

Planarer B₆-Ring in der Festkörperverbindung Ti₇Rh₄Ir₂B₈**

Boniface P. T. Fokwa* und Martin Hermus

Ebene Ringe aus Atomen eines einzelnen Elements waren das Thema einiger Arbeiten im Bereich der molekularen und anorganischen Festkörperchemie, wobei Kohlenstoff häufiger als alle anderen Elemente solche Einheiten bildet.^[1–5] Doch auch von den anderen Elementen der Kohlenstoffgruppe existieren solche ringförmigen Struktureinheiten, z.B. die von Sevov und Todorov beschriebenen planaren Sn₅^{6–}- und Pb₅^{6–}-Fünfringe in Na₈BaSn₆ (und Na₈EuSn₆) bzw. Na₈BaPb₆.^[6] Dagegen bildet Bor, das nur ein Valenzelektron weniger hat, hauptsächlich käfigartige Substrukturen (Polyeder), wie sie unter anderem in elementarem Bor,^[1] in Boranen^[4] und in borreichen Verbindungen^[7] auftreten, oder Fragmente (Hanteln, Kettenfragmente, trigonal-planare Einheiten oder Tetraeder), die häufig in borarmen Verbindungen vorkommen.^[8,9] Folglich sind planare Borringe nahezu unbekannt. Unserer Literaturrecherche zufolge existieren nur drei Verbindungen, in denen ein solches Strukturelement vorhanden ist: Fehlner et al. berichteten über die Synthese und Kristallstruktur zweier Tripeldecker-Sandwichkomplexe mit planaren B₅Cl₅[–] bzw. B₆H₄Cl₂-Struktureinheiten,^[10a,b] und Himmel et al. veröffentlichten vor kurzem eine Arbeit über ein zweifach durch Basen stabilisiertes B₃H₆⁺-Analagon, das eine trigonal-planare Boreinheit innerhalb eines Triboran-Komplexes enthält.^[10c] Die meisten Untersuchungen dieser planaren Borringe sind jedoch theoretische Arbeiten oder Gasphasenexperimente.^[11] Gleichwohl zeigt die Vielzahl an Arbeiten in diesem Gebiet das Potenzial solcher Boreinheiten. Reine planare Borfragmente sind vielversprechende Einheiten, z.B. als Liganden im Bereich der Koordinationschemie oder als Struktureinheiten in den Materialwissenschaften, wie Wang et al. in ihrem Übersichtsartikel feststellten.^[11a] Dass bisher keine planaren B₆-Ringe in Festkörperphasen bekannt sind, ist sehr überraschend, da diese der Grundbaustein der Borschichten in den Phasen des AlB₂-Strukturtyps sind, unter anderem in supraleitendem MgB₂,^[12] und in hochschmelzendem, chemisch inertem und mechanisch hartem TiB₂.^[13]

In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese, Kristallstruktur und Analyse der Bindungssituation des metallreichen Borids Ti₇Rh₄Ir₂B₈, das nicht nur einen planaren B₆-

Ring enthält, sondern auch Ketten aus Ti₇-Rädern und aus flächenverknüpften leeren tetraedrischen und quadratisch-pyramidalen Clustern.

Die Kristallstruktur der hier beschriebenen Phase (einer Variante des kürzlich entdeckten Ce₇Ni_{5±x}Ge_{3±x}In₆-Strukturtyps)^[14] wurde mittels Einkristall-Röntgendiffraktometrie aufgeklärt. Sie besteht aus zwei alternierenden Schichten entlang der kristallographischen *c*-Achse. Die erste Schicht (*z* = 0) enthält die Ti₇-Räder sowie isolierte Boratome, die zweite Schicht (*z* = 1/2) umfasst die M-Atome (M = 2/3 Rh + 1/3 Ir) und die planaren B₆-Ringe (Abbildung 1).

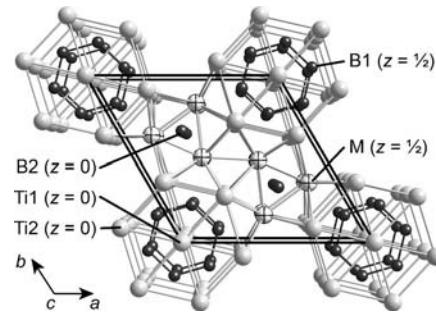


Abbildung 1. Projektion der Kristallstruktur von Ti₇Rh₄Ir₂B₈ entlang [001]. Die zwei unterschiedlichen Schichten (*z* = 0 und *z* = 1/2) sind gekennzeichnet. M = 2/3 Rh + 1/3 Ir.

