Untersuchungen von ternären Siliciden und Germaniden

Inaugural – Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich–Heine–Universität Düsseldorf

> vorgelegt von Christian Kranenberg aus Hilden

> > Düsseldorf 2000

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch–Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent	:	Prof. Dr. A. Mewis
Korreferent	:	Prof. Dr. D. Mootz
Tag der mündlichen Prüfung	:	14.12.2000

Aus dieser Arbeit gingen bisher folgende Veröffentlichungen hervor :

C. KRANENBERG, D. JOHRENDT, A. MEWIS Zum Existenzgebiet des CaAl₂Si₂-Strukturtyps Z. Kristallogr. Supplement Issue No. **16**, 43 (1999)

C. KRANENBERG, D. JOHRENDT, A. MEWIS Untersuchungen zum Existenzgebiet des CaAl₂Si₂-Strukturtyps bei ternären Siliciden Z. Anorg. Allg. Chem. **625**, 1787 – 1793 (1999)

C. KRANENBERG UND A. MEWIS Darstellung und Kristallstrukturen von $Ln_2Al_3Si_2$ und Ln_2AlSi_2 (*Ln*: Y, Tb – Lu) Z. Anorg. Allg. Chem. **626**, 1448 – 1453 (2000)

C. KRANENBERG, D. JOHRENDT, A. MEWIS, R. PÖTTGEN, G. KOTZYBA, C. ROSENHAHN, B.D. MOSEL Structure and properties of the compounds $LnAl_2X_2$ (Ln = Eu, Yb; X = Si, Ge) Solid State Sciences **2**, 215 – 222 (2000)

C. KRANENBERG, D. JOHRENDT, A. MEWIS Neue ternäre Germanide: Die Verbindungen $Ln_4Zn_5Ge_6$ (*Ln*: Gd, Tm, Lu) Z. Anorg. Allg. Chem. , im Druck

1.	Einleitung	1
2.	Arbeitsmethoden	3
	2.1 Darstellung der Präparate	3
	2.2 Röntgenographische Methoden	4
	2.3 Rechenmethoden	5
	2.4 Bandstrukturrechnungen	7
	2.5 Physikalische Messungen	11
3.	Untersuchungen zum Existenzgebiet des CaAI ₂ Si ₂ -Strukturtyps	14
	3.1 Vorbemerkungen	14
	3.2 Die Kristallstruktur der Verbindungen AAI_2X_2 (A = Ca,Sr,Ln; X = Si,Ge)	16
	3.3 Magnetische Eigenschaften und Mössbauer Spektroskopie	24
	3.4 LMTO-Bandstrukturrechnungen	29
	3.5 Leitfähigkeitsmessungen	38
	3.6 Zusammenfassung	41
4.	LaAlSi ₂ – eine Stapelvariante mit CaAl ₂ Si ₂ - und AlB ₂ - analogen	
	Baueinheiten	43
	4.1 Darstellung und Strukturbestimmung	43
	4.2 Bandstrukturrechnungen	48
5.	Weitere Verbindungen in den Dreistoffsystemen <i>Ln</i> – AI – Si	54
	5.1 Die Verbindungen $Ln_2AI_3Si_2$ ($Ln = Tb - Tm$)	54
	5.2 Die Verbindungen Ln_2 AlSi ₂ ($Ln = Y$, Ho, Er, Tm, Lu)	62
	5.3 Die Verbindung Yb ₂ AlSi ₂	68
	5.3 Leitfähigkeitsmessungen	72

6.	Verbindungen	mit ThCr ₂ Si ₂ -Struktur	73
	6.1 Die Verbin	dungen AZn_2X_2 (A = Ca, Ba, Eu, Yb; X = Si, Ge)	73
	6.2 Physikalis	che Untersuchungen	79
	6.3 Die Verbin	dungen GdAlFeSi ₂ und GdFe ₂ Si ₂	83
	6.4 Bandstruk	turuntersuchungen	87
7.	Die Verbindun	gen <i>Ln</i> ₄Zn₅Ge ₆ (<i>Ln</i> = Gd, Tm, Lu)	96
	7.1 Darstellun	g und Strukturbeschreibung	96
	7.2 Bandstruk	turuntersuchungen	109
	7.3 Leitfähigk	eitsmessungen	113
8.	Die Verbindun	gen ACu₀X₄ (A = Sr, Ba; X = Si, Ge)	114
	8.1 Darstellun	g und Strukturbestimmung	114
	8.2 Leitfähigk	eitsmessungen	123
9.	Zusammenfas	sung	124
An	hang A: Pu	ulverdiffraktogramme	128
An	hang B: Li	teraturverzeichnis	156

1. Einleitung

Die Erforschung neuer anorganischer Festkörperverbindungen erfolgt heute zunehmend mit dem Ziel, Materialien mit speziellen physikalischen Eigenschaften herzustellen. Dabei spielen grundlegende Zusammenhänge zwischen der Kristallstruktur und den darin vorliegenden Bindungsverhältnissen auf der einen sowie den Eigenschaften der Materialien auf der anderen Seite eine wichtige Rolle. Mit der Leistungsfähigkeit moderner Computer hat auch die Bedeutung theoretischer Ansätze wie z. B. der Bandstrukturmethoden stark zugenommen. So erlauben neuere Konzepte wie etwa die COOP- oder COHP-Methode [1,2] in zunehmendem Maße eine Interpretation der im Festkörper auftretenden Bindungsverhältnisse. Hierbei zeigt sich, dass der Charakter der chemischen Bindung in Festkörpern sich nicht grundlegend von dem in Molekülen unterscheidet. Eine Prognose über Art und Geometrie der Bindungen in Feststoffen ist zum heutigen Zeitpunkt allerdings noch nicht möglich. Die bisher gefundenen Regeln zum Auftreten bestimmter Strukturtypen beruhen meist auf empirischen Konzepten, deren Basis geometrische oder elektronische Faktoren sind. Durch die Vielzahl an Kombinationsmöglichkeiten unterschiedlicher Elemente, die verbesserten Präparationsmöglichkeiten und den Fortschritt moderner Methoden zur Strukturaufklärung steigt die Zahl neuer Verbindungen und Kristallstrukturen immer mehr an. Dies ermöglicht es in der Zukunft, zusammen mit neuen theoretischen Methoden, bestehende Konzepte zu erweitern oder neue Modelle zur Interpretation von Festkörpern zu entwickeln.

Ternäre Verbindungen, die aus einem unedlen Metall *A*, einem Haupt- oder Nebengruppenmetall *M* und einem Metalloid *X* der 4. oder 5. Hauptgruppe bestehen, kristallisieren in einer Reihe unterschiedlicher Kristallstrukturen, wobei die Verbindungen der Zusammensetzung AM_2X_2 eine der zahlenmäßig größten Gruppen bildet.

Viele der AM_2X_2 -Verbindungen kristallisieren in ternären Varianten des BaAl₄-Typs [3], von denen der tetragonale ThCr₂Si₂-Typ [4] der bekannteste Vertreter ist. Kennzeichnend für ihn sind unendliche Schichten kantenverknüpfter MX_4 -Tetraeder, zwischen denen sich planare Schichten der unedlen A-Atome befinden. Gegenüber geometrischen und elektronischen Einflüssen ist diese Struktur sehr flexibel, da sie sowohl die Abstände zwischen den Tetraederschichten als auch die Tetraeder selbst über einen weiten Bereich variieren kann. Dieses Verhalten zeigen auch zahlreiche Germanide mit dieser Struktur, so dass eine Untersuchung dieser Verbindungen mit LMTO-Bandstrukturmethoden lohnend erschien.

Die trigonale CaAl,Si,-Struktur [5] tritt im Vergleich zum ThCr₂Si₂-Typ seltener auf. Ihre Ausbildung ist an bestimmte elektronische Voraussetzungen geknüpft. Die Verbindungen müssen elektrovalent zusammengesetzt sein, das M-Atom muss nach Zuordnung der Valenzen eine kugelsymmetrische d-Elektronenkonfiguration (d⁰, high-spin d⁵, d¹⁰) aufweisen und in tetraedrischer Umgebung auftreten können [6,7,8]. Die Gültigkeit dieser Regeln konnte zwar anhand einer Reihe von Verbindungen bestätigt werden, es wurden jedoch auch zahlreiche Ausnahmen von der Valenzregel gefunden. So kristallisieren z.B. die Verbindungen GdAl₂Si₂ [9] und YAl₂Ge₂ [10] zwar im CaAl₂Si₂-Typ, verstoßen jedoch gegen die Valenzregel. Mit DyAl₂Si₂ und GdAl₂Ge₂ wurden bereits während der Diplomarbeit zwei weitere Verbindungen dargestellt und charakterisiert [11,12], die gegen diese Regel verstoßen. Es lag daher nahe, im Rahmen dieser Arbeit die Gruppe dieser Verbindungen zu erweitern und anhand von LMTO-Bandstrukturrechnungen zu untersuchen. Dabei sollte die oben beschriebene Valenzregel überprüft und gegebenenfalls erweitert werden.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, neue ternäre Silicide und Germanide mit unedlen Metallen und mit Aluminium oder d¹⁰-Übergangsmetallen darzustellen und zu untersuchen.

2. Arbeitsmethoden

2.1 Darstellung der Präparate

Bei der Darstellung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen wurden als Ausgangsstoffe Elemente mit einer Reinheit > 99,9 % verwendet. Erdalkalimetalle wurden vor ihrer Verwendung durch Destillation im Hochvakuum gereinigt. Alle Elemente außer denen der 3. und 4. Hauptgruppe wurden unter Argonatmosphäre gelagert. Die Lanthanoide und Erdalkalimetalle wurden als kleine Stücke vorgelegt, während Zink, Kupfer, Eisen und Silicium als Pulver und Germanium in zerstoßenen Stücken eingesetzt wurden.

