gerüste aus Borpolyedern zeigen und die bezüglich der elektronischen Situation als Bezugssysteme dienen können.

Die Identität und Kristallstrukturen weiterer borreicher Boride wurden beschrieben und bewertet. Man findet für borreiche Verbindungen der Hauptgruppenelemente verknüpfte Oktaeder, pentagonale Bipyramiden, (Trigon)Dodekaeder, zweifach überdachte Antiprismen und natürlich Ikosaeder, aber auch Schichtstrukturen aus kondensierten Sechsringen oder Acht- und Vierringen, sowie eine Verbindung mit einer linearen Kette von Boratomen. Generell ist bei den borreichen Boriden eine klare Tendenz zur Bildung elektronenpräziser Verbindungen zu beobachten.

Die elektronische Struktur borreicher Verbindungen, ihre Bindungssituation und – daraus resultierend – physikalischen Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Seebeck-Koeffizienten, Magnetismus etc. werden, gerade in jüngster Zeit, intensiv untersucht und häufig kontrovers diskutiert. Nicht alle Postulate zu ihrer Deutung halten einer Überprüfung statt, wie es der Diskurs zum „Modell des freien Elektronengases“ zeigt. Es kann auch betont werden, dass eine kritische Überprüfung der Basis der Schlussfolgerungen häufig angeraten wäre, sei es die Güte der Proben bei experimentellen Untersuchungen oder aber die Qualität der den theoretischen Rechnungen zugrundeliegenden Strukturmodelle. Hier ist noch viel zu tun. Die Festkörperchemie des Elementes Bor ist auf den unterschiedlichen Ebenen voller Fußangeln, was ihr an Reiz nichts nimmt.

Wir danken Prof. Dr. Brigitte Eisenmann und Dr. Kathrin Hofmann für die kritische Durchsicht des Manuskripts und Alexis Pediaditakis für das Erstellen der meisten Abbildungen.

Eingegangen am 16. Juni 2009
Online veröffentlicht am 14. Oktober 2009

- [1] J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, New York, **1974**, S. 48–82.
- [2] E. Amberger, W. Stumpf, *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Boron*, 8. Aufl., System-Nr. 13, Supplement Vol. 2 (Hrsg.: K.-C. Buschbeck), Springer, Berlin, **1981**.
- [3] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, S. 1044–1047.
- [4] a) A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Nature* **2009**, 457, 863–867; b) V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, A. R. Oganov, *J. Superhard Mater.* **2008**, 30, 428–429; c) A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Nature* **2009**, 460, 292.
- [5] a) E. Yu. Zarechnaya, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, V. Dimitriev, N. Miyajima, A. El Goresy, H. F. Braun, S. van Smaalen, I. Kantor, A. Kantor, V. Prakapenka, M. Hanfland, A. S. Mikhaylushkin, I. A. Abrikosov, S. I. Simak, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, 102, 185501; b) E. Yu. Zarechnaya, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia, N. Miyajima, Y. Filinchuk, D. Chernyshov, V. Dimitriev, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, 9, 44209.
- [6] M. I. Eremets, V. V. Struzhkin, H.-K. Mao, R. J. Hemley, *Science* **2001**, 293, 272–274.
- [7] U. Häussermann, S. I. Simak, R. Ahuja, B. Johansson, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 065701.
- [8] S. K. Bose, T. Kato, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 184509.
- [9] H. Moissan, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 6, 296–304.
- [10] F. von Crell, *Ann. Chim.* **1800**, 35, 202.
- [11] L. J. Gay-Lussac, L.-J. Thénard, *Rech. Phys. Chim.* **1811**, 1, 276–293.
- [12] H. Davy, *Gilb. Ann.* **1810**, 73, 16.
- [13] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zentani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, 410, 63–64.
- [14] <http://www.columbussuperconductors.com/>.
- [15] E. Weintraub, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1909**, 16, 165–184.
- [16] K. Wade, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, 8, 559–562.
- [17] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311–319.
- [18] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnan, P. D. Pancharatna, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4313–4323.
- [19] E. D. Jemmis, M. M. Balakrishnan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 93–144.
- [20] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1988**.
- [21] B. Krebs, H.-U. Hürter, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 479–480; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 481–482.
- [22] O. Conrad, C. Jansen, B. Krebs, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3396–3407; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 3208–3218.
- [23] H. C. Longuet-Higgins, M. de V. Roberts, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1954**, 224, 336.
- [24] W. N. Lipscomb, D. Britton, *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 275–280.
- [25] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 2872–2883.
- [26] R. Hoffmann, W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, 2179–2189.
- [27] K. Hofmann, M. H. Prosenc, B. Albert, *Chem. Commun.* **2007**, 3097–3099.
- [28] M. Panda, K. Hofmann, M. H. Prosenc, B. Albert, *Dalton Trans.* **2008**, 3956–3958.
- [29] D. Förster, S. Scheins, P. Luger, D. Lentz, W. Preetz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3169–3172.
- [30] T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters*, Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [31] N. G. Chopra, R. J. Luyken, K. Cherrey, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, *Science* **1995**, 269, 966.

