

Peierls-verzerrtes monoklines MnB_4 mit einer Mn-Mn-Bindung**

Arno Knappschneider, Christian Litterscheid, Nathan C. George, Jakoah Brgoch,
Norbert Wagner, Johannes Beck, Joshua A. Kurzman, Ram Seshadri und Barbara Albert*

Professor Hartmut Bärnighausen zum 80. Geburtstag gewidmet

Abstract: Die Tetraboride von Chrom und Mangan zeigen ein ungewöhnliches Boratomgerüst, das hypothetischem tetragonalen Diamant ähnelt. Es wird angenommen, dass sie sehr hart sind. Jetzt wurden Einkristalle von MnB_4 erhalten. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem ($P2_1/c$) mit einer Struktur, die vier kristallographisch unabhängige Boratom-Positionen aufweist, was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ^{11}B -MAS-NMR-Spektroskopie steht. Ein unerwartet kurzer Abstand zwischen Mn-Atomen deutet auf eine Mn-Mn-Doppelbindung hin und wird durch Peierls-Verzerrung verursacht. Die Struktur wurde mit Gruppe-Untergruppe-Beziehungen bestimmt. DFT-Rechnungen lassen auf Mn^I und Paramagnetismus schließen, letzterer wurde durch magnetische Messungen bestätigt. Die Zustandsdichten zeigen eine Pseudo-Bandlücke am Fermi-Niveau; für MnB_4 wurde halb-leitendes Verhalten beobachtet.

Mangantetraborid, MnB_4 , ist seit über 50 Jahren in Form mehrphasiger, kristalliner Pulverproben bekannt.^[1] Lange wurde vermutet, dass MnB_4 isotyp zu CrB_4 kristallisiert,^[2,3] welches wiederum mit hypothetischem tetragonalen Diamant verglichen worden ist.^[4] Auch wurde vorhergesagt, dass die Tetraboride von Mn und Cr sehr hart sind.^[5–9] Kürzlich gelang es uns, Einkristalle von CrB_4 zu züchten, welches ein unge-

wöhnliches Boratomnetzwerk mit verzerrten BB_4 -Tetraedern aufweist, die dreidimensional ecken- und kantenverknüpft sind. Die experimentell bestimmte Härte^[10,11] wurde durch Ab-initio-Berechnungen bestätigt.^[12] Hier berichten wir für die Titelverbindung über die nun erstmals gelungene Einkristallzucht, die Kristallstrukturbestimmung unter Verwendung von Gruppe-Untergruppe-Beziehungen^[13] sowie über ^{11}B -NMR-Spektroskopie und Berechnungen der Elektronenstruktur.

MnB_4 kristallisiert in einer monoklinen Struktur mit einem kurzen Mn-Mn-Abstand, der eine Mn-Mn-Mehrfachbindung vermuten lässt. DFT-Rechnungen ergeben, dass die Mn-Mn-Paare in der Struktur (hier dimerisiert genannt) das Resultat einer Peierls-Verzerrung sind, und dass die Manganatome eine Oxidationszahl von etwa I aufweisen. Verbindungen mit Mn^I sind selten; für die wenigen bekannten Beispiele können die Alkalimetallhexacyanomanganate(I) genannt werden,^[14] Mangancarbonyle (Beispiel in Lit. [15]) oder auch Nitridometallate wie $\text{Li}_2[(\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}]$.^[16]

Graue Einkristalle (Abbildung 1) und mikrokristalline Pulver von MnB_4 wurden durch Festkörperreaktion der Elemente bei hohen Temperaturen synthetisiert. Die röntgen-



Abbildung 1. Kristalle von MnB_4 .

pulverdiffraktometrischen Daten (siehe Hintergrundinformationen) zeigen, dass die Proben einphasig sind. Das Pulverdiffraktogramm weist kleine Reflexe auf, die mit den Gitterparametern und der C-zentrierten Raumgruppe $C2/m$, die für MnB_4 veröffentlicht wurden, nicht erklärbar sind.^[2,3] Vielmehr kann es auf der Basis einer im Vergleich zu der ursprünglich vorgeschlagenen größeren, primitiven Elementarzelle indiziert werden ($a' = 2c$, $b' = -b$, $c' = a$, verglichen mit Lit. [2,3]).^[17] Gruppe-Untergruppe-Beziehungen zwischen CrB_4 und MnB_4 erlaubten die Ableitung der Startpa-