Zur Darstellung der einzelnen Verbindungen wurden die Elemente entsprechend der jeweiligen Stöchiometrie so eingewogen, dass die Gesamteinwaage im Bereich von 400 bis 800 mg lag. Als Reaktionsgefäße wurden hierzu Korund-Fingertiegel (Ø 8mm, Länge ca. 50 mm) verwendet, die unter Argonatmosphäre in Quarzglasampullen eingeschmolzen wurden. Eine Reaktion der eingesetzten Edukte mit dem Tiegelmaterial oder der Quarzglasampulle wurde bei keiner Probe beobachtet. Zum Aufheizen wurden die Tiegel in schrägstehende, widerstandsbeheizte Röhrenöfen gehängt, die mit programmierbaren Reglern der Firmen EUROTHERM und WEST angesteuert wurden. Hierbei wurde ab 300 °C eine Heizrate von 30 °C/h bis 50 °C/h gewählt, um ein Zerspringen der Tiegel durch zu heftige Reaktionen zu vermeiden.

In einer Vorreaktion wurden die einzelnen Proben auf 600 °C bis 1000 °C erhitzt und nach abgelaufener Reaktionszeit (ca. 20 h) mit etwa 40 °C/h auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurden die abgekühlten Präparate grob zerkleinert und erneut unter Argon in Quarzglasampullen eingeschmolzen. Um homogene Präparate zu erhalten, war ein mehrmaliges Tempern bei Temperaturen von 700 °C bis 1100 °C über einen längeren Zeitraum (50 – 100 h) notwendig. Nach jedem Tempern wurden die Reaktionsprodukte gemörsert und erneut eingesetzt. Die bei den einzelnen Verbindungen angewendeten Reaktionsbedingungen sind in den jeweiligen Kapiteln beschrieben. In einigen Fällen wurden vorgetemperte Pulverproben zu Presslingen verarbeitet und anschließend im elektrischen Lichtbogen (Anode: wassergekühlter Kupferblock; Kathode: Wolframnadel) unter Argonatmosphäre aufgeschmolzen. Die erstarrte Schmelze wurde zerkleinert und anschließend im Korundtiegel mehrere Tage lang nachgetempert.

Zur Strukturbestimmung geeignete Kristalle konnten meist direkt aus den Pulverpräparaten ausgelesen werden. In seltenen Fällen war ein zusätzliches Tempern mit anschließendem langsamen Abkühlen (5 – 10 °C/h) zur Verbesserung der Kristallqualität notwendig.

2.2 Röntgenographische Methoden

Die röntgenographische Phasenanalyse aller Pulverpräparate wurde mit einem rechnergesteuerten Pulverdiffraktometer der Fa. HUBER (Modell G600; CuK_{α_1}-Strahlung; Quarzmonochromator; $\lambda = 1,54051$ Å; Si als externer Standard) durchgeführt. Hierbei erwies sich eine Schrittweite von 0,01° bis 0,02° und ein Winkelbereich von 10° $\leq 2\theta \leq 90°$ zur Identifizierung der Reflexe und zur Bestimmung der Gitterkonstanten als sinnvoll.

Zur Ermittlung der Kristallstruktur wurden kleine Kristalle mit Schlifffett in Markröhrchen befestigt, eingeschmolzen und mit röntgenographischen Einkristallmethoden untersucht. Hierzu wurden WEIßENBERG – Kameras der Fa. HUBER (CuK_{α}-Strahlung; Ni – Filter; mit und ohne Verstärkerfolie) verwendet. Die Filmaufnahmen ließen Rückschlüsse auf die Symmetrie, die Gitterkonstanten, die Auslöschungsbedingungen und die Kristallqualität zu.

Die Reflexintensitäten wurden auf einem Vierkreisdiffraktometer P3 bzw. AED 2 (MoK_{α}-Strahlung; Graphitmonochromator; $\omega/2\theta$ - bzw. variabler ω/θ – scan) der Fa. SIEMENS gemessen. Die Messungen erfolgten in einem Winkelbereich von $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 70 - 85^{\circ}$ und wurden mit einem ψ - scan einiger ausgesuchter Reflexe zur Absorptionskorrektur abgeschlossen.

2.3 Rechenmethoden

Die zur Kristallstrukturbestimmung erforderlichen Berechnungen wurden auf einer VAX 2300 Workstation oder auf einem Personalcomputer durchgeführt.

Die auf dem Vierkreisdiffraktometer gemessenen Reflexintensitäten wurden zunächst einer Untergrund- und Lorentz-Polarisationskorrektur unterworfen. Absorptionseffekte konnten mit Hilfe eines ψ -scans (Intensitätsmessung ausgesuchter Reflexe bei verschiedenen azimutalen Stellungen) in vielen Fällen korrigiert werden. Die so korrigierten Datensätze wurden mit dem Programm SHELXL-PLUS [13] bzw. XRED [14] zu einem Satz symmetrieunabhängiger Strukturamplituden zusammengefasst. Der dabei berechnete Wert R_{merge} ist ein Maß für die mittlere Streuung der Intensitäten symmetrieäquivalenter Reflexe.

$$R_{merge} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(n \sum_{j=1}^{n} \left(w \left(\emptyset F_{i} - F_{ij} \right)^{2} \right) \right)}{\sum_{i=1}^{N} \left((n-1) \sum_{j=1}^{n} \left(w F_{ij}^{2} \right) \right)}}$$

- N = Gesamtzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe
- n = Zahl der symmetrieabhängigen Reflexe
- F_{ii} = beobachtete Strukturamplitude
- $\emptyset F_i = mittlere Strukturamplitude des i-ten Satzes symmetrie$ äquivalenter Reflexe

w = Wichtungsfaktor

Erste Hinweise auf die untersuchten Strukturen konnten aus Direkten Methoden gewonnen werden. Das hierbei verwendete Programmpaket SHELX-97 [15] wurde auch zur anschließenden Lokalisierung der leichteren Atome und zur Verfeinerung der Struktur benutzt. Die Strukturverfeinerung erfolgte mit den Atomformfaktoren der neutralen Elemente. Bei der Strukturrechnung wurden nur solche Reflexe berücksichtigt, die die Bedingung $I \ge 2 \cdot \sigma(I)$ erfüllten. Die Optimierung der freien Lageparameter und der Temperaturfaktoren erfolgte mittels least-squares-Verfeinerungszyklen. Hierbei wurde zuerst mit isotropen (TF) und am Ende der Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren (ATF) gerechnet. Diese sind definiert als:

$$TF = \exp\left[-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2 \Theta / \lambda^2\right]$$

und

$$ATF = \exp\left[-2\pi^{2}(h^{2}a^{*2}U_{11} + \dots + 2hka^{*}b^{*}U_{12} + \dots)\right]$$

In den Tabellen zur Strukturbestimmung befindet sich neben dem konventionellen R-Wert (R_1) auch der gewichtete w R_2 -Wert, zu dessen Berechnung alle symmetrieunabhängigen Reflexe herangezogen wurden.

$$R_{1} = \frac{\sum_{hkl} \left\| F_{0}(hkl) - |F_{c}(hkl) \right\|}{\sum_{hkl} |F_{0}(hkl)|} \qquad \qquad wR_{2} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w(hkl) [F_{0}^{2}(hkl) - F_{c}^{2}(hkl)]^{2}}{\sum_{hkl} w(hkl) [F_{0}^{2}(hkl)]^{2}}}$$

Der Wichtungsfaktor wist hierbei definiert als:

$$w = \frac{1}{\sigma^2 (F_0^2) + (a \cdot P)^2 + b \cdot P} \qquad \text{mit} \qquad P = \frac{\max(F_0^2, 0) + 2 \cdot F_c^2}{3}$$

 F_0 = beobachteter Strukturfaktor F_o^2 = beobachtete Intensität F_c = berechneter Strukturfaktor F_c^2 = berechnete Intensität

Die anschließend durchgeführten Differenzfouriersynthesen waren in allen Fällen konturlos.

Die in den Pulverdiffraktogrammen angegebenen Intensitäten wurden mit dem Programm POWDERCELL [16] anhand der ermittelten Strukturdaten ausgerechnet. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND [17] erstellt.

2.4 Bandstrukturrechnungen

Bandstrukturrechnungen ermöglichen es, Informationen über die elektronischen Eigenschaften von Festkörpern zu liefern. Als eine der ersten Methoden wurde 1963 das Extended-Hückel-Verfahren von R. HOFFMANN [18] als semiempirische Methode zur Berechnung der elektronischen Struktur von Molekülen vorgeschlagen. In letzter Zeit fand dieses Konzept auch zunehmend Anwendung in der Festkörperchemie.

Ein moderneres Verfahren zur Beschreibung elektronischer Strukturen ist die TB-LMTO-ASA-Methode (TB: Tight-Binding, LMTO: Linear-Muffin-Tin-Orbital, ASA: Atomic-Sphere Approximation) [19]. Diese Methode arbeitet im Gegensatz zum Extended-Hückel-Verfahren selbstkonsistent und liefert auch weitere Informationen über z. B. die magnetischen Eigenschaften von Verbindungen. Die wichtigsten Näherungen dieses Verfahrens werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Dichte – Funktional – Formalismus

Eine exakte Berechnung der Energie aller Elektronen in einem so komplexen System wie dem Festkörper ist mit heutigen Methoden nicht möglich. Einen Ansatz zur Lösung des Problems bietet der Dichte-Funktional-Formalismus mit Einführung der Elektronendichte p. Sie kann als eine kontinuierliche Funktion räumlicher Koordinaten aufgefasst werden, in der keine individuellen Elektronen mehr vorkommen.