- [32] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncey, G. Hug, H. Pascard, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 4737–4740.
- [33] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncey, N. Schramchenko, G. Hug, C. Colliex, H. Pascard, *Carbon* **1998**, *36*, 743–752.
- [34] R. Arenal, O. Stéphan, M. Kociak, D. Taverna, A. Loiseau, C. Colliex, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 127601.
- [35] S. Enouz, O. Stéphan, M. Glerup, J. L. Cochon, C. Colliex, A. Loiseau, *Phys. Status Solidi B* **2006**, *243*, 3246–3251.
- [36] S. Enouz-Védrenne, O. Stéphan, M. Glerup, J.-L. Cochon, C. Colliex, A. Loiseau, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16422–16430.
- [37] K. Suenaga, C. Colliex, N. Demoncey, A. Loiseau, H. Pascard, F. Willaime, *Science* **1997**, *278*, 653–655.
- [38] M. J. Pender, L. G. Sneddon, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 280–283.
- [39] D. T. Welna, J. D. Bender, X. Wei, L. G. Sneddon, H. R. Allcock, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 859–862.
- [40] U. Kusari, Z. Bao, Y. Cai, G. Ahmad, K. H. Sandhage, L. G. Sneddon, *Chem. Commun.* **2007**, 1177–1179.
- [41] C. Kapfenberger, K. Hofmann, B. Albert, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 925–930.
- [42] F. Liu, W. J. Liang, Z. J. Su, J. X. Xia, S. Z. Deng, J. Chen, J. C. She, N. S. Xu, J. F. Tian, C. M. Shen, H.-J. Gao, *Ultramicroscopy* **2009**, *109*, 447–450.
- [43] X.-J. Wang, J.-F. Tian, J.-F. Bao, L.-H. Bao, T.-Z. Yang, C. Hui, F. Liu, C.-M. Shen, N.-S. Xu, H.-J. Gao, *Chin. Phys. B* **2008**, *17*, 3827–3835.
- [44] K. Kirihara, H. Hyodo, H. Fujihisa, Z. Wang, K. Kawaguchi, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, K. Soga, K. Kimura, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2799–2804.
- [45] X. Tao, J. Liu, G. Koley, X. Li, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 4091–4096.
- [46] Z. Wang, Y. Shimizu, T. Sasaki, K. Kimura, N. Koshizaki, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *368*, 663–667.
- [47] D. Gabel, Y. Endo in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Noeth), VCH, Weinheim, **2004**, S. 95–125.
- [48] D. Gabel, *Chem. Unserer Zeit* **1997**, *31*, 235–240.
- [49] a) D. C. Halverson, A. Pyzik, I. Aksay, *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **1985**, *6*, 736–744; b) A. Pyzik, D. Beaman, *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, *78*, 305–312; c) J. C. Viala, G. Gonvallez, J. Bioux, *J. Mater. Sci. Lett.* **1992**, *11*, 711–714.
- [50] H. Zhang, Q. Zhang, J. Tang, L.-C. Qin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2862–2863.
- [51] H. J. Tromp, P. van Gelderen, P. J. Kelly, G. Brocks, P. A. Bobbert, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 016401.
- [52] S. Hayun, A. Weizmann, H. Dilman, M. P. Dariel, N. Frage, *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *176*, 012009.
- [53] M. L. Wilkins in *Boron and Refractory Borides*, (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, Berlin, **1977**, S. 633–648.
- [54] R. Telle, *Chem. Unserer Zeit* **1988**, *22*, 93–99.
- [55] R. Riedel, *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 549–560.
- [56] *Handbook of Ceramic Hard Materials* (Hrsg.: R. Riedel), VCH, Weinheim, **2000**.
- [57] L. Schlapbach, A. Züttel, *Nature* **2001**, *414*, 353–358.
- [58] A. Züttel, A. Borgschulte, S.-I. Orimo, *Scr. Mater.* **2007**, *56*, 823–828.
- [59] T. B. Marder, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8262–8264; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8116–8118.
- [60] C. Won, P. J. Carroll, L. G. Sneddon, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 855–864.
- [61] S. H. Lim, J. Luo, W. Ji, J. Lin, *Catal. Today* **2007**, *120*, 346–350.
- [62] F. E. Pinkerton, M. S. Meyer, G. P. Meisner, M. P. Balogh, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 7967–7974.
- [63] <http://www.aboutus.org/MillenniumCell.com>.
- [64] Y. Imai, M. Mukaida, M. Ueda, A. Watanabe, *Intermetallics* **2001**, *9*, 721–734.
- [65] H. Werheit, *Mater. Sci. Eng. B* **1995**, *29*, 228–232.
- [66] F. H. Horn, Gen. Elec. Co., Boron, Synthesis Structure and Properties, Proceedings of the Conference on Boron, **1960**, S. 110–115.
- [67] L. V. McCarty, J. S. Kasper, F. H. Horn, B. F. Decker, A. E. Newkirk, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2592.
- [68] E. Amberger, W. Dietze, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, *332*, 131–139.