[*] A. Knappschneider, Dr. C. Litterscheid, Prof. Dr. B. Albert
Fachbereich Chemie, Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 12, 64287 Darmstadt (Deutschland)
E-Mail: albert@ac.chemie.tu-darmstadt.de

N. C. George, Dr. J. Brgoch, Dr. J. A. Kurzman, Prof. Dr. R. Seshadri
Department of Chemistry & Biochemistry, Materials Department,
and Materials Research Laboratory, University of California
Santa Barbara, CA 93106 (USA)

N. Wagner, Prof. Dr. J. Beck
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
53121 Bonn (Deutschland)

[**] Dank geht an die Alexander von Humboldt-Stiftung und den Deutschen Akademischen Austauschdienst für finanzielle Unterstützung (B.A.) und an das ConvEne IGERT-Programm (NSF-DGE 0801627) (Stipendium für N.C.G.). Die Forschung in Santa Barbara wird durch die National Science Foundation (NSF, DMR 1105301) unterstützt. Wir danken für die Nutzung experimenteller Einrichtungen des MRL (ein NSF MRSEC, DMR 1121053) und des Center for Scientific Computing, unterstützt durch das California Nanosystems Institute, Hewlett-Packard und das Materials Research Laboratory. Das MRL ist Mitglied der NSF-unterstützten Materials Research Facilities Network (www.mrfln.org).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201306548> zu finden.

| | | | | | |
|-------------------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| $Pnmm$ | $Cr1:2a$ | $B1:4g$ | $B2:4g$ | | |
| CrB_4 | $..2/m$ | $..m$ | $..m$ | | |
| | 0 | 0.166 | 0.224 | | |
| | 0 | 0.634 | 0.320 | | |
| | 0 | 0 | 0 | | |
| $i2$ | | | | | |
| $c,b,-a-c$ | | | | | |
| $P2_1/c$ | $2a$ | $4e$ | $4e$ | | |
| | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | | |
| | 0 | 0.834 | 0.776 | | |
| | 0 | 0.634 | 0.320 | | |
| | 0 | 0.834 | 0.776 | | |
| $i2$ | | | | | |
| $2a,b,c$ | | | | | |
| $\frac{1}{2},0,0$ | $\frac{1}{2}x+\frac{1}{4},y,z;+(\frac{1}{2},0,0)$ | | | | |
| $P2_1/c$ | $Mn1:4e$ | $B1:4e$ | $B2:4e$ | $B3:4e$ | $B4:4e$ |
| | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ |
| MnB_4 | 0.250 | 0.667 | 0.167 | 0.638 | 0.138 |
| berechnet | 0.000 | 0.634 | 0.634 | 0.320 | 0.320 |
| | 0.000 | 0.834 | 0.834 | 0.776 | 0.776 |
| MnB_4 | $Mn1:4e$ | $B1:4e$ | $B2:4e$ | $B3:4e$ | $B4:4e$ |
| | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ | $\bar{1}$ |
| beobachtet | 0.268 | 0.667 | 0.160 | 0.639 | 0.133 |
| | 0.002 | 0.631 | 0.629 | 0.313 | 0.317 |
| | -0.006 | 0.847 | 0.824 | 0.771 | 0.755 |

Abbildung 2. Gruppe-Untergruppe-Beziehung zwischen CrB_4 und MnB_4 , abgeleitet nach Lit. [13].