Grundlage für diese Näherung sind Arbeiten von HOHENBERG und KOHN [20], nach denen die Gesamtenergie des Vielteilchensystems ein eindeutiges Funktional der Grundzustandsdichte $\rho(\mathbf{r})$ ist. Variiert man das Funktional, so kann man bei Erreichen des Energieminimums die korrekte Dichte ermitteln. KOHN und SHAM [21] konnten zeigen, dass ein System wechselwirkender Teilchen durch ein Energiefunktional des effektiven Einteilchensystems beschrieben werden kann. Integriert man die Energie aller effektiven Einteilchensysteme, so erhält man die Elektronendichte. Die potentielle Energie der effektiven Einteilchen-Schrödingergleichung setzt sich aus mehreren einzelnen Potentialen wie dem Hartree-Potential $V_{\rm H}$ (Elektronen-Elektronen-Abstoßung), dem Kernpotential $V_{\rm N}$ und dem Austausch-Korrelationspotential $E_{\rm xc}$ zusammen. Das Austausch-Korrelationspotential wird in der LMTO-Methode durch die Lokale-Dichte-Näherung (LDA: Local Density Approximation) bestimmt.

Als exaktes Potential erhält man unter Einbeziehung der kinetischen Energie der nicht wechselwirkenden Elektronen $T[\rho(r)]$:

$$E_{G}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{N} dr + \frac{1}{2} \int \rho(r) V_{H} dr + E_{XC}[\rho(r)]$$

Der Dichte-Funktional-Formalismus ermöglicht auch die Berücksichtigung des Elektronenspins, so dass auch spinpolarisierte Bandstrukturrechnungen möglich sind. Hierzu muss die elektronische und magnetische Dichte für jeden Spin gesondert berechnet werden.

Das Muffin-Tin-Orbital

In Festkörpern verläuft das Potential zwischen den Atomrümpfen ziemlich flach, deshalb wird bei dieser Methode das exakte Potential durch ein Muffin-Tin-Potential angenähert. Dieses kugelsymmetrische Modellpotential ist um jeden Atomrumpf innerhalb des Muffin-Tin-Radius stark variierend und im Bereich zwischen den Atomrümpfen konstant. Das Potential der Atomrümpfe wird bei den Berechnungen als vollständig lokalisiert behandelt und von dem der Valenzelektronen getrennt berechnet (frozen-core-approximation). Die Bewegung der Valenzelektronen zwischen den Muffin-Tin-Potentialtöpfen (Zwischenbereich) wird durch Kugelwellen beschrieben, die selbstkonsistent zwischen den Potentialtöpfen gestreut werden. Die aus der Wellenfunktion ψ erhaltenen Muffin-Tin-Orbitale (MTO) sind energieabhängig.

$$\left[-\nabla^2 + V_{MT}(r) - E_{kin}\right]\psi(E,r) = 0$$

Da die Verwendung des Ritz'schen Variationsprinzips jedoch nur energieunabhängige Orbitale erlaubt, müssen die MTO's nach einem Verfahren von KOHN, KORRINGA [22] und ROSTOCKER [23] in energieunabhängige Orbitale umgewandelt werden. Dies geschieht, indem innerhalb des Muffin-Tin-Potentials die Wellenfunktion ψ in einer Taylorreihenentwicklung um einen festen Energiewert E_v entwickelt wird.

$$\psi(E,r) = \psi_x(r) + \varepsilon \psi'_v(r) + \frac{1}{2} \varepsilon^2 \psi''_v(r) + \dots \qquad \varepsilon = E - E_v$$

 E_v wird in jedem Iterationsschritt neu ermittelt. Die Wahl der Entwicklungsenergie hängt davon ab, welcher Bereich der Bandstruktur (z. B. die Ladungsdichten oder die Energiebänder) exakt beschrieben werden soll.

Atomic-Sphere-Approximation

Bei der Atomic-Sphere-Approximation (ASA) wird von einem kugelsymmetrischen Potential im Zwischenbereich der Atomrümpfe ausgegangen. Die Muffin-Tin Potentiale werden hierbei zu atomaren Kugeln mit dem Radius S vergrößert.

$$\Omega = \frac{4\pi}{3}S^3$$

Die Summe der Kugelvolumina Ω entspricht dem Volumen der Elementarzelle. Die Wahl der ASA Radien hat Auswirkungen auf die Bandstrukturrechnung, da zu große Überlapp- und Leerbereiche die Rechnungen verfälschen. Dieser Gefahr kann durch Einführung von Leerkugeln (Empties) entgegengewirkt werden. Empties werden in den Rechnungen wie Atomkugeln ohne Kern behandelt.

COHP – **Diagramme**

Die Analyse der Bindungsverhältnisse erfolgte mit der Crystal Orbital Hamiltonian Population (COHP)-Methode [2]. Mit dieser Funktion lassen sich Aussagen zur Bindungsstärke in einem Festkörper machen. Das COHP-Verfahren ist eng verwandt mit der Kristallorbitalüberlappungspopulation (COOP, Crystal Orbital Overlap Population) [1], teilt jedoch im Gegensatz zu ihr nicht die Überlappungsdichte, sondern die Bandstrukturenergie unter den verschiedenen Bindungen auf.

Um positive Werte für bindende und negative Werte für antibindende Zustände zu erhalten, ist in den Diagrammen jeweils –COHP(E) aufgetragen.

Die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Bandstrukturen, Zustandsdichten und COHP-Diagramme wurden auf einer DEC α -500 bzw. einem Linux-PC mit dem Programmpaket TB-LMTO47c [24] ermittelt. Hierbei wurde das für die Berechnung der Zustandsdichten notwendige k-Punkt-Raster nach der Tetraedermethode [25] berechnet. Die Anzahl der verwendeten irreduziblen k-Punkte ist in den jeweiligen Kapiteln angegeben.

2.5 Physikalische Messungen

Leitfähigkeitsmessungen

Bei einigen Verbindungen wurde die elektrische Leitfähigkeit in einem Temperaturbereich von 8 – 320 K nach der Vierleiter-Methode gemessen. Die Messungen erfolgten an Pulverpresslingen (Pillen), die zuvor über einen kurzen Zeitraum (8 h) nachgetempert worden waren.

Die Messapparatur bestand aus einer Konstantstromquelle (KEITHLEY SourceMeter 2400), mit der ein konstanter Stromfluss (1 – 20 mA) in der Probe erzeugt wurde, und einem Nanovoltmeter (KEITHLEY Nanovoltmeter 2182), mit dem der Spannungsabfall entlang der Probe gemessen wurde. Der Widerstand der Probe ergibt sich bei dieser Messanordnung direkt aus dem Ohm'schen Gesetz. Kontaktspannungen, die durch Verbindungsstellen, Korngrößen etc. hervorgerufen werden können, wurden mit der "current-reversal" Methode [26] kompensiert. Bei diesem Verfahren werden zwei Spannungsmessungen mit entgegengesetzter Strompolarität durchgeführt:

$$U_{M+} = U_{EMF} + I_{S}R_{S}$$
 $U_{M-} = U_{EMF} - I_{S}R_{S}$

Die resultierende Spannung (U_M) ergibt sich nach:

$$U_{M} = \frac{U_{M+} - U_{M-}}{2} = \frac{(U_{EMF} + I_{S}R_{S}) - (U_{EMF} - I_{S}R_{S})}{2} = I_{S}R_{S}$$

U _M	= resultierende Spannung
$U_{_{M^+}}$, $U_{_{M^-}}$	= Spannungen mit positiver bzw. negativer Polarität
$\mathbf{U}_{\mathrm{EMF}}$	= Kontaktspannung
Is	= Probenstrom
R _s	= Probenwiderstand

Der an Pulverpresslingen gemessene Widerstand kann stark von den Präparationsbedingungen (Teilchengröße, Pressdruck etc.) abhängig sein. Deshalb werden in dieser Arbeit alle spezifischen Widerstände relativ zum Wert bei 300 K angegeben.

Die Temperatur der Probe wurde mit einem Kryokältesystem (Kaltkopf) der Fa. CTI-CRYOGENICS (Cryodyne 22CP) in einem Bereich von 8 K bis 320 K eingestellt und die Temperatur mit einem Temperaturregler der Fa. LAKESHORE (Modell 330) mittels einer Siliciumdiode auf \pm 0,1 K eingeregelt. Die Messungen erfolgten im Vakuum (< 10⁻³ mbar), um ein Ausfrieren der Luft zu verhindern.

Die Steuerung des Temperaturreglers und die Erfassung der Messwerte erfolgte rechnergesteuert mit der Programm LEITMESS [27]. Hierbei wurde die Temperatur in Schritten von 2 K verändert und nach Erreichen der Temperatur etwa 30 – 60 s lang gewartet, um zu gewährleisten, dass die Probe die Messtemperatur erreicht hat. Danach wurde mehrmals hintereinander der Spannungsabfall der Probe gemessen und die erhaltenen Werte gemittelt. Von einer Probe wurden immer mehrere Rampen gemessen, um die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Messergebnisse zu überprüfen. Die in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigten beim Aufheizen und Abkühlen keine nennenswerten Unterschiede.