- [69] G. Will, B. Kiefer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2100–2104.
- [70] M. J. van Setten, M. A. Uijtewaal, G. A. de Wijs, R. A. de Groot, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2458–2465.
- [71] F. H. Horn, *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, 1611–1612.
- [72] R. Franz, H. Werheit, *AIP Conf. Proc.* **1991**, *231*, 29–36.
- [73] M. Terauchi, Y. Kawamata, M. Tanaka, M. Takeda, K. Kimura, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 156–159.
- [74] A. Masago, K. Shirai, H. Katayama-Yoshida, *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 104102.
- [75] R. J. Nelmes, J. S. Loveday, D. R. Allan, J. M. Besson, G. Hamel, P. Grima, S. Hull, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 7668–7673.
- [76] Landolt-Börnstein, *Non-Tetrahedrally Bonded Binary Compounds II: Supplement to Vol. III/17 g* (Print Version), Revised and Updated Edition of Vol. III/17 g (CD-ROM) (Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology—New Series) by S. Kück, H. Werheit, O. Madelung, **2000**.
- [77] M. Kobayashi, I. Higashi, M. Takami, *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 211–214.
- [78] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 503–506.
- [79] F. H. Horn, *J. Electrochem. Soc.* **1959**, *106*, 905–906.
- [80] B. Morosin, A. W. Mullendore, D. Emin, G. A. Slack, *AIP Conf. Proc.* **1986**, *140*, 70–86.
- [81] S. Hosoi, H. Kim, T. Nagata, K. Kirihara, K. Soga, K. Kimura, K. Kato, M. Takata, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2007**, *76*, 044602.
- [82] M. Fujimori, T. Nakata, T. Nakayama, E. Nishibori, K. Kimura, M. Takata, M. Sakata, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 4452–4455.
- [83] D. Emin, *J. Solid State Chem.* **2006**, *179*, 2791–2798.
- [84] U. Kuhlmann, H. Werheit, *J. Alloys Compd.* **1994**, *205*, 87–91.
- [85] K. Shirai, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 12235–12243.
- [86] N. Vast, S. Baroni, G. Zerah, J. M. Besson, A. Polian, M. Grimsditch, J. C. Chervin, *Phys. Status Solidi B* **1996**, *198*, 115–119.
- [87] R. Lazzari, N. Vast, J. M. Besson, S. Baroni, A. Dal Corso, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3230–3233.
- [88] T. S. Koritsanszky, P. Coppens, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583–1627.
- [89] V. Geis, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2009**.
- [90] D. E. Sands, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5582–5583.
- [91] F. H. Horn, *J. Appl. Phys.* **1959**, *30*, 1612–1613.
- [92] P. Runow, *J. Mater. Sci.* **1972**, *7*, 499–511.
- [93] W. Hayami, S. Otani, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 10394–10397.
- [94] H. Werheit, *Festkörperprobleme* **1970**, *10*, 189–226.
- [95] B. Kolakowski, *Acta Phys. Pol.* **1962**, *22*, 439–440.
- [96] D. Geist, R. Kloss, H. Follmer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 1800–1802.
- [97] J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes, *J. Solid State Chem.* **1970**, *1*, 268–277.
- [98] B. Callmer, *Acta Crystallogr. Sect. A* *Acta Crystallogr. B* **1977**, *33*, 1951–1954.
- [99] G. A. Slack, C. I. Hejna, M. F. Garbauskas, J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.* **1988**, *76*, 52–63.
- [100] J. Economy in *Boron and Refractory Borides*, (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, Berlin, **1977**, S. 78–95.
- [101] G. Cordier, V. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1993**, *48*, 1035–1040.
- [102] B. Eisenmann, G. Cordier in *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, New York, **1996**, Kap. 2, S. 103–105.
- [103] R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5507.

- [104] D. L. V. K. Prasad, M. M. Balakrishnarajan, E. D. Jemmis, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 195102.
- [105] M. Widom, M. Milhalkovic, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 064113.
- [106] T. Ogitsu, F. Gygi, J. Reed, Y. Motome, E. Schwegler, G. Galli, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1903–1909.
- [107] A. W. Laubengayer, D. T. Hurd, A. E. Newkirk, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1924–1931.
- [108] J. L. Hoard, S. Geller, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1892–1893.
- [109] J. L. Hoard, R. E. Hughes, D. E. Sands, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4507–4515.
- [110] a) E. Amberger, K. Ploog, *J. Less-Common Met.* **1971**, 23, 21–31; b) K. Ploog, E. Amberger, *J. Less-Common Met.* **1971**, 23, 33–42.
- [111] K. Ploog, H. Schmidt, E. Amberger, G. Will, K. H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* **1972**, 29, 161–169.
- [112] S. Lee, D. M. Bylander, S. W. Kim, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 3248–3251.
- [113] D. B. Sullenger, K. D. Phipps, P. W. Seabaugh, C. R. Hudgens, D. E. Sands, J. S. Cantrell, *Science* **1969**, 163, 935–937.
- [114] W. Hayami, S. Otani, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 688–692.