parameter für die Strukturverfeinerung in der Raumgruppe $P2_1/c$ sowie des Zwillingsgesetzes (Abbildung 2 und Hintergrundinformationen). Die monokline Struktur von MnB_4 (Abbildung 3 A) wird durch ein dreidimensionales Netzwerk verzerrter BB_4 -Tetraeder charakterisiert. Vier Boratomlagen wurden bestimmt. B1 und B2 sind nahezu tetraedisch koordiniert, aber B3 und B4 zeigen eine (3+1)-Koordinations, die dazu führt, dass die Struktur dem früher diskutierten, idealen tetragonalen Diamantgerüst nur noch wenig ähnelt.^[4] Das Boratomnetzwerk kann als kovalent beschrieben werden mit Bindungen, die nur wenig länger als typische B-B-Bindungen sind. Die Metallatome befinden sich fast im Zentrum der von zwei wannenförmigen Sechsringen gebildeten B_{12} -Käfige. Die Verschiebung aus der Käfigmitte ist in Abbildung 3 B gezeigt. Die Mn-B-Abstände variieren zwischen 207.8(7) pm und 233.7(7) pm. Es gibt zwei verschiedene Metall-Metall-Atomabstände in MnB_4 , 269.61(7) pm und 320.33(7) pm (Abbildung 3 C), was im Gegensatz zu CrB_4 steht, in dem alle Cr-Atome gleich weit voneinander entfernt sind. Sogar im Vergleich zu diamagnetischem MnP_4 , welches die Oxidationsstufe Mn^{II} zeigt, weist MnB_4 kürzere Mn-Mn-Abstände auf (in MnP_4 sind alle Mn-Mn-Abstände > 292.1 pm^[18]). Die Mn-Mn-Bindung in $[Mn_2(CO)_{10}]$ ist ebenfalls länger (292.3 pm) als die hier beschriebene.^[19]

Um die Verzerrung in MnB_4 zu verstehen, wurden die elektronische Strukturen sowohl für die experimentell beobachtete Struktur mit Mn-Mn-Paaren (dimerisiert) als auch für die hypothetische, „nicht-dimerisierte“ Struktur mittels DFT berechnet. Die Zustandsdichten (DOS) des „nicht-dimerisierten“ Strukturmodells weisen ein Maximum am Fermi-Niveau auf, was eine elektronische Instabilität anzeigt. Die Analyse der Bandstruktur macht deutlich, dass dieses Maximum aus einem bei Γ zweifach entarteten Band mit $(x^2 + y^2)$ -

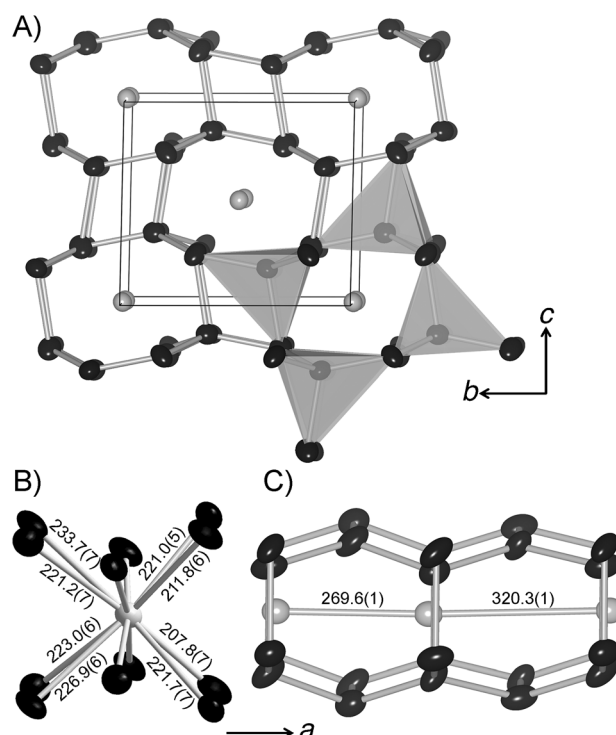


Abbildung 3. A) Elementarzelle von MnB_4 ; B schwarz, Mn grau; Ellipsoide der anisotropen Auslenkungsparameter sind mit 95 % Wahrscheinlichkeit gezeichnet. B) MnB_{12} -Koordinationssphäre und C) Mn-Mn-Abstände.

und z^2 -Charakter resultiert. Diese Bänder reagieren auf Verzerrungen vom Peierls-Typ, wodurch die Entartung aufgehoben wird, sodass die experimentell beobachtete, dimerisierte Verbindung eine deutliche Pseudolücke in der DOS aufweist, wie in Abbildung 4 A zu sehen ist. Da Verbindungen, die ein magnetisches Atom (wie Mn) enthalten, sich auch durch einen Stoner-ähnlichen elektronischen Mechanismus stabilisieren und verzerren können, wurde auch die mögliche energetische Stabilisierung durch Spinpolarisierung berechnet. Mit Spinpolarisierung öffnet sich ebenfalls eine Pseudolücke am Fermi-Niveau (Abbildung 4 B), die mit einer Verringerung der Gesamtenergie um 145 meV pro berechneter Elementarzelle einhergeht. Jedoch ist die Absenkung der Gesamtenergie, die durch eine Peierls-Verzerrung hervorgerufen wird, fast doppelt so groß wie die durch Spinpolarisierung verursachte; durch Peierls-Verzerrung ist die Struktur 335 meV stabiler als die „nicht-dimerisierte“.