Die gemessenen Proben wurden mit Tieftemperaturklebstoff (CRYOPHYSICS, 7031 Insulating Varnish and Adhesive) auf dem Kaltkopf befestigt und die Kontakte mit Silberleitlack auf der Probe angebracht.

Magnetische Messungen

Das magnetische Verhalten intermetallischer Verbindungen hängt mit deren elektronischen Eigenschaften zusammen. Bei Europium- und Ytterbiumverbindungen wird der Magnetismus im Wesentlichen durch die Besetzung der 4f-Schale bestimmt. Aus magnetischen Messungen sind so Rückschlüsse auf den jeweiligen elektronischen Zustand des Lanthanoids und damit seine Valenz möglich.

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten wurden mit einem SQUID-Magnetometer (Superconductuing Quantum Interference Device) am Institut für Anorganische Chemie der Universität Münster durchgeführt. Hierbei wurde in einem Temperaturbereich von 2 K bis 300 K und mit einer Feldstärke von bis zu 5,5 T gemessen.

Mössbauer – Untersuchungen

Neben magnetischen Messungen wurde bei einigen Verbindungen auch die Mössbauer-Spektroskopie zur Bestimmung der Europiumvalenz (Eu²⁺, Eu³⁺) angewendet. Die unterschiedliche Besetzung der f-Orbitale führt zu einem unterschiedlichen Kernpotential des Europiums. Deshalb erwartet man bei Verbindungen mit zweiwertigem Europium eine Isomerieverschiebung zwischen –8 und –12 mm/s, während sie bei dreiwertigem Europium im Bereich von 0 bis +4,5 mm/s liegt.

Die Mössbaueruntersuchungen wurden am Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster durchgeführt. Hierbei konnte die Temperatur der Probe in einem Heliumcryostaten zwischen 4,2 K und 300 K mit einer Genauigkeit von \pm 0,5 K variiert werden.

3. Untersuchungen zum Existenzgebiet des CaAl₂Si₂-Strukturtyps

3.1 Vorbemerkungen

Ternäre intermetallische Verbindungen des Typs AM_2X_2 (A: unedles Metall, *M*: Metall, *X*: Element der 4. oder 5. Hauptgruppe) kristallisieren überwiegend in der tetragonalen ThCr₂Si₂- [4] oder CaBe₂Ge₂-Struktur [28]. Der trigonale CaAl₂Si₂-Strukturtyp [5] wird dagegen von vergleichsweise wenigen Verbindungen ausgebildet. Frühere Untersuchungen zeigen, dass die Bildung dieser Struktur an folgende Bedingungen geknüpft ist: Die Verbindungen müssen elektrovalent zusammengesetzt sein (16 Valenzelektronen pro Formeleinheit), das *M*-Element muss in tetraedrischer Koordination auftreten können und nach Zuordnung der Valenzen eine kugelsymmetrische d-Elektronenkonfiguration (d⁰, high-spin d⁵, d¹⁰) aufweisen [6,7,8].

Während alle bisher bekannten Pnictide mit dieser Struktur valenzmäßig zusammengesetzt sind, ist dies bei den Siliciden und Germaniden der Form $Ln^{III}Al_2Si_2$ und $Ln^{III}Al_2Ge_2$ nicht der Fall, da sie gemäß $Ln^{3+}(Al^{3+})_2(X^{4+})_2$ (X = Si, Ge) 17 Valenzelektronen besitzen. Überlegungen, die Verbindungen könnten durch eine Unterbesetzung der Kationenplätze doch eine elektrovalente Zusammensetzung gemäß $Ln_{2/3}\Box_{1/3}Al_2X_2$ oder $LnAl_{5/3}\Box_{1/3}X_2$ haben, wurden durch eine Strukturbestimmung von GdAl₂Si₂ [9] nicht bestätigt und sind für die übrigen Silicide und Germanide auch nicht anzunehmen. Es erschien daher lohnend, diese Verbindungen auch hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur näher zu untersuchen, um gegebenenfalls die elektronischen Stabilitätskriterien dieses Strukturtyps zu modifizieren.

Dies erforderte zunächst eine strukturelle Charakterisierung der Verbindungen, da von den Siliciden bisher nur die Strukturdaten von GdAl₂Si₂ und EuAl₂Si₂ [29] in der Literatur beschrieben wurden, während von YAl₂Si₂ [30] und CeAl₂Si₂ [31] lediglich die Gitterkonstanten bekannt sind. In älteren ukrainischen Arbeiten wird die Existenz weiterer analoger Verbindungen mit Ln = Pr, Gd–Lu zwar erwähnt, es werden jedoch keine kristallographischen Angaben gemacht [32,33]. Die Pulverdaten der Germanide wurden bereits 1970 von ZARECHNYUK ET AL. veröffentlicht [34], jedoch sind bisher nur von YAl₂Ge₂, EuAl₂Ge₂ [10] und YbAl₂Ge₂ [35] Einkristalldaten bekannt.

Die Verbindungen DyAl₂Si₂, YbAl₂Si₂ und GdAl₂Ge₂ wurden bereits früher dargestellt und strukturell untersucht [11]. Anhand der Mischkristallreihe GdAl_{2-x}Zn_xGe₂ (x = 0 – 1) konnte außerdem gezeigt werden, dass ein kontinuierlicher Übergang von einer nichtelektrovalenten (GdAl₂Ge₂) zu einer valenzmäßig zusammengesetzten Verbindung (GdAlZnGe₂) durch Austausch des dreiwertigen Aluminiums durch zweiwertiges Zink möglich ist.

3.2 Die Kristallstruktur der Verbindungen AAI_2X_2 (A = Ca,Sr,Ln; X = Si,Ge)

Die Synthese der Verbindungen gelang durch Erhitzen der entsprechend zusammengesetzten Elementgemenge. In einer Vorreaktion wurden die Proben 30 h lang bei 700 – 850 °C getempert, anschließend zerrieben und noch zweimal auf 800 – 1000 °C erhitzt. Die Verbindungen fielen als graue bis dunkelgraue Pulver bzw. Schmelzen an und waren mit Ausnahme von CaAl₂Ge₂, SrAl₂Si₂, YbAl₂Si₂, LaAl₂Ge₂ und YbAl₂Ge₂ an der Luft stabil.

Versuche, Silicide mit den leichteren Lanthanoiden La – Nd darzustellen, gelangen nicht. Die meist mehrphasigen Pulver bestanden überwiegend aus $LnAl_xSi_{2\cdot x}$ -Mischkristallen, die im α -ThSi₂-Typ kristallisieren. Die Verbindungen DyAl₂Si₂ und TbAl₂Si₂ konnten nur bei hohen Temperaturen (1000 °C) phasenrein hergestellt werden, da sich bei niedrigeren Temperaturen (700 °C) in einer Konkurrenzreaktion die im Y₂Al₃Si₂-Typ [36] kristallisierenden Verbindungen Dy₂Al₃Si₂ bzw. Tb₂Al₃Si₂ bildeten [37]. Beim Versuch, Silicide mit Ln = Ho – Tm darzustellen, wurden ausschließlich $Ln_2Al_3Si_2$ -Verbindungen gefunden.

Die Darstellung der Germanide gelang meist schon bei etwas niedrigeren Temperaturen als bei den entsprechenden Siliciden. Homogene Pulver wurden jedoch nur von YbAl₂Ge₂ erhalten. Die übrigen Verbindungen enthielten einen geringen Anteil Fremdphase, die im Fall von DyAl₂Ge₂ als Dy₂AlGe₃ [38] identifiziert werden konnte.

Zur genauen Bestimmung der Strukturparameter wurden aus den Pulvern geeignete Kristalle ausgelesen und auf dem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Die Ergebnisse der anschließenden Strukturbestimmungen sind in den Tabellen der folgenden Seiten angegeben und bestätigten die Isotypie der Verbindungen zum CaAl₂Si₂-Strukturtyp (Abbildung 1).

Tabelle 1: Strukturdaten von CaAl ₂ Ge ₂ und SrAl ₂ Si ₂								
		SrAl ₂ Si ₂						
Raumgruppe	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$						
Formeleinheiten/EZ	Z = 1	Z = 1						
Gitterkonstanten [Å]*	a = 4,175(1) $c = 7,173(2)$	a = 4,190(1) $c = 7,429(4)$						
c/a	1,718	1,773						
Zellvolumen [ų]	108,28(5)	112,95(7)						
Dichte ρ_{ro} [g · cm ⁻³]	3,669	2,907						
Messbereich	$3^\circ \le 2\Theta \le 70^\circ$	$3^\circ \le 2\Theta \le 80^\circ$						
Anzahl Messwerte	1069	2850						
symmetrieunabh.	218	314						
mit I $\geq 2\sigma(I)$	155	297						
R _{merge.}	0,078	0,121						
R_1 / wR_2	0,020 / 0,027	0,019 / 0,033						
Lageparameter und Ter	mperaturfaktoren [pm²]: ($\mathbf{U}_{11} = \mathbf{U}_{22} = 2 \cdot \mathbf{U}_{12}; \ \mathbf{U}_{13} = \mathbf{U}_{23} = 0$						
besetzte Punktlagen : 1	a (0,0,0); 20 (1/3,2/3,Z)							
1 Ca / Sr auf 1a U_{11} / V_{12}	U ₃₃ 104(4) / 116(7)	81(1) / 77(1)						
2 Al auf 2d z	0,6296(2)	0,6265(1)						
U ₁₁ / 1	U ₃₃ 94(5) / 120(7)	83(1) / 74(4)						
2 Si / Ge auf 2d z	0,2617(1)	0,2761(1)						
U_{11}	U ₃₃ 80(2) / 99(3)	73(1) / 61(3)						
* Gitterkonstanten nach [5]:	CaAl ₂ Ge ₂ : $a = 4,167(10)$ SrAl ₂ Si ₂ : $a = 4,179(10)$							