- [115] G. Will, K. Ploog, *Nature* **1974**, 251, 406–408.
- [116] G. Will, K. H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* **1976**, 47, 33–38.
- [117] M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper, K. Ploog, *J. Solid State Chem.* **1979**, 28, 289–301.
- [118] M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper, K. Ploog, *J. Less-Common Met.* **1979**, 67, 1–6.
- [119] Ch. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 9. Aufl., R. Oldenbourg, München, 1991.
- [120] H. Binnenbrück, H. Werheit, *Z. Naturforsch. A* **1979**, 34, 787–798.
- [121] D. L. V. K. Prasad, M. M. Balakrishnarajan, E. D. Jemmis, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 195102.
- [122] R. H. Wentorf, *Science* **1965**, 147, 49–50.
- [123] G. Tammann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1920**, 110, 166–168.
- [124] G. Tammann, *Z. Metallkd.* **1929**, 21, 277–282.
- [125] B. Albert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1679–1685.
- [126] B. Albert, Habilitationsschrift, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1999.
- [127] N. Vojteer, J. Stauffer, H. Hillebrecht, K. Hofmann, M. Panda, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 653–659.
- [128] P. Lebeau, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1899**, 128, 993.
- [129] H. Hillebrecht, Habilitationsschrift, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 1997.
- [130] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7156–7184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6996–7023.
- [131] I. Higashi, M. Kobayashi, Y. Takahashi, S. Okada, K. Hamano, *J. Cryst. Growth* **1990**, 99, 998–1004.
- [132] G. A. Slack, D. W. Oliver, F. H. Horn, *Phys. Rev. B* **1971**, 4, 1714–1720.
- [133] B. Amsler, Z. Fisk, J. L. Sarrao, S. von Molnar, M. W. Meisel, F. Sharifi, *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 8747–8750.
- [134] J. Etourneau, J.-P. Mercurio, P. Hagenmuller in *Boron and Refractory Borides* (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, Berlin, **1977**, S. 115–138.
- [135] H. R. Ott, M. Chernikov, E. Felder, L. Degiorgi, E. G. Moshopoulou, Z. Fisk, *Z. Phys. B* **1997**, 102, 337–345.
- [136] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2916–2926.
- [137] N. Vojteer, M. Schroeder, C. Röhr, H. Hillebrecht, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 7331–7342.
- [138] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 3450–3458.
- [139] T. Ludwig, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 1623–1629.
- [140] N. Vojteer, H. Hillebrecht, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 172–175; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 165–168.
- [141] J. Bouix, R. Hille, *J. Less-Common Met.* **1976**, 47, 67–71.
- [142] M. Bauer, D. Fofanov, J. A. Broekaert, B. Albert, Manuscript in Vorbereitung.
- [143] F. Meyer, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **1998**.
- [144] D. Fofanov, Dissertation, Universität Hamburg, **2006**.
- [145] S. Rades, B. Albert, Manuscript in Vorbereitung.
- [146] R. F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, Plenum, New York, **1996**.
- [147] L. A. J. Garvie, A. J. Craven, R. Brydson, *Am. Mineral.* **1995**, 80, 1132–1144.
- [148] C. Hébert-Souche, P.-H. Louf, P. Blaha, M. Nelhiebel, J. Luitz, P. Schattschneider, K. Schwarz, B. Jouffrey, *Ultramicroscopy* **2000**, 83, 9–16.
- [149] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, L. Luitz, *Wien2k: An Augmented Plane Wave and Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Technische Universität Wien, **2001**.
- [150] K. Hofmann, R. Gruehn, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2691–2696.
- [151] K. Hofmann, B. Albert, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 896–898.
- [152] K. Hofmann, X. Rocquefelte, J.-F. Halet, C. Bähtz, B. Albert, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 2333–2336; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 2301–2303.
- [153] B. Albert, K. Hofmann, C. Fild, H. Eckert, M. Schleifer, R. Gruehn, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2531–2536.
- [154] N. Vast, J. Sjakste, E. Betranhandy, *J. Phys Conf. Ser.* **2009**, 176, 012002.
- [155] H.-J. Sterzl, US Patent 6444894, **2002**.
- [156] H. Werheit, P. Runow, H. G. Leis, *Phys. Status Solidi A* **1970**, 2, 125–129.
- [157] a) T. Mori, A. Nomura, T. Shishido, K. Nakajira, 28th International Conference on Thermoelectrics, 26–30.7.2009, Freiburg; b) H. Kleinke, University of Waterloo, Kanada, persönliche Mitteilung.
- [158] T. Mori in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 38 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, J. C. Bünzli, V. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam, **2008**, S. 106–173.
- [159] A. C. Switendick, B. Morosin, *AIP Conf. Proc.* **1991**, 231, 205–211.
- [160] G. Will, K. H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* **1976**, 44, 87–97.
- [161] B. Morosin, T. L. Aselage, D. Emin, *AIP Conf. Proc.* **1991**, 231, 193–196.
- [162] T. Ludwig, H. Hillebrecht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [163] H. Hubert, L. A. J. Garvie, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 356–364.