Das Ergebnis der Peierls-Verzerrung ist die Aufhebung der Entartung bei Γ , was die beobachtete monokline Struktur mit Mn-Mn-Paaren zur Folge hat. Zudem ist die monokline (dimerisierte) Struktur fast 560 meV niedriger in ihrer Energie als ein optimiertes orthorhombisches Strukturmodell. Dies weist auf die starke energetische Bevorzugung der experimentell beobachteten Struktur hin.

Weitere Hinweise darauf, dass der Kontakt zwischen den Mn-Atomen einer echten Wechselwirkung entspricht, geben die Darstellungen der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) und der Überlappungspopulation (crystal orbital Hamilton population, COHP) in Abbildung 5 A und B. Obwohl

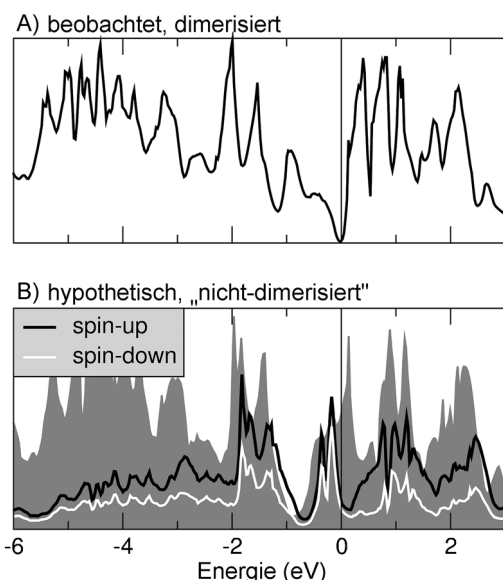


Abbildung 4. Zustandsdichten von MnB_4 : A) in der realen, dimerisierten Struktur mit einer deutlichen Pseudolücke und B) in der hypothetischen, „nicht-dimerisierten“ Struktur (grau), welche ein Maximum bei E_F zeigt. Die Berechnung mit Spinpolarisation (schwarz und weiß) resultiert ebenfalls in einer Pseudolücke, ist jedoch aufgrund der Gesamtenergie nicht bevorzugt. Dies ist der Nachweis, dass eine Peierls-ähnliche Verzerrung unter Dimerisierung aus der elektronischen Struktur resultiert.

Metall-Metall-Bindungen in einer Analyse der ELF normalerweise nicht einfach zu identifizieren sind, zeigt doch die Gesamt-ELF in der Ebene, die die Mn-Atome enthält, einen deutlichen Unterschied zwischen den kurzen und langen Mn-Mn-Abständen. Der ELF-Wert ist zwar niedrig, aber vergleichbar zu dem, der für eine bindende Mn-Mn-Anziehung in $\text{Li}_6\text{Ca}_2[\text{Mn}_2\text{N}_6]$ beschrieben wurde.^[20] Die COHP (Abbildung 5B) legt signifikante Mn-Mn-Wechselwirkungen für den kurzen Kontakt nahe. Tatsächlich ist der Mn-Mn-Abstand in MnB_4 kurz genug, um als Doppelbindung betrachtet werden zu können, wie man es für $d^6\text{-Mn}^I$ dem Isolobalkonzept folgend erwarten kann.^[21] Die hier gemachten Beobachtungen stimmen mit kürzlich publizierten Berechnungen für Mn^I -Carbonyle überein.^[22]