Bor besetzt zwei kristallographische Lagen, die sich in unterschiedlichen Schichten befinden. B1 (Lage 6*k*) bildet den planaren B₆-Ring und ist von sechs Titanatomen trigonal-prismatisch umgeben, wobei alle drei rechteckigen Flächen des Polyeders überdacht sind (zwei von jeweils einem B1-Atom und eine weitere von einem M-Atom), während B2 (Lage 2*c*) in einem trigonal-prismatischen Polyeder aus sechs M-Atomen liegt, dessen rechteckige Flächen jeweils von einem Ti2-Atom überdacht sind. Auch Titan besetzt zwei unterscheidbare Lagen (Ti1 auf 1*a* und Ti2 auf 6*j*) und hat somit ebenfalls unterschiedliche Koordinationspolyeder: Ti1 ist von zwölf B1-Boratomen in Form eines hexagonal-prismatischen Polyeders umgeben und hat damit die gleiche Umgebung wie die Titanatome in TiB₂ (AlB₂-Strukturtyp; Abbildung 2a). Ti2 ist von sechs M-Atomen und vier B1-Boratomen verzerrt pentagonal-prismatisch koordiniert, wobei drei der rechteckigen Flächen jeweils von einem Titanatom überdacht sind (ein Ti1 und zwei Ti2). Die Atome M (M = 2/3 Rh + 1/3 Ir) sind von sechs Ti2-Titanatomen und zwei B2-Boratomen in Form eines verzerrt tetragonal-prismatischen Polyeders umgeben, wobei drei Flächen durch weitere M-Atome überdacht sind.

Die Kristallstruktur von Ti₇Rh₄Ir₂B₈ weist drei interessante Besonderheiten auf: Ketten aus planaren Ti₇-Rädern,

[*] Priv.-Doz. Dr. B. P. T. Fokwa, Dipl.-Chem. M. Hermus

Institut für Anorganische Chemie
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule
Landoltweg 1, 52056 Aachen (Deutschland)
E-Mail: boniface.fokwa@ac.rwth-aachen.de
Homepage: <http://www.ssc.rwth-aachen.de/fokwa>

[**] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung (Heisenberg-Stipendium für Boniface P. T. Fokwa) und Resi Zaunbrecher (IPC, RWTH Aachen) für die EDX-Analysen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201106798> zu finden.

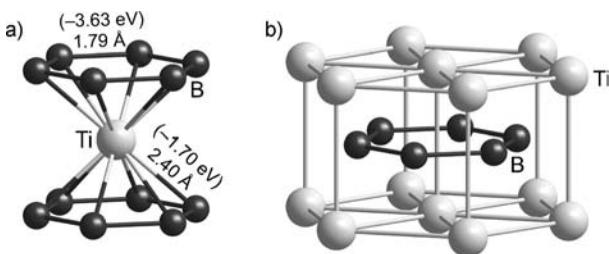


Abbildung 2. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $Ti_7Rh_4Ir_2B_8$: a) B_6TiB_6 -Einheit mit den zugehörigen B-B- und Ti-B-Bindungslängen sowie ICOHP-Werten; b) zwei Ti_7 -Räder und der dazwischenliegende planare B_6 -Ring.

Ketten aus flächenverknüpften leeren tetraedrischen und quadratisch-pyramidalen Clustern sowie, am allerwichtigsten, planare B_6 -Ringe (siehe Abbildung 1).