- [164] V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, *J. Solid State Chem.* **2009**, 182, 1359–1364.
- [165] N. Vojteer, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2009**.
- [166] B. Morosin, A. W. Mullendore, D. Emin, *AIP Conf. Proc.* **1986**, 218, 70–86.
- [167] E. Amberger, P. A. Rauh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1974**, 30, 2549–2553.
- [168] E. Amberger, P. A. Rauh, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 972–973.
- [169] B. Morosin, T. L. Aselage, R. S. Feigelson, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1987**, 97, 145–149.
- [170] M. Olofsson, T. Lundstroem, *J. Alloys Compd.* **1997**, 257, 91–95.
- [171] H. Hubert, L. A. J. Garvie, B. Devouard, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 1530–1538.
- [172] V. I. Matkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 1804–1806.

- [173] H. Bolmgren, T. Lundström, *J. Alloys Compd.* **1993**, 202, 73–76.
- [174] H. Hillebrecht, F. D. Meyer, 8. Vortragstagung der Fachgruppe Festkörperchemie der GDCh, Darmstadt, **1996**.
- [175] N. Vojteer, K. Hofmann, B. Albert, H. Hillebrecht, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2009**, 29, 21.
- [176] <http://www.esk.com/de/werkstoffe/werkstoff/borcarbid-b4c.html>.
- [177] H. Okamoto, *J. Phase Equilib.* **1992**, 13, 436; *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International, Materials Park, Ohio, **2000**.
- [178] A. Kirfel, A. Gupta, G. Will, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, 35, 1052–1059.
- [179] G. H. Kwei, B. Morosin, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8031–8039.
- [180] B. Morosin, G. H. Kwei, A. C. Lawson, T. L. Aselage, D. Emin, *J. Alloys Compd.* **1995**, 226, 121–125.
- [181] H. Werheit, H. W. Rotter, F. D. Meyer, H. Hillebrecht, S. O. Shalamberidze, T. G. Abzianidze, G. G. Esadze, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 569–574.
- [182] H. Werheit, U. Kuhlmann, *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 260–263.
- [183] H. Werheit, H. Haupt, *Z. Naturforsch. A* **1987**, 42, 925–934.
- [184] H. Werheit, *Proc. 9th Int. Symp. Boron, Borides Rel. Comp.*, Duisburg (Deutschland), **1987**, S. 142–151.
- [185] H. Werheit, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, 19, 186207.
- [186] M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, R. Hoffmann, *New J. Chem.* **2007**, 31, 473–485.
- [187] H. Neidhard, R. Mattes, H. J. Becher, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, 26, 315–317.
- [188] H. Hubert, B. Devouard, L. A. J. Garvie, M. O'Keeffe, P. R. Buseck, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, *Nature* **1998**, 391, 376–378.
- [189] H. F. Rizzo, W. C. Simmons, H. O. Bielstein, *J. Electrochem. Soc.* **1962**, 109, 1079.
- [190] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60. Aufl. (Hrsg.: R. C. East), CRC, Boca Raton, **1981**.
- [191] S. Lee, S. W. Kim, D. M. Bylander, L. Kleinmann, *Phys. Rev. B* **1991**, 44, 3550.
- [192] L. A. J. Garvie, H. Hubert, W. T. Petuskey, P. F. McMillan, P. R. Buseck, *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 365–371.
- [193] C. M. Sung, M. Sung, *Mater. Chem. Phys.* **1996**, 43, 1–18.
- [194] J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, 31, 1–23.
- [195] V. L. Solozhenko, Y. Le Godec, O. O. Kurakevych, *C. R. Chim.* **2006**, 9, 1472–1475.
- [196] O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2007**, 63, i80–i82.
- [197] M. Wörle, H. Meyer zu Altenschildesche, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1998**, 264, 107–114.
- [198] M. Häberlen, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1959–1962.
- [199] R. A. Burmeister, P. E. Greene, *Trans. Metall. Soc. AIME* **1967**, 239, 408–413.
- [200] M. Schroeder, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2009**.
- [201] J. L. Peret, *J. Am Ceram. Soc.* **1964**, 47, 44–46.
- [202] T. Schlöder, Diplomarbeit, Universität Freiburg, **2009**.
- [203] H. Moisson, A. Stock, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1900**, 131, 139.
- [204] G. N. Makarenko in *Boron and Refractory Boride*, (Hrsg.: V. I. Matkovich), Springer, Berlin, **1977**, S. 310–330.
- [205] B. Magnusson, C. Brosset, *Acta Chem. Scand.* **1962**, 16, 449–455.
- [206] M. Jansen, B. Jäschke, T. Jäschke, *Struct. Bonding (Berlin)* **2002**, 101, 138–191.
- [207] H. P. Baldus, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 338–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 328–343.
- [208] M. Vlasse, G. A. Slack, M. Garbauskas, J. S. Kasper, J. C. Viala, *J. Solid State Chem.* **1986**, 63, 31–45.
- [209] I. Higashi, T. Tanaka, K. Kobayashi, Y. Ishizawa, M. Takami, *J. Solid State Chem.* **1997**, 133, 11–15.