Die ^{11}B -NMR-Spektren (Abbildung 6) zeigen tatsächlich kaum paramagnetische Verbreiterung und Verschiebung der Signale, im Gegensatz zu dem, was für die ^{11}B -NMR-Spektroskopie an Verbindungen mit paramagnetischem Eisen berichtet wurde.^[23] Das Auftreten von vier Signalen im Spektrum ist auf die vier kristallographisch unabhängigen Boratomlagen zurückzuführen. Obwohl es grundsätzlich schwierig ist, die gemessenen Signale zuzuordnen, können hier die aus der DFT-Rechnung erhaltenen Bader-Ladungen herangezogen werden. Eine Korrelation zwischen Bader-Ladung und NMR-Verschiebung wurde kürzlich in einer ^{27}Al -NMR-Studie von Aluminiumoxiden vorgestellt.^[24] Wie in Tabelle 1 zusammengefasst, entspricht eine höhere Bader-Ladung an einem Boratom einem stärker abgeschirmten ^{11}B -Kern mit einer Resonanz bei tieferer Frequenz, also negativer chemischer Verschiebung. Die hier beobachteten chemischen Verschiebungen passen zu ^{11}B -Verschiebungen, die

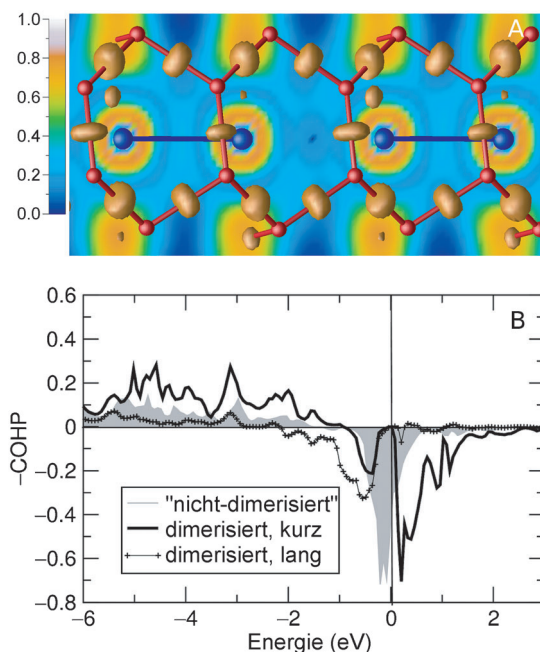


Abbildung 5. A) Gesamt-ELF-Konturen (kernnahe und Valenzelektronen) in der Ebene der Mn-Mn-Bindung, die eine leichte Lokalisierung innerhalb der Dimere zeigen (durch blaue Verbindungslinien hervorgehoben), und die es zwischen den Dimeren, also im längeren Mn-Mn-Abstand, nicht gibt. Die ELF-Isofläche, die nur mit den Valenzelektronen berechnet wurde, hat einen ELF-Wert von 0.80 zwischen den Boratomen, der hohe Lokalisierung im Boratomgerüst anzeigt. B) Berechnete COHP-Kurven für die Mn-Mn-Wechselwirkung in den „nicht-dimerisierten“ (hypothetischen) und dimerisierten (experimentell bestimmten) Strukturen. Die stark antibindende COHP an E_F wird durch die Peierls-Verzerrung aufgehoben.

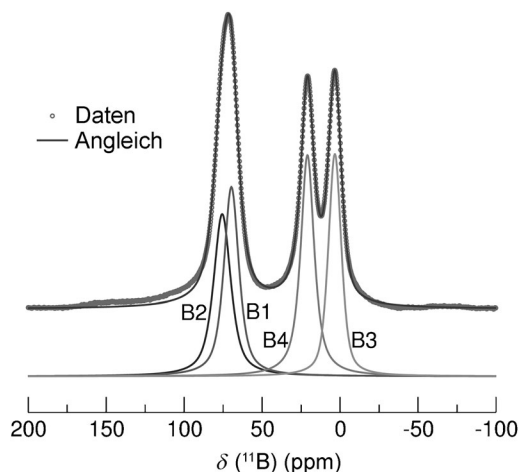


Abbildung 6. ^{11}B -MAS-NMR-Spektrum von MnB_4 .

für andere Systeme mit Boratomen nahe der Oxidationsstufe 0 beobachtet wurden, z. B. in bordotiertem Diamant.^[25] Hinzu kommt, dass die Intensitäten der vier Boratom-Signale fast in einem 1:1:1:1-Verhältnis auftreten, was mit der Kristallstruktur übereinstimmt.