Hinsichtlich der Ketten aus gestapelten Ti_7 -Rädern ist wesentlich, dass sie nicht als sieben einzelne Ti-Ketten betrachtet werden können, da die Ti-Ti-Bindungen innerhalb der Ti_7 -Einheiten stärker sind (siehe Bindungsanalyse weiter unten) als zwischen diesen Einheiten (entlang [001]). Die Ti_7 -Räder können damit als Fragment der TiB_2 -Struktur angesehen werden. Die Ketten aus den planaren Ti_7 -Rädern sind nach unserem Wissen die ersten, die in Metallboriden von einem 3d-Übergangsmetall gebildet werden. Dagegen sind einfache Titanketten in Übergangsmetallboriden nicht selten. Interessanterweise entstehen, wenn diese Titanketten durch Ketten magnetisch aktiver Elemente (Cr, Mn, Co, Fe, Ni) ersetzt werden, itinerante Magnete (Antiferro-, Ferri- und Ferromagnete), wie es z.B. in den Phasen $Ti_2Fe(Ru/Rh)_5B_2$ und $Ti_{9-n}Fe_{2+n}Ru_{18}B_8$ beobachtet wurde.^[15–17] Es ist deswegen sehr wahrscheinlich, dass durch den Ersatz einiger (oder aller) Titanatome der Ti_7 -Einheit durch magnetisch aktive Elemente interessante magnetische Eigenschaften erhalten werden können. Tatsächlich zeigt das Modell starrer Bänder, dass bis zu vier Valenzelektronen (beispielsweise durch Substitution von Ti durch Fe) dieser Struktur hinzugefügt werden können, ohne sie zu destabilisieren (siehe unten).

Das zweite interessante Strukturmerkmal von $Ti_7Rh_4Ir_2B_8$ ist die Kette aus flächenverknüpften leeren tetraedrischen und quadratisch-pyramidalen (Ti/M)₆-Clustern entlang [001] (siehe Abbildung 1). Diese Einheit kommt ebenfalls, allerdings mit anderen Elementen, in Phasen des $Ti_{1.6}Os_{1.4}RuB_2$ -Typs vor.^[9b,c] Eine ähnliche Kette aus Clustern, allerdings aus flächenverknüpften Oktaedern, wurde in Verbindungen des Th_7Fe_3 -Strukturtyps gefunden. Wir glauben, dass diese Art von Kanälen unbewusst in Pauli-paramagnetischem Th_7Fe_3 verwendet wurde, um Wasserstoff aufzunehmen und so die magnetischen Eigenschaften der binären Stammverbindung zu verändern, da diese Hydrierung zu ferromagnetischem $Th_7Fe_3H_{30}$ führt.^[18] Tatsächlich hat die Hydrierung intermetallischer Phasen häufig bemerkenswerte Änderungen der elektronischen und magnetischen Charakteristika und damit auch einige außergewöhnliche neue Eigenschaften zur Folge.^[19]

Das dritte und faszinierendste Strukturelement dieser neuartigen Verbindung ist aber der planare B_6 -Ring. Nach unserem Wissen wurde bisher über keine andere Festkörper-

verbindung berichtet, die solch ein Strukturfragment enthält. Wie weiter oben erwähnt, wurde bisher nur über eine molekulare Verbindung (einen Sandwichkomplex) berichtet, die einen planaren B_6 -Ring enthält, der allerdings weiter an Wasserstoff- und Chloratome gebunden ist.^[10a,b] Gleichwohl war die Existenz eines solchen Rings in metallreichen Boriden eigentlich zu erwarten, da der B_6 -Ring als Startmotiv zur Bildung der Borschichten (Graphen-Analogon) im AlB_2 -Strukturtyp gesehen werden kann.

Die chemische Bindung in $Ti_7Rh_4Ir_2B_8$ wurde durch Dichtefunktionalrechnungen mithilfe der Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP) und ihrer integrierten Werte (ICOHP) analysiert (Abbildung 3). Alle interatomaren Abstände und ihre ICOHPs stimmen gut mit denen

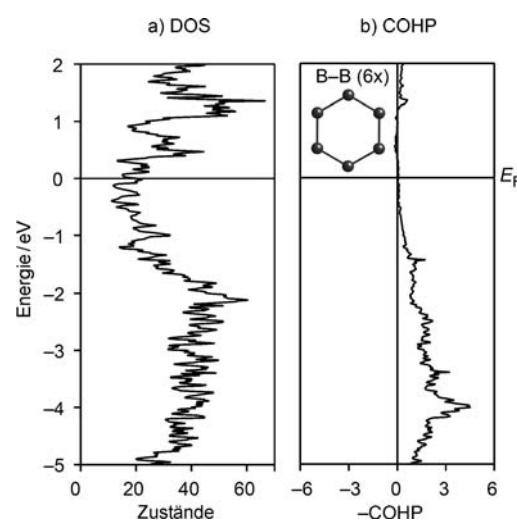


Abbildung 3. a) Zustandsdichte (DOS) von $Ti_7Rh_4Ir_2B_8$ und b) COHP-Kurve der B-B-Wechselwirkung im planaren B_6 -Ring. Als Nullpunkt wurde das Fermi-Niveau (E_F) gesetzt.

früher beschriebener metallreicher Boride überein (Tabelle 1).^[16, 17, 20a,b] Die folgende Analyse beschränkt sich deswegen hauptsächlich auf die beiden neuen Struktureinheiten: den planaren B_6 -Ring und die Kette aus Ti_7 -Rädern.