					2 2 2		
	CaAl	₂ Ge ₂	SrAl ₂ Si ₂				
Abs	tände :						
Ca	- 6 Ge	3,055(1)	Sr	- 6 Si	3,172(1)		
	- 6 Al	3,587(1)		- 6 Al	3,682(1)		
Al	- 3 Ge	2,533(1)	Al	- 3 Si	2,525(1)		
	- 1 Ge	2,640(2)		- 1 Si	2,602(2)		
Win	kel :						
$3 \epsilon_{_1}$	(Al – Ge – Al)	110,97(3)	$3 \epsilon_1$	(Al – Si – Al)	112,13(2)		
$3 \epsilon_{_2}$	(Al – Ge – Al)	107,93(3)	$3 \epsilon_{_2}$	(Al – Si – Al)	106,66(2)		
$6\eta_{\scriptscriptstyle 1}$	(Ge – Ca – Ge)	86,21(2)	$6 \eta_1$	(Si – Sr – Si)	82,68(3)		
$6 \eta_2$	(Ge – Ca – Ge)	93,79(2)	$6 \eta_2$	(Si – Sr – Si)	97,32(3)		

Tabelle 2: Atomabstände [Å] und Winkel [°] von CaAl₂Ge₂ und SrAl₂Si₂

Abbildung 1: Kristallstruktur von AAI_2X_2 (A = Ca, Sr, Ln; X = Si, Ge)



graue Kugeln : Ca, Sr, *Ln* weiße Kugeln : Al schwarze Kugeln : Si / Ge

	$\mathbf{YAl}_{2}\mathbf{Si}_{2}^{\mathbf{a}\mathbf{)}}$	SmAl ₂ Si ₂		TbAl ₂ Si ₂		YbAl ₂ Si ^{c)}
Raumgruppe	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$
Formeleinh./EZ	Z = 1	Z = 1	Z = 1	Z = 1	Z = 1	Z = 1
Gitterkonst. [Å] a	4,195(1)	4,202(3)	4,181(1)	4,184(1)	4,185(3)	4,156(5)
с	6,581(2)	6,723(7)	7,259(1)	6,596(5)	6,569(4)	6,914(14)
c/a	1,569	1,600	1,736	1,576	1,570	1,664
Zellvolumen [ų]	100,30(5)	102,80(15)	109,89(4)	100,00(8)	99,64(12)	103,4(3)
Dichte $\rho_{ro.} [g \cdot cm^{-3}]$	3,296	4,208	3,960	4,468	4,544	4,547
Messbereich 3	°≤2Θ≤80°	3°≤2⊖≤80° 3	3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤85°	3°≤2Θ≤80° 3	3°≤2⊖≤80°
Anz. Messwerte	1373	1421	1362	2865	1353	1414
symmetrieunabh.	273	285	296	313	271	284
mit I $\geq 2\sigma(I)$	220	282	296	313	231	254
$\mathbf{R}_{\mathrm{merge}}$	0,074	0,105	0,035	0,104	0,124	0,149
R ₁	0,024	0,030	0,010	0,022	0,049	0,033
wR ₂	0,045	0,054	0,024	0,054	0,098	0,078

Tabelle 3: Strukturdaten von $LnAl_2Si_2$ (Ln = Y, Sm, Eu, Tb, Dy, Yb)

Lageparameter und Temperaturfaktoren [pm²]: (U₁₁ = U₂₂ = $2 \cdot U_{12}$; U₁₃ = U₂₃ = 0) besetzte Punktlagen : 1a (0,0,0); 2d (1/3,2/3,z)

1 <i>Ln</i> auf 1a	U_{11}	80(2)	74(2)	79(1)	75(1)	75(4)	148(3)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	55(2)	64(2)	80(1)	91(1)	127(6)	98(3)
2 Al auf 2d	Z	0,6444(2)	0,6418(3)	0,6298(1)	0,6442(3)	0,6459(7)	0,6364(4)
	$U_{_{11}}$	100(3)	93(5)	80(2)	97(4)	83(11)	141(8)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	74(5)	65(8)	90(2)	110(5)	128(21)	93(12)
2 Si auf 2d	Z	0,2599(2)	0,2643(3)	0,2712(1)	0,2602(2)	0,2585(6)	0,2598(4)
	U_{11}	81(3)	76(5)	72(2)	75(3)	76(10)	129(7)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	71(4)	61(7)	78(2)	105(5)	118(18)	107(10)
a) Gitterkonsta	nten na	ch [30]:	a = 4,181 Å	4 c =	= 6,559 Å		

a) Gitterkonstanten nach [30]:b) Gitterkonstanten nach [29]:

a = 4,181 Ac = 6,559 Åa = 4,162(2) Åc = 7,208(4) Å

c) Daten aus Diplomarbeit [11]

]	LaAl ₂ Ge ₂ N	NdAl ₂ Ge ₂ (GdAl ₂ Ge ^{b)}	TbAl ₂ Ge ₂	YbAl ₂ Ge ₂	LuAl ₂ Ge ₂
Raumgruppe	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$	$P\overline{3}m1$
Formeleinh./EZ	Z = 1	Z = 1	Z = 1	Z = 1	Z = 1	Z = 1
Gitterkonst. [Å] a	4,297(1)	4,269(1)	4,253(2)	4,238(1)	4,179(2)	4,160(1)
С	7,013(2)	6,832(1)	6,716(2)	6,661(1)	7,069(3)	6,615(2)
c/a	1,632	1,600	1,579	1,572	1,692	1,590
Zellvolumen [ų]	112,14(5)	107,83(4)	105,20(8)	103,61(4)	106,91(9)	99,14(5)
Dichte $\rho_{_{r\bar{o}.}} \left[g \cdot cm^{^{-3}}\right]$	5,006	5,288	5,625	5,739	5,781	6,266
Messbereich 3	3°≤2⊖≤80° 3	3°≤2⊖≤70° ∶	3°≤2⊖≤80° 3	3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤80°	3°≤2Θ≤80°
Anz. Messwerte	2778	1906	2659	1323	1454	2456
symmetrieunabh.	304	215	292	284	293	272
mit I $\geq 2\sigma(I)$	269	159	246	219	242	224
$\mathbf{R}_{\mathrm{merge}}$	0,060	0,101	0,101	0,064	0,111	0,085
R ₁	0,015	0,021	0,024	0,018	0,024	0,024
wR ₂	0,057	0,043	0,047	0,076	0,050	0,033

Tabelle 4: Strukturdaten von $LnAl_2Ge_2$ (Ln = La, Nd, Gd, Tb, Yb, Lu)^{a)}

Lageparameter und Temperaturfaktoren $[pm^2]$: $(U_{11} = U_{22} = 2 \cdot U_{12}; U_{13} = U_{23} = 0)$ besetzte Punktlagen : 1a (0,0,0); 2d (1/3,2/3,z)

1 <i>Ln</i> auf 1a	$\mathbf{U}_{_{11}}$	70(1)	80(3)	81(2)	81(2)	80(2)	99(2)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	76(2)	72(4)	49(2)	73(2)	111(2)	90(2)
2 Al auf 2d	Z	0,6387(2)	0,6423(4)	0,6438(3)	0,6438(4)	0,6323(4)	0,6415(4)
	$\mathbf{U}_{_{11}}$	89(4)	101(8)	97(7)	106(8)	78(6)	190(7)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	104(5)	83(12)	50(10)	97(11)	83(11)	153(12)
2 Ge auf 2d	Z	0,2719(1)	0,2655(1)	0,2603(1)	0,2585(1)	0,2585(2)	0,2514(1)
	$\mathbf{U}_{_{11}}$	76(2)	91(4)	76(3)	78(3)	68(2)	129(3)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	90(2)	72(6)	54(4)	87(4)	91(5)	137(4)

a) Gitterkonstanten nach [34]: LaAl₂Ge₂: a = 4,284Å, c = 7,001Å NdAl₂Ge₂: a = 4,264Å, c = 6,325Å GdAl₂Ge₂: a = 4,248Å, c = 6,714Å TbAl₂Ge₂: a = 4,239Å, c = 6,630Å YbAl₂Ge₂: a = 4,184Å, c = 7,047Å LuAl₂Ge₂: a = 4,165Å, c = 6,631Å

b) Daten aus Diplomarbeit [11]

		YAl ₂ Si ₂	SmAl ₂ Si ₂	EuAl ₂ Si ₂	TbAl ₂ Si ₂	DyAl ₂ Si ₂	YbAl ₂ Si ₂
Abst	ände :						
Ln	- 6 Si	2,965(1)	3,007(2)	3,115(1)	2,963(1)	2,953(3)	2,997(4)
	- 6 Al	3,368(1)	3,418(3)	3,612(1)	3,368(2)	3,354(4)	3,475(5)
Al	- 3 Si	2,503(1)	2,507(2)	2,519(1)	2,497(1)	2,497(2)	2,504(3)
	- 1 Si	2,530(2)	2,538(4)	2,603(1)	2,533(3)	2,545(6)	2,604(7)
Winl	kel :						
$3 \epsilon_1$	(Al – Si – Al)	113,89(3)	113,88(5)	112,19(2)	113,85(4)	113,89(11)	112,14(8)
$3 \epsilon_{_2}$	(Al – Si – Al)	104,58(3)	104,59(6)	106,59(2)	104,63(5)	104,57(14)	106,65(10)
$6 \eta_1$	(Si – <i>Ln</i> – Si)	90,05(3)	88,65(6)	84,31(2)	89,82(4)	90,24(10)	87,78(11)
$6 \eta_2$	(Si – <i>Ln</i> – Si)	89,95(3)	91,35(6)	95,68(2)	90,18(4)	89,76(10)	92,22(11)