Tabelle 1: ^{11}B -NMR-Daten.

| Lage | Besetzung | δ [ppm] | Halbwertsbreite [ppm] | Bader-Ladung |
|------|-----------|----------------|-----------------------|--------------|
| B1 | 24.8 | 69.6 | 0.30 | −0.09 |
| B2 | 24.4 | 75.6 | 0.30 | −0.08 |
| B3 | 23.6 | 3.3 | 0.47 | −0.26 |
| B4 | 27.2 | 20.9 | 0.18 | −0.22 |

Die magnetische Suszeptibilität von MnB_4 (siehe Hintergrundinformationen), gemessen beim Abkühlen in einem Magnetfeld von 10 kOe, zeigt ein Verhalten, das sich mit hoher Sicherheit über den gesamten Temperaturbereich als Summe eines temperaturunabhängigen Terms χ_0 und eines temperaturabhängigen Curie-Terms C/T beschreiben lässt. Der temperaturunabhängige Term beträgt ohne Berücksichtigung des Diamagnetismus von Probe und Halter $\chi_0 = 44.6 \mu\text{mol}^{-1} \text{Oe}^{-1}$. Dies passt zu metallischem Paramagnetismus. Unter Verwendung von $\mu_{\text{eff}} = 2.84 C^{1/2}$ zur Berechnung des Curie-Terms beträgt das magnetische Moment etwa 0.64; das entspricht ca. 0.2 ungepaarten Elektronen und ist konsistent mit Mn^1 in low-spin- d^6 . Das relativ geringe paramagnetische Moment erklärt die Abwesenheit stark verbreiteter NMR-Signale und die Tatsache, dass sich die Probe während des Festkörper-NMR-Experiments leicht im Magnetfeld rotieren lässt. Der niedrige Wert von μ_{eff} erklärt auch das Fehlen einer magnetischen Phasenumwandlung oberhalb 5 K. Das Fehlen einer magnetischen Ordnung, das sich auch durch eine effektive Weiss-Temperatur $\Theta \approx 0$ zeigt, passt zu dem kleinen Moment und der niedrigen Dimensionalität der Anordnung der Manganatome.

Die elektrischen Eigenschaften von MnB_4 wurden zwischen Raumtemperatur und 373 K gemessen. Hierfür wurden ein speziell angefertigter Zwei-Kontakt-Aufbau und sehr kleine Kristalle (Kantenlänge $< 100 \mu\text{m}$) verwendet. Die Titelverbindung erwies sich als Halbleiter mit einer sehr geringen Aktivierungsenergie von 0.04 eV, die über eine Arrhenius-Auftragung erhalten wurde (siehe Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend möchten wir betonen, dass unsere Untersuchungen von Verbindungen mit der hypothetischen tetragonalen Diamantstruktur zur Identifizierung von monoklinem MnB_4 geführt haben, welches erstmals in Form von Kristallen und reinen Pulvern erhalten wurde. Die Kristallstruktur sowie die elektronische Struktur ermöglichen Einblicke in faszinierende Details, beispielsweise einen kurzen Mn-Mn-Abstand. Härtemessungen werden folgen, sobald größere Kristalle gezüchtet werden können.

Experimentelles

Mangan (279.5 mg, Aldrich, 99.99%) und Bor (222.9 mg, Chempur, 99.995%) wurden innig vermischt und zu einem Pressling verdichtet. Dieser wurde zusammen mit 97 mg frisch sublimiertem Iod (Merck, zweifach sublimiert) als Mineralisator in eine Quarzglasampulle gegeben und unter Vakuum verschlossen. Die Ampulle wurde auf 1273 K erhitzt, 28 Tage (Einkristalle, Abbildung 1) oder 14 Tage (Pulver) bei dieser Temperatur gehalten und anschließend abgeschreckt. Die Röntgenpulverdiffraktogramme wurden bei Raumtemperatur auf einem Pulverdiffraktometer (STOE Stadi P, 1K-