Der B1-B1-Abstand (1.79 Å) ähnelt dem Abstand in TiB_2 (1.75 Å)^[20a] und liegt im Bereich der B-B-Abstände in den planaren Einheiten B_5Cl_5 (1.69–1.79 Å)^[10b] und $B_6H_4Cl_2$ (1.70–1.78 Å)^[10b] der schon erwähnten metallorganischen Komplexverbindungen. Demzufolge sollte es sich um eine starke Bindung handeln. Die COHP-Analyse bestätigt diese stark bindenden B1-B1-Wechselwirkungen (Abbildung 3b) mit einem ICOHP-Wert von -3.63 eV pro Bindung, der nur geringfügig kleiner ist als der berechnete Wert für die gleiche Wechselwirkung in TiB_2 (-4.04 eV pro Bindung).

Das Auftreten der starken B1-B1-Bindungen hat die Ti-B-Bindungen geschwächt. Ihr durchschnittlicher ICOHP-Wert ist -1.87 eV pro Bindung, was aber immer noch etwas mehr ist als in TiB_2 (-1.81 eV pro Bindung), wie aufgrund der hier noch stärkeren B-B-Bindungen auch zu erwarten war. Die Stärke der B-B-Kontakte führte außerdem zu einer Schwächung der intermetallischen Ti-Ti-Bindungen. Hierbei sind die Ti-Ti-Bindungen innerhalb der jeweiligen Ti_7 -Einheiten

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen (Einkristalldaten) und ICOHP-Werte für $\text{Ti}_7\text{Rh}_4\text{Ir}_2\text{B}_8$ und verwandte Verbindungen.^[20a,b]

Bindung	Länge [Å]	ICOHP [eV]	Beispiel	Länge [Å]	ICOHP [eV]
B1-B1 (B ₆ -Ring)	1.79(3)	-3.631	TiB ₂	1.749	-4.035
Ti1-B1 (B ₆ TiB ₆ -Sandwich)	2.40(2)	-1.696	TiB ₂	2.380	-1.809
Ti2-B1 (Ti ₆ - und B ₆ -Ringe)	2.32(2)–2.35(2)	-2.034	TiB ₂	2.380	-1.809
Ti-Ti (innerhalb der Ti ₇ -Räder)	2.996(5)	-0.933	TiB ₂	3.030	-0.945
Ti1-Ti1 entlang [001]	3.1965(8)	-0.513	TiB ₂	3.229	-0.450
Ti2-Ti2 entlang [001]	3.1965(8)	-0.670	TiB ₂	3.229	-0.450
M-B2 (trigonale Prismen)	2.230(1)	-2.662	Ti ₃ Ru ₃ Ir ₂ B ₂	2.186	-2.885
M-B1 (B ₆ -Ring)	2.37(2)	-1.674	—	—	—
M-Ti2	2.682(4)–2.860(3)	-1.631	Ti ₃ Ru ₃ Ir ₂ B ₂	2.847	-1.464
M-M	2.693(2)–3.196(1)	-0.924	Ti ₃ Ru ₃ Ir ₂ B ₂	2.926	-0.809