Tabelle 5: Atomabstände [Å] und Winkel [°] der Verbindungen *Ln*Al₂Si₂

Tabelle 6: Atomabstände [Å] und Winkel [°] der Verbindungen *Ln*Al₂Ge₂

			LaAl ₂ Ge ₂ N	NdAl ₂ Ge ₂ (GdAl ₂ Ge ₂	TbAl ₂ Ge ₂	YbAl ₂ Ge ₂	LuAl ₂ Ge ₂
Abs	stän	ide :						
Ln	-	6 Ge	3,129(1)	3,060(1)	3,014(1)	2,992(1)	3,026(1)	2,921(1)
	-	6 Al	3,546(1)	3,471(2)	3,428(2)	3,408(2)	3,547(2)	3,375(2)
Al	-	3 Ge	2,559(1)	2,544(1)	2,539(1)	2,532(1)	2,533(1)	2,504(1)
	-	1 Ge	2,572(2)	2,575(3)	2,575(2)	2,566(3)	2,642(3)	2,581(3)
Wiı	nke	l:						
3 ε ₁	(A	l – Ge – Al)	114,20(3)	114,07(5)	113,79(4)	113,63(5)	111,13(6)	112,33(5)
$3 \epsilon_2$	(A	l – Ge – Al)	104,18(3)	104,35(6)	104,70(5)	104,89(7)	107,76(7)	106,44(6)
6η	, (G	e – <i>Ln</i> – Ge)	86,73(2)	88,46(2)	89,73(3)	90,18(2)	87,33(3)	90,80(2)
6η	2 (G	e – <i>Ln</i> – Ge)	93,28(2)	91,54(2)	90,27(3)	89,82(2)	92,67(3)	89,20(2)

Die untersuchten Verbindungen der Reihen LnAl,Si, und LnAl,Ge, sind isotyp und kristallisieren mit den in den Tabellen 3 und 4 angegebenen Parametern im CaAl,Si,-Strukturtyp (Abbildung 1). Bezogen auf die Silicide bilden bei ihm die Si-Atome das Motiv einer hexagonal dichten Kugelpackung, in der die Oktaederbzw. Tetraederlücken jeweils zur Hälfte von Ln- bzw. Al-Atomen besetzt sind. Unter Berücksichtigung der aus den Atomabständen (Tabelle 5) abgeleiteten Bindungen wird die Struktur von gewellten Al, Si-Sechsringnetzen geprägt, die entlang [001] so angeordnet sind, dass Al- und Si-Atome übereinander liegen. Dies führt dazu, dass Aluminium tetraedrisch von Si umgeben ist, während Silicium schirmartig von Al-Atomen koordiniert wird. Zwischen den sich ergebenden Doppelschichten befinden sich die Ln-Atome in je einem trigonalen Antiprisma bzw. verzerrten Oktaeder aus sechs Al- bzw. sechs Si-Atomen, wobei die Ln-Si-Abstände, die von 2,97 Å (Y) bis 3,12 Å (Eu) reichen, mehrheitlich recht gut mit der jeweiligen Radiensumme übereinstimmen (*Ln*: Atomradius (KZ 12); Si: Kovalenzradius [39]); nur bei EuAl₂Si₂ und YbAl₂Si₂ wird diese um 4,4 % bzw. 3,4 % unterschritten. Die Ln-Al-Abstände sind dagegen aufgrund der Wellung der Sechsecknetze deutlich länger und überschreiten die betreffenden Radiensummen bei *Ln* = Y, Sm, Gd, Tb, Dy im Mittel um 11,3 %, während dieser Wert bei der Eusowie Yb-Verbindung mit 8,4 % bzw. 9,4 % hiervon merklich abweicht. Ähnliches gilt für die Al-Si-Abstände: Sie betragen innerhalb der Sechsecknetze bei fast allen Verbindungen 2,50 Å (Kovalenzradiensumme: 2,42 Å), zwischen den Netzen dagegen 2,53 Å - 2,55 Å und sind nur bei EuAl,Si, und YbAl,Si, mit 2,60 Å etwas länger. In diesem Zusammenhang eignet sich der Quotient d_{\perp}/d_{\perp} ($d_{\perp} \equiv Al-$ Si-Abstand innerhalb der Sechsecknetze; $d_{\perp} \equiv Al-Si-Abstand$ zwischen den Netzen) gut für eine Gegenüberstellung (siehe Tabelle 7): Er ist bei EuAl₂Si₂ mit 0,97 und YbAl₂Si₂ mit 0,96 kleiner als bei den übrigen Siliciden (0,98 bzw. 0,99). Diese Abstandsbetrachtung - entsprechendes gilt im übrigen auch bzgl. der Oktaeder- und Tetraederwinkel sowie der Zellvolumina - macht deutlich, dass beide Silicide eher mit den valenzmäßig zusammengesetzten Verbindungen SrAl,Si, und CaAl,Si, zu vergleichen sind. Dies legt die Vermutung nahe, dass der Al-Si-Abstand zwischen den Sechsecknetzen stärker von der Valenzelektronenzahl

Tabelle 7: Quotient der Al–X Bindungen (X = Si, Ge)						
Silicide	$\mathrm{d}_{_{\!\!\perp}}/\mathrm{d}_{\!\!\perp}$	Germanide	${\mathbf d}_{\scriptscriptstyle \perp}/{\mathbf d}_{\scriptscriptstyle \perp}$			
$\mathbf{YAl}_{2}\mathbf{Si}_{2}$	0,989	YAl ₂ Si ₂	0,978			
SmAl ₂ Si ₂	0,988	LaAl ₂ Ge ₂	0,995			
EuAl,Si,	0,968	CeAl,Ge,	0,998			
GdAl,Si,	0,987	NdAl, Ge,	0,988			
TbAl _s Si	0,986	EuAl,Ge,	0,967			
DyAl ₂ Si ₂	0,981	GdAl,Ge,	0,986			
YĎAl _s Si	0,962	TbAl, Ge,	0,987			
2 2		YbAl,Ge,	0,959			
			0,970			
CaAl ₂ Si ₂ SrAl Si	0,969 0 970	$CaAl_2Ge_2$	0,959			
$\mathbf{D}_1 \mathbf{M}_2 \mathbf{D}_2$	0,070					

abhängt als der innerhalb der Schichten, was Extended-Hückel-Rechnungen [10] bereits früher angedeutet haben.

Die hier dargelegten Betrachtungen sind ohne weiteres auf die Germanide übertragbar. Bei ihnen fällt allerdings auf, dass die Al–Ge-Bindungslängen innerhalb der Sechsecknetze stärker differieren, als dies bei den entsprechenden Al–Si-Abständen der Fall ist. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die *Ln*-Atomgröße, welche die betreffenden Abstände mitbestimmt, bei den untersuchten Germaniden vom kleinsten (Lu) bis zum größten Lanthanoid (La) reicht, während bei den Siliciden ein deutlich kleineres Spektrum untersucht wurde. Dies führt bei LuAl₂Ge₂ mit 0,97 zu einem relativ kleinen Quotienten d₋/d₋. Davon abgesehen lassen sich aber auch in dieser Verbindungsreihe mit Hilfe des Quotienten die valenzmäßig und nicht valenzmäßig zusammengesetzten Verbindungen gut voneinander unterscheiden.

23

3.3 Magnetische Eigenschaften und Mössbauer Spektroskopie

Die Strukturuntersuchung der Europium- und Ytterbiumverbindungen lieferte Hinweise auf zweiwertiges Eu bzw. Yb und damit auf einen elektrovalenten Aufbau der Verbindungen. Um dies zu überprüfen, wurden EuAl₂Si₂, EuAl₂Ge₂, YbAl₂Si₂ und YbAl₂Ge₂ auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht. Ergänzend wurde der Valenzzustand des Europiums mittels Mössbauer Spektroskopie bestimmt.

Die magnetischen Eigenschaften von EuAl₂Si₂ und EuAl₂Ge₂ wurden bereits in einer älteren Arbeit von SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS und HULLIGER [29] untersucht. Dabei fanden die Autoren einen Übergang zu antiferromagnetischer Ordnung bei $T_N = 35,5$ K (EuAl₂Si₂) und $T_N = 27$ K (EuAl₂Ge₂). Das gemessene magnetische Moment lag bei EuAl₂Si₂ mit 7,2 μ_B /Eu deutlich unter dem eines freien Eu²⁺-Ions, das 7,94 μ_B beträgt; für das Germanid wurde kein Wert angegeben. Da die damals untersuchten Proben jedoch nicht phasenrein dargestellt werden konnten, ist das reduzierte magnetische Moment möglicherweise auf Verunreinigungen zurückzuführen. Andererseits könnte die Ursache auch dynamische Zwischenvalenz sein, wenngleich die magnetischen Ordnungsübergänge dem entgegenstehen. Um dies zu klären, erschien eine erneute Messung der Verbindungen lohnend.