Mythen-Detektor) mit $\text{CuK}\alpha_1$ -Strahlung (Ge-Monochromator, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, Flachprobenhalter) in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Die Einkristalldaten wurden auf einem IPDS2-Diffraktometer (MoK α , Fa. Stoe, Darmstadt) bei Raumtemperatur aufgenommen. Die Größe des Einkristalls betrug $0.2 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm} \times 0.05 \text{ mm}$. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem Programm SHELX durchgeführt.^[26] Eine numerische Absorptionskorrektur wurde unter Verwendung der Programme X-RED und X-SHAPE vorgenommen.^[27] Die hochauflösenden Festkörper-NMR-spektroskopischen Experimente wurden mit einer Rotationsfrequenz von 50 kHz (MAS) bei 300 K auf einem AVANCE IPSO NMR-Spektrometer (Bruker) aufgenommen; das Spektrometer hat einem supraleitenden Magneten (11.7 T, 89 mm Bohrung) und arbeitet bei einer Frequenz von 160.419 MHz für ^{11}B . Ein 1.3 mm H-X-Doppelresonanz-MAS-Probenkopf (Bruker) mit Zirkoniumoxid-Rotoren und Kel-F-Verschüssen wurde verwendet. Um quantitative Messungen zu gewährleisten, wurde ein 22.5°-Puls mit einer Pulslänge von 2.1 μs und einer Wartezeit von 2 s eingesetzt. Es wurden 2560 Transienten aufgezeichnet, und eine 15 kHz-Linienverbreiterungsfunktion wurde auf den freien Induktionszerfall angewandt. Als Referenzsubstanz für die chemischen Verschiebungen diente $\text{BF}_3\text{Et}_2\text{O}$ (Referenzwert bei 0 ppm). Die NMR-Daten wurden mit dem Programm dmfit angepasst.^[28] Die Leitfähigkeit von MnB_4 wurde mit der Zwei-Punkt-Technik in einer speziell entwickelten Mikroapparatur gemessen. Ein Röhrchen aus Polytetrafluorethen mit einem Innendurchmesser von 0.6 mm wurde mit einigen Kristallen befüllt; von beiden Seiten wurden vergoldete Stempel (Durchmesser 0.55 mm) eingeführt. Die Kristalle wurden mechanisch verdichtet und bildeten schließlich eine Schicht (0.1 mm) zwischen den beiden Elektroden. Die Leitfähigkeit wurde durch Anlegen eines konstanten elektrischen Stroms bzw. einer konstanten elektrischen Spannung von 0.1 V gemessen. Die Temperatur wurde mittels eines externen Mikroofens von Raumtemperatur bis 373 K variiert. Die Probe wurde mehreren Heiz- und Abkühlzyklen sowie Richtungsänderungen der Polarität unterworfen. Magnetische Suszeptibilitäten wurden in einem 10 kOe-Feld beim Abkühlen von 300 K auf 4.2 K erhalten. Hierzu wurde ein MPMS 5XL SQUID-Magnetometer (Quantum Design) verwendet. Die elektronische Struktur wurde mit dem Vienna-Ab-initio-Simulationsprogramm (VASP)^[29,30] unter Anwendung der PAW-Methode (projector-augmented wave)^[31,32] und der Perdew-Burke-Ernzerhof-Gradientenapproximation der Austauschkorrelationsfunktionale (PBE GGA) berechnet.^[33] Die Strukturen wurden bezüglich des Volumens, des c/a -Verhältnisses und der Atompositionen optimiert, um sicherzustellen, dass sie im elektronischen Grundzustand sind. Da die Optimierung der „nicht-dimerisierten“ Struktur zur Dimerisierung führte, wurden hier die Mn-Atompositionen so festgehalten, dass gleiche, nicht-alternierende Abstände resultierten. Die Ladungen von Mn und B wurden durch die Bader-Methode (Bader-Analyseprogramm)^[34] ermittelt, basierend auf der AIM-Theorie (atoms in molecules).^[35] Das Stuttgart-LMTO-ASA Programm^[36] wurde verwendet, um die Überlappungspopulationen (COHP)^[37] und die Elektronenlokalisierungsfunktionen (ELF)^[38] zu berechnen.

Eingegangen am 26. Juli 2013,
veränderte Fassung am 19. September 2013
Online veröffentlicht am 22. Januar 2014

Stichwörter: Bor · Festkörperstrukturen · Leitfähigkeit · Magnetismus · Mangan

- [1] R. Fruchart, A. Michel, C. R. *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1960**, 251, 2953–2954.
- [2] S. Andersson, *Acta Chem. Scan.* **1969**, 23, 687–688.
- [3] S. Andersson, J. O. Carlsson, *Acta Chem. Scan.* **1970**, 24, 1791–1799.