mit -0.93 eV pro Bindung am stärksten. Zwischen zwei Ti₇-Einheiten (entlang [001]) ist die durchschnittliche ICOHP nur -0.59 eV pro Bindung und damit deutlich kleiner. Diese unterschiedlichen Ti-Ti-Bindungen sind in TiB₂ ebenfalls zu beobachten (siehe Tabelle 1), sodass dieser Teil der neuen Struktur (siehe Abbildung 2b) als Baustein der TiB₂-Struktur bezeichnet werden kann. Die vorhandene Zustandsdichte (DOS, Abbildung 3a) am Fermi-Niveau legt metallische Eigenschaften nahe, was für diese metallreiche Boridphase auch zu erwarten war. Es zeigt sich weiterhin eine große Pseudo-Bandlücke zwischen etwa -1.3 eV unterhalb und etwa $+0.4$ eV oberhalb des Fermi-Niveaus (E_F), was darauf hindeutet, dass Valenzelektronen (VEs) dieser Struktur entnommen (ca. 11 VEs) oder zu ihr hinzugefügt (ca. 4 VEs) werden können, ohne sie zu destabilisieren. Diese Art der Vorhersage war schon bei ähnlichen metallreichen Boridphasen erfolgreich.^[9b–d,17,20b] Beispielsweise wurde die Synthese der ferrimagnetischen Verbindungen $\text{Ti}_{9-n}\text{Fe}_{2+n}\text{Ru}_{18}\text{B}_8$ ($n=1, 2$) durch eine solche Vorhersage geleitet: Ausgehend von der ferromagnetischen Phase $\text{Ti}_9\text{Fe}_2\text{Ru}_{18}\text{B}_8$ wurden durch Substitution von Titanatomen durch elektronenreichere Eisenatome schrittweise Valenzelektronen hinzugefügt.^[17] Folglich ist zu erwarten, dass in Zukunft zu $\text{Ti}_7\text{Rh}_4\text{Ir}_2\text{B}_8$ isotyp Phasen synthetisiert werden können, die einen planaren B₆-Ring enthalten und itineranten Magnetismus zeigen.

Experimentelles

Nadelförmige silberfarbene Einkristalle von $\text{Ti}_7\text{Rh}_4\text{Ir}_2\text{B}_8$ wurden durch Lichtbogen-Schmelzen der Elemente (Reinheit $>99.9\%$, Einwaageverhältnis 3:3:1:3) in einer wassergekühlten tiegelförmigen Kupferelektrode unter Argon mit einer Wolframnadel als zweiter Elektrode synthetisiert (für Details der Synthese siehe Lit. [20b]). Ein metallisch glänzendes Produkt wurde erhalten, aus dem mehrere Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse isoliert werden konnten. Das Röntgenbeugungsdiagramm des Pulvers zeigte neben der hier beschriebenen Phase Anteile einer Phase im Ti₂Rh₆B-Doppelperrskit-Strukturtyp.^[20c]

Kristallographische Daten von $\text{Ti}_7\text{Rh}_4\text{Ir}_2\text{B}_8$: hexagonal, $a = 9.196(2)$, $c = 3.0336(7)$ Å, $V = 234.11(8)$ Å³, $T = 293(2)$ K, Raumgruppe $P\bar{6}m$ (Nr. 175, Raumgruppe mit der höchsten gefundenen Symmetrie), $Z = 1$. Die Einkristallbeugungsdaten wurden mit einem Bruker-SMART-APEX-CCD-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) gesammelt; empirische Absorptionskorrektur mit SADABS,^[21] 4801 gemessene und 412 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.075$), Strukturlösung und Verfeinerung

mit dem SHELX-Programmpaket^[22] (siehe Tabelle S1 in den Hintergrundinformationen) zu $R_1 = 0.056$ und $wR_2 = 0.097$ (alle 412 Daten, 21 Parameter). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crys-data@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-423590 angefordert werden. Die kristallographischen Daten für zwei Einkristalle führten zur gleichen chemischen Zusammensetzung, und die Metallverhältnisse wurden durch EDX-Analysen an mehreren Kristallen bestätigt (1/2.04/3.54 für Ir/Rh/Ti, durchschnittliche Werte). Die EDX-Analysen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs LEO 1450VP (Carl Zeiss, Oberkochen) mit einem EDX-Modul des Typs INCA (Oxford Instruments, GB) durchgeführt.

Die skalare relativistischen Rechnungen zur elektronischen Struktur und zur Bindungsanalyse wurden mit dem „Linear-Muffin-Tin-Orbital“(LMTO)-Verfahren^[23] in seiner kurzreicheitigen Variante („tight binding“)^[24] durchgeführt, wie sie im Programmpaket TB-LMTO-ASA, Version 47^[25] implementiert ist. Die Austauschkorrelationsenergien wurde mithilfe der generalisierten Gradientennäherung (GGA) in der Parametrisierung nach Perdew und Wang behandelt.^[26] Alle Rechnungen wurden auf Konvergenz von Energien kontrolliert (Gesamtenergieänderung kleiner als 1×10^{-5} Ry). Mit dem gleichen Programmpaket wurde die Kristallorbital-Hamilton-Populationsanalyse (COHP)^[27] durchgeführt.