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität von EuAl₂Si₂ und EuAl₂Ge₂ ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Oberhalb von 50 K zeigen beide Verbindungen Curie-Weiss-Verhalten mit einer Curie-Temperatur von 23(1) K. Die gefundenen magnetischen Momente von 7,82(5) $\mu_{\rm B}$ /Eu bei EuAl₂Si₂ und 7,90(5) $\mu_{\rm B}$ /Eu bei EuAl₂Ge₂ stimmen gut mit dem des freien Eu²⁺-Ions überein, was für eine integrale Eu-Valenz von 2,0 spricht. Die bei kleinem äußeren Magnetfeld (0,002 T) gefundenen antiferromagnetischen Ordnungstemperaturen von T_N = 35,5(5) K (EuAl₂Si₂) und T_N = 27,5(5) K (EuAl₂Ge₂) entsprechen den Literaturangaben.



Abbildung 2: Magnetisches Verhalten von EuAl₂Si₂ und EuAl₂Ge₂



Um die experimentellen Ergebnisse der magnetischen Messungen noch weiter zu untermauern, wurden von den Europiumverbindungen Mössbauer-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.

Oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur zeigt das ¹⁵¹Eu Mössbauerspektrum von EuAl₂Si₂ (Abbildung 3 (links)) bei 45 K eine Isomerieverschiebung von -10,29(3) mm/s. Dieser Wert ist typisch für Verbindungen mit zweiwertigem Europium. Eu(III)-Anteile, die bei einer Verschiebung von ca. 0 mm/s auftreten, sind in dem Spektrum nicht zu erkennen und können ausgeschlossen werden. Die ermittelte Linienbreite der Probe von $\Gamma = 2,2(2)$ mm/s stimmt gut mit der natürlichen Breite des ¹⁵¹Eu von $\Gamma = 2,3$ mm/s überein. Zwischen 37 K und 32 K wurde das Spektrum mit zwei übereinanderliegenden Signalen gleicher Isomerieverschiebung angepasst, von denen aber nur eines magnetische Hyperfeinaufspaltung zeigt. Demzufolge erhöht sich der Anteil des magnetisch aufgespaltenen Teils von 12 % bei 37 K auf 97 % bei 32 K. Bei 4,2 K liegt schließlich eine vollständige Hyperfeinaufspaltung vor. Das Magnetfeld der Europiumkerne steigt von 4(3) T bei 37 K auf 28 T bei 4,2 K und erreicht damit einen für intermetallische Europiumverbindungen typischen Wert.



Abbildung 3: Mössbauer-Spektren von EuAl₂Si₂ und EuAl₂Ge₂

Die Isomerieverschiebung von $EuAl_2Ge_2$ (Abbildung 3 rechts) ist ähnlich der des Silicids. Oberhalb der Ordnungstemperatur von 27 K liegt sie mit einem Wert von –10,83(4) mm/s (78 K) ebenfalls im Bereich des zweiwertigen Europiums. Hinweise auf kleine Mengen Eu^{3+} sind genauso wie bei $EuAl_2Si_2$ nicht zu finden. Unterhalb der magnetischen Ordnungstemperatur spaltet auch hier das Signal auf; bei 4,2 K wird eine vollständige magnetische Hyperfeinaufspaltung mit einem Magnetfeld von 27,9(5) T am Europiumkern beobachtet.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen eindeutig, dass man bei EuAl,Si, und EuAl₂Ge₂ von zweiwertigem Europium und damit von einem elektrovalenten Aufbau der Verbindungen in der Form $\text{Eu}^{2+}(\text{Al}^{3+})_{2}(X^{4+})_{2}$ (X = Si, Ge) ausgehen kann. Das magnetische Verhalten der Ytterbiumverbindungen bei verschiedenen Temperaturen ist in Abbildung 4 dargestellt. YbAl,Si, zeigt zwischen 100 K und 300 K einen linearen Verlauf der inversen Suszeptibilität. Das hieraus resultierende magnetische Moment von 2,57(5) μ_{B} /Yb ist deutlich kleiner als das eines Yb³⁺-Ions mit 4,54 $\mu_{\rm B}$ und spricht für eine gemischtvalente Ytterbiumverbindung. Hierzu passt auch die mit -382(5) K stark negative Curie-Temperatur, wie sie auch bei anderen zwischenvalenten Ytterbiumverbindungen beobachtet wird [40]. Aus dem reduzierten magnetischen Moment ergibt sich für YbAl,Si, bei Raumtemperatur rechnerisch ein Anteil von 57 % Yb³⁺ bzw. 43 % Yb²⁺. Unterhalb von 100 K sinkt das magnetische Moment ab. Es beträgt im Temperaturbereich von 4 K – 20 K nach dem Curie-Weiss-Gesetz nur noch $0.82(5) \mu_{\rm B}$ /Yb, für die Curie-Temperatur ergibt sich ein Wert von –12 K. Der Anteil an Yb²⁺ nimmt demnach bei niedrigen Temperaturen deutlich zu und liegt am Ende bei ca. 82 %. YbAl,Si, zeigt damit das typische Verhalten einer zwischenvalenten Verbindung. Da Yb nur eine kristallographische Lage einnimmt, ist von dynamischer Zwischenvalenz auszugehen. Eine ähnliche Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zeigen auch YbAgSn und β-YbPdSb [41,42,43]. Meist steigt bei ihnen ebenfalls der Yb²⁺-Anteil mit fallender Temperatur.

Im Gegensatz zu YbAl₂Si₂ ist die Suszeptibilität von YbAl₂Ge₂ weitgehend temperaturunabhängig. Die untersuchte Probe zeigt mit einem Raumtemperaturwert von $\chi = 1,2(1) \cdot 10^{.9}$ m³/mol bis etwa 80 K pauliparamagnetisches Verhalten. Das Fehlen eines magnetischen Momentes ist auf zweiwertiges Yb zurückzuführen, die Verbindung ist demnach valenzmäßig zusammengesetzt. Der Anstieg der Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen ist wahrscheinlich auf geringe paramagnetische Verunreinigungen zurückzuführen.



Abbildung 4: Magnetisches Verhalten von YbAl₂Si₂ und YbAl₂Ge₂

3.4 LMTO-Bandstrukturrechnungen

Um die Voraussetzungen zu ergründen, unter denen der CaAl,Si,-Strukturtyp auch bei nicht elektrovalenten Verbindungen existieren kann, wurde die elektronische Struktur einiger Verbindungen mit LMTO-Bandstrukturmethoden untersucht. Die hierbei verwendeten ASA-Radien sind in Tabelle 8 angegeben. Die Berechnung der Zustandsdichten und COHP-Diagramme erfolgte anhand von 137 k-Punkten in der irreduziblen Einheit der Brillouin-Zone.

Tabelle 8: verwendete ASA-Radien							
Vebindung	A [Å]	M [Å]	X [Å]	E [Å]*	E1 [Å]*		
$CaAl_2Si_2$	2,072	1,411	1,436	1,549	-		
YAl_2Si_2	1,947	1,418	1,444	1,566	-		
$CaAl_2Ge_2$	2,043	1,448	1,478	1,536	0,837		
YAl_2Ge_2	1,949	1,425	1,457	1,601	-		
$(Al_2Si_2)^{n}$	-	1,433	1,455	2,116	1,545		
$(Al_2Ge_2)^{n}$	-	1,456	1,482	2,102	1,570		
$(Mg_2P_2)^{n-1}$	-	1,496	1,559	2,306	-		
$CaMg_2Sb_2$	2,018	1,526	1,754	1,780	1,044		
$CaZn_{2}P_{2}$	1,929	1,371	1,470	1,532	0,862		
CaZn ₂ As ₂	1,939	1,384	1,525	1,575	0,911		
$CaZn_2Sb_2$	1,994	1,414	1,679	1,732	1,032		

Taballa 9, Varwandata ASA Dadian

* Radiengröße der Empties

Selbstkonsistente Rechnungen wurden zunächst von CaAl, Si, und YAl, Si, durchgeführt. Sie ergeben in beiden Fällen Zustandsdichten (DOS) an der Fermi-Energie (EF). Beide Verbindungen sollten deshalb metallisches Verhalten aufweisen, was experimentell bestätigt wurde (Kapitel 3.5). Im Bereich der Valenzbänder zeigen die Bandstrukturen nur sehr geringe Unterschiede (Abbildung 5). Die d-Orbitale von Y und in geringerem Maße von Ca mischen im Bereich der Fermi-Energie geringfügig in die Al, Si-Valenzbänder, ohne deren Verlauf zu beeinflussen. Selbst wenn die Yttrium- bzw. Calciumatome durch Leerkugeln ("empties") ersetzt werden, ändern sich die Bandstrukturen nicht nennenswert. Die A-Elemente

haben also nur einen geringen Einfluss auf die elektronische Struktur; sie sind im Wesentlichen als Elektronendonoren anzusehen. Trotzdem sind durch das Mischen der Bänder geringe Anteile der d-Orbitale von Yttrium und Calcium besetzt, so dass ionische Formulierungen gemäß Ca²⁺ oder Y³⁺ allenfalls als Grenzfall anzusehen sind.



Abbildung 5: Bandstrukturen und Zustandsdichten von CaAl₂Si₂ und YAl₂Si₂ CaAl₂Si₂



Die Art des A-Elements spielt demnach bei der Beantwortung der Frage, warum ternäre Al-Silicide und -Germanide auch noch mit 17 Valenzelektronen pro Formeleinheit den CaAl₂Si₂-Strukturtyp bilden können, bei der Untersuchung elektronischer Effekte praktisch keine Rolle. Deswegen wird die Diskussion im Folgenden stellvertretend für CaAl₂Si₂ und YAl₂Si₂ anhand einer (Al₂Si₂)ⁿ-Doppelschicht geführt.