- [4] J. K. Burdett, E. Canadell, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4437–4444.
- [5] L. Y. Markovskii, E. T. Bezruk, *J. Appl. Chem. USSR* **1967**, 40, 1160–1163.
- [6] B. Wang, X. Li, Y. X. Wang, Y. F. Tu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 21429–21435.
- [7] H. Niu, J. Wang, X.-Q. Chen, D. Li, Y. Li, P. Lazar, R. Podloucky, A. N. Kolmogorov, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 144116.
- [8] H. Gou, Z. Li, H. Niu, F. Gao, J. Zhang, R. C. Ewing, J. Lian, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 100, 111907.
- [9] H. B. Xu, Y. X. Wang, V. C. Lo, *Phys. Status Solidi RRL* **2011**, 5, 13–15.
- [10] A. Knappschneider, C. Litterscheid, J. Kurzman, R. Seshadri, B. Albert, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10540–10542.
- [11] A. Knappschneider, C. Litterscheid, D. Dzivenko, J. Kurzman, R. Seshadri, N. Wagner, J. Beck, R. Riedel, B. Albert, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 540–542.
- [12] B. Li, H. Sun, C. Zang, C. Chen, *Phys. Rev. B* **2013**, 87, 174106.
- [13] H. Bärnighausen, *MATCH* **1980**, 9, 139–175.
- [14] W. D. Treadwell, W. E. Rath, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2259–2275.
- [15] L. F. Dahl, C.-H. Wie, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 611–616.
- [16] R. Niewa, F. R. Wagner, W. Schnelle, O. Hochrein, R. Kniep, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5215–5222.
- [17] a) Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $a = 589.82(2)$, $b = 537.32(2)$, $c = 551.12(2)$ Å, $\beta = 122.633(3)^\circ$. Eine komplette Schale der Ewald-Kugel wurde im Bereich $4.1 \leq \theta \leq 34.4^\circ$ vermessen. Im letzten Schritt der Strukturverfeinerung wurde eines der Zwillingsgesetze eingeführt ($[-1\ 0\ 0\ 0\ -1\ 0\ 1\ 0\ 1]$), entsprechend einer zweizähligen Drehachse entlang $[1\ 0\ 0]$. Die Zwillingsgesetze wurden wie folgt abgeleitet: Im translationsgleichen Übergang vom Index 2 von der Raumgruppe $Pnnm$ (Nr. 51) zur Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14) gehen die zweizählige Drehachse entlang $[1\ 0\ 0]$ und die Spiegelebene senkrecht zu $[1\ 0\ 0]$ verloren, beide bleiben jedoch als Zwillingselemente im Kristall erhalten. Alle Atompositionen wurden mit Auslenkungsparametern anisotrop verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-425100 angefordert werden. b) C. Litterscheid, A. Knappschneider, B. Albert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 1608.
- [18] R. Rühl, W. Jeitschko, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, 37, 39–44.
- [19] L. F. Dahl, R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1963**, 16, 419–426.
- [20] O. Hochrein, Y. Grin, R. Kniep, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1667–1670; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1582–1585.
- [21] F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 85–96; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 89–99.
- [22] Z. Zhang, Q.-S. Li, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer III, *New J. Chem.* **2010**, 34, 92–102.
- [23] C. S. Lue, T. H. Su, B. X. Xie, S. K. Chen, J. L. MacManus-Driscoll, Y. K. Kuo, H. D. Yang, *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 214505.
- [24] A. R. Ferreira, E. Küçükbenli, A. A. Leitão, S. de Gironcoli, *Phys. Rev. B* **2011**, 84, 235119.
- [25] M. Murakami, T. Shimizu, M. Tansho, Y. Takano, S. Ishii, E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, K. Takegoshi, *Physica C* **2010**, 470, S625–S626.
- [26] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [27] a) Stoe & Cie (2009). X-Area, X-Red. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany; b) Stoe & Cie (2009). X-Shape. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- [28] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, 40, 70–76.
- [29] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 13115–13118.
- [30] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 11169–11186.
- [31] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 17953–17979.
- [32] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758–1775.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [34] G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* **2006**, 36, 354–360.
- [35] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [36] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* **1995**, 97, 35–47.
- [37] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 8617–8624.
- [38] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397–5403.