- [210] S. Gunji, H. Kamimura, T. Nakayama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1993**, 62, 2408–2418.
- [211] S. Gunji, H. Kamimura, *Proc. 11th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds*, **1993**, 35–38.
- [212] C. Kapfenberger, Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen, **2000**.
- [213] S. A. Andersson, T. Lundström, *J. Solid State Chem.* **1970**, 2, 603–611.
- [214] M. Kobayashi, I. Higashi, H. Matsuda, K. Kimura, *J. Alloys Compd.* **1995**, 221, 120–124.
- [215] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2900–2907.
- [216] S. Brutti, M. Colapietro, G. Baldacci, L. Barba, P. Manfrinetti, A. Palenzona, *Intermetallics* **2002**, 10, 811–817.
- [217] G. Giunchi, L. Malpezzi, N. Masciocchi, *Solid State Sci.* **2006**, 8, 1202–1208.
- [218] H. Hyodo, S. Araake, S. Hosoi, K. Soga, Y. Sato, M. Terauchi, K. Kimura, *Phys. Rev. B* **2008**, 77, 024515.
- [219] I. Higashi, H. Iwasaki, T. Ito, T. Lundstroem, S. Okada, L. E. Tergenius, *J. Solid State Chem.* **1989**, 82, 230–238.
- [220] M. Vlasse, J. C. Viala, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 181–188.
- [221] J. Roger, V. Babizhetsky, J.-F. Halet, R. Guérin, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 4167–4174.
- [222] T. Lundstrom, L. E. Tergenius, *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 341–348.
- [223] a) H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 306, 217–223; b) H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, 321, 217–223.
- [224] F. X. Zhang, F. F. Xu, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 3070–3074.
- [225] K. Krogmann, H. J. Becher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 392, 197–208.
- [226] E. Amberger, K. Polborn, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, 31, 949–953.
- [227] E. Amberger, K. Polborn, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1976**, 32, 974–975.
- [228] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* **1960**, 13, 1030.
- [229] M. Picon, P. Pichat, J. Cueilleron, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1964**, 258, 5877–5882.
- [230] I. Higashi, Y. Takahashi, *J. Less-Common Met.* **1985**, 108, 177–188.
- [231] E. Amberger, H. P. Gerster, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, 36, 672–675.
- [232] L. K. Lamikhov, V. A. Neronov, V. N. Rechkin, T. I. Samsonova, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1969**, 5, 1214–1217; L. K. Lamikhov, V. A. Neronov, V. N. Rechkin, T. I. Samsonova, *Inorg. Mater.* **1969**, 5, 1034–1036.
- [233] V. Adasch, K.-U. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2150–2157.
- [234] F. D. Meyer, H. Hillebrecht, *Schr. Forschungszent. Juelich Reihe Energietechn./Energy Technol.* **2000**, 15, 161–164.
- [235] H. Werheit, R. Schmeichel, F. D. Meyer, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 75–78.
- [236] I. Morrison, D. M. Bylander, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 10872–10875.
- [237] J. Guo, H. Wang, M. Zhu, J. Zhu, H. Yan, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1211–1214.
- [238] I. Higashi, T. Sakurai, T. Atoda, *J. Solid State Chem.* **1977**, 20, 67–77.
- [239] J. S. Kasper, M. Vlasse, R. Naslain, *J. Solid State Chem.* **1977**, 20, 281–285.
- [240] I. Higashi, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 168–170.
- [241] E. D. Jemmis, D. L. V. K. Prasad, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2768–2774.

- [242] A. Pediaditakis, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2009**.
- [243] A. J. Perrotta, W. D. Townes, J. A. Potenza, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 1223–1229.
- [244] R. Mattes, K.-F. Tebbe, H. Neidhard, H. Rethfeld, *J. Less-Common Met.* **1976**, 47, 29–32.
- [245] J. Chan, F. R. Fronczek, *J. Solid State Chem.* **2002**, 163, 385–389.
- [246] N. Vojteer, J. Stauffer, M. Schroeder, H. Hillebrecht, *Chem. Eur. J.* **2008**, DOI: 10.1002/chem.200802328.
- [247] H. W. Rotter, N. Vojteer, H. Hillebrecht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [248] J. R. Salvador, D. Bile, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1973–1976; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1929–1932.
- [249] B. Hirsche, Dissertation, Universität Bayreuth, **2005**.
- [250] M. M. Balakrishnarajan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 13119–13131.
- [251] A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.* **2001**, 216, 45.
- [252] D. Kotzott, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2009**.
- [253] A. Guette, M. Barret, R. Naslain, P. Hagenmuller, L.-E. Ter-genius, T. Lundstroem, *J. Less-Common Met.* **1981**, 82, 325–334.
- [254] J. S. Peters, J. M. Hill, A. M. Russell, *Scr. Mater.* **2006**, 54, 813–816.
- [255] T. Ito, I. Higashi, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, 39, 239–243.
- [256] I. Higashi, T. Ito, *J. Less-Common Met.* **1983**, 92, 239–246.