Eingegangen am 24. September 2011
Online veröffentlicht am 10. Januar 2012

Stichwörter: Bindungstheorie · Boride · Bor-Ringe · Festkörperstrukturen · Titan-Räder

- [1] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1997**.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**.
- [3] R. B. King, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1119.
- [4] E. D. Jemmis, M. N. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 93.
- [5] P. von R. Schleyer, Gastherausgeber (Einführung in das Themenheft „Aromatizität“), *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1115.
- [6] I. Todorov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6490.
- [7] „Higher Borides“: T. Mori in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 38 (Hrsg.: K. A. Gschneidner, Jr., J.-C. Bünzli, V. Pecharsky), Elsevier, Amsterdam, **2008**.
- [8] E. Wiberg, N. Wiberg, A. F. Holleman, *Inorganic Chemistry*, Academic Press, San Diego, **2001**.
- [9] a) H. Hillebrecht, M. Ade, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 981; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 935; b) B. P. T. Fokwa, J. von Appen, R. Dronskowski, *Chem. Commun.* **2006**, 4419; c) B. P. T. Fokwa, R. Dronskowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1955; d) B. P. T. Fokwa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3075; e) M. Ade, D. Kotzot, H. Hillebrecht, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 1790.
- [10] a) S. Ghosh, A. M. Beatty, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9188; b) B. Le Guennic, H. Jiao, S. Kahlal, J.-Y. Saillard, J.-F. Halet, S. Ghosh, M. Shang, A. M. Beatty, A. L. Rheingold, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3203; c) N. Schulenberg, H. Wadeohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444.

- [11] a) A. N. Alexandrova, A. I. Boldyrev, H.-J. Zhai, L. S. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, 250, 2811; b) Z. Pu, K. Ito, P. von R. Schleyer, Q.-S. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 10679; c) C. Romanescu, T. R. Galeev, W.-L. Li, A. I. Boldyrev, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 9506; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9334.
- [12] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* **2001**, 410, 63.
- [13] P. Schwartzkopf, R. Kieffer, *Refractory Hard Metals: Borides, Carbides, Nitrides and Silicides*, Macmillan, New York, **1953**.
- [14] N. Chumalo, G. P. Nychyporuk, V. V. Pavlyuk, R. Pöttgen, D. Kaczorowski, V. I. Zaremba, *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 2963.
- [15] a) B. P. T. Fokwa, H. Lueken, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 6040; b) B. P. T. Fokwa, H. Lueken, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3926.
- [16] B. P. T. Fokwa, G. D. Samolyuk, G. J. Miller, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2113.
- [17] a) C. Goerens, J. Brögch, G. J. Miller, B. P. T. Fokwa, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 6289; b) J. Brögch, C. Goerens, B. P. T. Fokwa, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6832.
- [18] a) E. B. Boltich, S. K. Malik, T. Takeshita, *Solid State Commun.* **1978**, 28, 359; b) E. B. Boltich, S. K. Malik, W. E. Wallace, J. Less-Common Met. **1980**, 74, 111.
- [19] F. Pourarian, *Physica B* **2002**, 321, 18.
- [20] a) B. P. T. Fokwa, P. R. N. Misce, M. Gilleßen, R. Dronskowski, *J. Alloys Compd.* **2010**, 489, 339; b) B. P. T. Fokwa, M. Hermus, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 3332; c) B. P. T. Fokwa, B. Eck, R. Dronskowski, *Z. Kristallogr.* **2006**, 221, 445.
- [21] SADABS (Version 2.03), SHELXTL (Version 6.12), Bruker **2001**.
- [22] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112.
- [23] a) O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **1975**, 12, 3060; b) H. Skriver, *The LMTO Method*, Springer, Berlin, **1984**.
- [24] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 53, 2571.
- [25] G. Krier, O. Jepsen, A. Burkhardt, O. K. Andersen, *The TB-LMTO-ASA program, version 4.7*, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart.
- [26] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [27] a) R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617; b) R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, **2005**.