- [257] V. I. Matkovich, J. Economy, R. F. Giese, Jr., R. Barrett, *Acta Crystallogr.* **1965**, 19, 1056–1058.
- [258] H. Moissan, P. Williams, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1897**, 125, 1095–1096.
- [259] D. P. Young, D. Hall, M. E. Torelli, Z. Fisk, J. L. Sarrao, J. D. Thompson, H.-R. Ott, S. B. Oseroff, R. G. Goodrich, R. Zysler, *Nature* **1999**, 397, 412–414.
- [260] K. Matsubayashi, M. Maki, T. Suzuki, T. Nishioka, N. K. Sato, *Nature* **2002**, 420, 143–144.
- [261] C. Meegoda, M. Trenary, T. Mori, S. Otani, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 172410.
- [262] M. E. Zhitomirsky, T. M. Rice, V. I. Anisimov, *Nature* **1999**, 402, 251–253.
- [263] Z. Fisk, H. R. Ott, V. Barzykin, L. P. Gor'kov, *Physica B* **2002**, 312–313, 808–810.
- [264] M. von Stackelberg, F. Neumann, *Z. Phys. Chem. Abt. B* **1932**, 19, 314.
- [265] B. Albert, K. Schmitt, *Chem. Commun.* **1998**, 2373–2374.
- [266] B. Albert, K. Schmitt, *Chem. Mater.* **1999**, 11, 3406–3409.
- [267] G. Mair, H. G. von Schnerring, M. Wörle, R. Nesper, T. K. Chatterji, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1207–1211.
- [268] K. Hofmann, B. Albert, Manuskript in Vorbereitung.
- [269] E. Zintl, *Angew. Chem.* **1939**, 52, 1–6.
- [270] H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller, *Angew. Chem.* **1973**, 85, 742–760; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1973**, 12, 694–712.
- [271] R. Naslain, J. Étourneau, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1966**, 263, 484–487.
- [272] A. Ammar, M. Ménétrier, A. Villesuzanne, S. Matar, B. Chevalier, J. Etourneau, G. Villeneuve, J. Rodriguez-Carvajal, H.-J. Koo, A. I. Smirnov, M.-H. Whangbo, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4974–4987.
- [273] B. Albert, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1135–1137; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1117–1118.
- [274] K. Hofmann, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 709–713.
- [275] G. Mair, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *J. Solid State Chem.* **1988**, 75, 30–40.
- [276] P. G. Perkins, D. R. Armstrong, A. Breeze, *J. Phys. C* **1975**, 8, 3558–3570.
- [277] R. Monnier, B. Delley, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 193403.
- [278] S. Massidda, R. Monnier, E. Stoll, *Eur. Phys. J. B* **2000**, 17, 645–649.
- [279] K. Schmitt, C. Stückl, H. Ripplinger, B. Albert, *Solid State Sci.* **2001**, 3, 321–327.
- [280] M. Takeda, T. Fukuda, F. Domingo, T. Miura, *J. Solid State Chem.* **2003**, 177, 471–475.
- [281] M. Takeda, M. Terui, N. Takahashi, N. Ueda, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2823–2826.
- [282] M. Frotscher, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [283] F. Stober, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- [284] Z. Dong, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11299–11303.
- [285] S. C. Sevov, J. D. Corbett, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 128–132.
- [286] A. Mironov, S. Kazakov, J. Jun, J. Karpinski, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2002**, 58, i95–i97.
- [287] F. Zhang, A. Leithe-Jasper, J. Xu, T. Mori, Y. Matsui, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **2001**, 157, 174–180.
- [288] A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, L. Bourgeois, T. Mori, Y. Michiue, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 431–438.
- [289] S.-J. Kim, F. Kraus, T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1469–1478.
- [290] T. Ludwig, B. Hirsche, H. Hillebrecht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [291] A. Guette, R. Naslain, J. Galy, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1972**, 275, 41.
- [292] R. Naslain, A. Guette, M. Barret, *J. Solid State Chem.* **1973**, 8, 68–85.
- [293] R. Schmitt, B. Blaschkowski, K. Eichele, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 3067–3073.
- [294] K. Hofmann, B. Albert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [295] M. B. Yahia, O. Reckeweg, R. Gautier, J. Bauer, T. Schleid, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6137–6143.
- [296] S. C. Weaver, U.S. Pat. Appl. Publ. 961,523, **2003**.
- [297] W. Hofmann, W. Jaenicke, *Naturwissenschaften* **1935**, 23, 851.
- [298] M. E. Jones, R. E. Marsh, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 1434–1436.
- [299] C. Kapfenberger, B. Albert, R. Pöttgen, H. Huppertz, *Z. Kristallogr.* **2006**, 221, 477–481.
- [300] V. Tsirelson, A. Stash, M. Kohout, H. Rosner, H. Mori, S. Sato, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, Y. Grin, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2003**, 59, 575–583.
- [301] U. Burkhardt, V. Gurin, F. Haarmann, H. Borrmann, W. Schnelle, A. Yaresko, Y. Grin, *J. Solid State Chem.* **2004**, 177, 389–394.
- [302] S. Margadonna, K. Prassides, I. Arvanitidis, M. Pissas, M. Papavassiliou, A. N. Fitch, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 014518.
- [303] S. Lee, *Physica C* **2003**, 385, 31–41.
- [304] S. Lee, T. Masui, A. Yamamoto, H. Uchiyama, S. Tajima, *Physica C* **2003**, 297, 7–13.
- [305] S. M. Kazakov, R. Puzniak, K. Rogacki, A. V. Mironov, N. D. Zhigadlo, J. Jun, Ch. Soltmann, B. Batlogg, J. Karpinski, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 024533.
- [306] A. Talapatra, S. K. Bandyopadhyay, P. Sen, R. Kumar, P. Mukherjee, P. Barat, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2006**, 244, 261–263.
- [307] M. Wörle, R. Nesper, Z. Anorg. Allg. Chem. **1995**, 621, 1153–1159.
- [308] M. C. Böhm, *Theor. Chim. Acta* **1983**, 62, 351.
- [309] A. M. Fogg, J. Meldrum, G. R. Darling, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10043–10053.

- [310] H. Rosner, A. Kitaigorodsky, W. E. Pickett, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 88, 127001.
- [311] Z.-L. Liu, X.-R. Chen, Y.-L. Wang, *Phys. B* **2006**, 381, 139–143.
- [312] M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **1994**, 216, 75–83.
- [313] L. Y. Markovskii, N. V. Vekshina, Y. D. Kondrasehv, I. M. Stroganova, *J. Appl. Chem.* **1966**, 39, 10–16.
- [314] O. Kwon, M. L. McKee, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10133–10138.
- [315] K. Hofmann, B. Albert, Manuskript in Vorbereitung.
- [316] A. H. Moudden, *Eur. Phys. J. B* **2008**, 64, 173–183.
- [317] T. Bréant, D. Pensec, J. Bauer, J. Debuigne, *C. R. Séances Acad. Sci. Ser. C* **1978**, 287, 261–264.
- [318] B. Albert, K. Schmitt, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 6159–6163.
- [319] J. K. Burdett, E. Canadell, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3971–3976.
- [320] X. Rocquefelte, S. E. Boulefel, M. Ben Yahia, J. Bauer, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 7714–7717; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 7542–7545.
- [321] J. van Duijn, K. Suzuki, J. P. Attfield, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 373–374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 365–366.
- [322] J. Akimitsu, K. Takenawa, K. Suzuki, H. Harima, Y. Kuramoto, *Science* **2001**, 293, 1125–1128.
- [323] K. Hofmann, B. Albert, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [324] T. Mori, S. Otani, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2002**, 71, 1789–1790.
- [325] H. Hillebrecht, F. D. Meyer, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2655–2657; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2499–2500.
- [326] V. L. Solozhenko, F. D. Meyer, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2000**, 154, 254–256.
- [327] F. D. Meyer, H. Hillebrecht, *J. Alloys Compd.* **1997**, 252, 98–102.
- [328] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, *Monatsh. Chem.* **1963**, 94, 565–568.
- [329] G. S. Smith, A. G. Tharp, Q. Johnson, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, 25, 698–701.
- [330] H. Hillebrecht, K. Gebhardt, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1492–1495; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1445–1447.
- [331] M. Wörle, R. Nesper, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2439–2443; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2349–2353.
- [332] M. Wörle, R. Nesper, T. K. Chatterji, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 1737–1742.
- [333] R. D. Secrist, *J. Am. Ceram. Soc.* **1967**, 50, 520–523.
- [334] V. P. Sorokin, P. I. Gavrilov, E. V. Levakov, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1977**, 22, 329–330.
- [335] S. D. James, L. E. DeVries, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 321–327.
- [336] F. E. Wang, M. A. Mitchell, R. A. Sutula, R. R. Holden, L. H. Bennett, *J. Less-Common Met.* **1978**, 61, 237–251.
- [337] M. A. Mitchell, R. A. Sutula, *J. Less-Common Met.* **1978**, 57, 161–175.
- [338] I. I. Serebryakova, V. I. Lyashenko, V. D. Levandovskii, *Powder Metall. Met. Ceram.* **1994**, 33, 49–53.
- [339] A. Meden, J. Mavri, M. Bele, S. Pejovnik, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4252–4260.
- [340] K. Hofmann, Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen, 2000.
- [341] F. Kraus, Dissertation, Universität Regensburg, 2005.
- [342] T. Adelsberger, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 438–442.
- [343] W. Klünter, W. Jung, *J. Solid State Chem.* **2006**, 179, 2880–2888.
- [344] W. Klünter, W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 197–200.
- [345] M. Ade, Dissertation, Universität Freiburg, 1997.
- [346] H. Hillebrecht, M. Ade, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 981–983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 935–938.
- [347] M. Ade, H. Hillebrecht, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [348] W. Jung, J. Lörincz, R. Ramlau, H. Borrmann, Y. Prots, F. Haarmann, W. Schnelle, U. Burkhardt, M. Baitinger, Y. Grin, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 6846–6850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6725–6728.