Abbildung 6: Bandstruktur und COHP-Diagramm der (Al,Si,)ⁿ-Doppelschicht

Abbildung 6 zeigt die Bandstruktur einer solchen Al_2Si_2 -Doppelschicht und die COHP-Kurven der Al–Si-Bindungen. Die Fermi-Energien entsprechen der Übertragung von zwei (Ca²⁺) bzw. drei (Y³⁺) Elektronen auf das (Al₂Si₂)ⁿ⁻-Gerüst. In diesem Energiefenster (um –2 ± 0,6 eV) befindet sich praktisch nur ein Band, das bei 16e⁻/EZ bereits partiell besetzt ist und für die festgestellte metallische Leitfähigkeit von CaAl₂Si₂ verantwortlich ist. Bei 17e⁻/EZ ist es etwa zur Hälfte, bei 18e⁻/EZ voll besetzt. Wie die COHP-Diagramme zeigen, sind die Zustände dieses Bandes antibindend bzgl. der Al–Si-Bindungen innerhalb der Sechsecknetze und bindend für Wechselwirkungen zwischen den Netzen. Eine höhere Valenzelektronenzahl als 16 sollte sich demnach bei ersteren durch längere, bei letzteren durch kürzere Al–Si-Abstände bemerkbar machen, was gut mit den experimentellen Daten über-
einstimmt (siehe Tabelle 7). Erst ab etwa 18e⁻/EZ werden ausschließlich antibindende Zustände besetzt, womit die Struktur destabilisiert würde. Aus elektronischer Sicht könnten demnach auch Verbindungen mit vierwertigem A-Element wie z. B. Th⁴⁺Al₂Si₂ existieren. Die Darstellung einer solchen Verbindung gelang allerdings nicht. Pulveraufnahmen zeigten statt dessen hauptsächlich Reflexe von α -ThSi₂.

Die Bandstrukturen und Zustandsdichten von CaAl₂Ge₂ und YAl₂Ge₂ (Abbildung 7) sind denen der entsprechenden Silicide sehr ähnlich. Der Austausch von Si durch Ge sollte daher kaum Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften der Verbindungen haben. Das lässt sich auch hier anhand einer entsprechenden Darstellung der (Al₂Ge₂)ⁿ-Doppelschicht diskutieren, aus der sich für die Germanide analoge Verhältnisse ableiten lassen (Abbildung 8). Der Nachweis, dass auch ein ternäres Al-Germanid mit 18 Valenzelektronen/EZ in der CaAl₂Si₂-Struktur stabil sein sollte, konnte allerdings nicht erbracht werden. Versuche, ThAl₂Ge₂ darzustellen, führten stets zu mehrphasigen Präparaten.







Abbildung 8: Bandstruktur und COHP-Diagramm der (Al₂Ge₂)ⁿ⁻-Doppelschicht



durchgezogene Linie : Al-Ge Bindung innerhalb der Schichten gestrichelte Linie : Al-Ge Bindung zwischen den Schichten

Die Tatsache, dass der CaAl,Si,-Strukturtyp bei den ternären Aluminium-Siliciden und -Germaniden auch bei einer über 16 hinausgehenden Valenzelektronenzahl/EZ gebildet wird, während dies bei isotypen Pnictiden ausnahmslos nicht der Fall ist, ist aufgrund der elektronischen Struktur zu verstehen. Die durchgeführten Rechnungen zeigen, dass allein die geringe Elektronegativitäts(EN)-Differenz zwischen z. B. Si und Al für eine Überlappung des Valenz- und Leitungsbandes der (Al₂Si₂)ⁿ-Doppelschicht im Bereich der Fermi-Energie verantwortlich ist. Das so entstehende metallische System kann weitere Elektronen aufnehmen, ohne dass die Gesamtenergie wesentlich ansteigt. Dies ändert sich, wenn die EN-Differenz größer wird, wie z. B. bei Mg und P in $BaMg_2P_2$ [8]. Abbildung 9 zeigt die Bandstruktur der (Mg₂P₂)ⁿ-Doppelschicht mit den dazugehörigen COHP-Diagrammen. Das Valenzband enthält jetzt größere Anteile von Orbitalen des elektronegativeren Phosphors und sinkt damit energetisch ab. Umgekehrtes gilt für das Leitungsband, es wird zunehmend von den Orbitalen des elektropositiveren Magnesiums gebildet. Als Folge davon verschwindet die Zustandsdichte an der Fermi-Energie bei einer Besetzung von 16e-/EZ und es öffnet sich eine Bandlücke, deren Größe von der EN-Differenz abhängt. Für jedes weitere Elektron stehen jetzt nur noch fast ausschließlich antibindende Niveaus oberhalb der Bandlücke zur Verfügung, deren Besetzung die Gesamtenergie des Systems stark erhöhen würde. Verbindungen mit CaAl₂Si₂-Struktur und mehr als 16e⁻/EZ sind also nur dann zu erwarten, wenn die Elektronegativitätsdifferenz der am Aufbau der Doppelschicht beteiligten Atome nicht zu groß ist. Die Verbindungen wären dann metallische Leiter, jedoch nicht, weil zusätzliche Elektronen aufgenommen werden, sondern vielmehr weil die metallische Eigenschaft der Doppelschicht selbst Voraussetzung für die Aufnahme von mehr als 16 Valenzelektronen ist.



Abbildung 9: Bandstruktur und COHP-Diagramm der $(Mg_2P_2)^{n-}$ -Doppelschicht

Auch die Bandstruktur von $CaMg_2Sb_2$ [44] weist eine Bandlücke an der Fermi-Energie auf (Abbildung 10); das heißt, auch zwischen Magnesium und Antimon ist die EN-Differenz zu groß, um einer $(Mg_2Sb_2)^n$ -Doppelschicht metallische Eigenschaften zu verleihen. Dies ist ebenfalls nicht bei $(Zn_2X_2)^n$ -Doppelschichten zu erwarten, bei denen *X* die relativ elektronegativen Elemente Phosphor und Arsen sind. Erst bei $CaZn_2Sb_2$ wird die Bandlücke geschlossen, so dass eine Aufnahme von mehr als 16 Valenzelektronen unter Erhalt des $CaAl_2Si_2$ -Strukturtyps möglich sein sollte (Abbildung 11).







Leitfähigkeitsmessungen an einem $CaZn_2Sb_2$ -Pulverpressling bestätigten das prognostizierte metallische Verhalten dieser Verbindung (siehe Kapitel 3.5), während der halbleitende Charakter von $CaZn_2P_2$ bereits in älteren Arbeiten dokumentiert wurde [45]. Nicht elektrovalent aufgebaute Verbindungen der Art $Ln^{III}Zn_2Sb_2$ sind demzufolge nach den durchgeführten Untersuchungen unter elektronischen Aspekten denkbar. Es gelang jedoch nicht, entsprechende Verbindungen darzustellen. In den meisten Fällen bildeten sich statt der erwarteten ternären Verbindung binäre Phasen aus Seltenerdmetall und Zink bzw. Antimon.

3.5 Leitfähigkeitsmessungen

Nach den Ergebnissen der durchgeführten Bandstrukturrechnungen sollten die im CaAl₂Si₂-Strukturtyp kristallisierenden Silicide und Germanide metallisches Verhalten zeigen. Um dies zu überprüfen, wurde bei einigen Verbindungen die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes in einem Bereich von 8 K – 320 K gemessen.

Stellvertretend für ein nicht elektrovalent aufgebautes Silicid und Germanid wurden Widerstandsmessungen an YAl₂Si₂ und TbAl₂Ge₂ durchgeführt (Abbildung 12). Die Messergebnisse ergaben einen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur und zeigten damit metallisches Verhalten der Proben auf. Dies wurde auch bei GdAl₂Si₂ [9] und YAl₂Ge₂ [10] beobachtet.





Ebenfalls metallische Leitfähigkeit zeigte ein stellvertretend für die elektrovalent aufgebauten Silicide vermessener CaAl₂Si₂-Pressling (siehe hierzu auch [46]) und bestätigte damit das nach Bandstrukturrechnungen erwartete Verhalten.

In der Reihe $\text{CaZn}_2 X_2$ (X = P, As, Sb) sollte nur das Antimonid über Zustandsdichte an der Fermi-Energie verfügen (siehe Kapitel 3.4). Um dies zu überprüfen, wurde die Leitfähigkeit von CaZn₂Sb₂ [47] untersucht.





Aus dem Verlauf der Widerstandskurve ergibt sich für $CaZn_2Sb_2$ metallisches Verhalten im Bereich von 50 K – 320 K, jedoch ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur deutlich geringer als bei $CaAl_2Si_2$. Dies lässt sich mit der geringeren Zustandsdichte von $CaZn_2Sb_2$ im Bereich der Fermi-Energie und der damit aufkommenden Tendenz zu Halbleitereigenschaften erklären.



Abbildung 14: elektrischer Widerstand von EuAl₂Si₂, EuAl₂Ge₂, YbAl₂Si₂ und YbAl₂Ge₂

Die Widerstandsmessungen an EuAl₂Si₂, EuAl₂Ge₂, YbAl₂Si₂ und YbAl₂Ge₂ (Abbildung 14) geben ebenfalls das metallische Verhalten der Verbindungen wieder. Der Anstieg des Widerstandes der Europiumverbindungen bei tiefen Temperaturen ist auf die antiferromagnetische Ordnung zurückzuführen. Die Maxima der Kurven entsprechen mit 34 K (EuAl₂Si₂) und 26 K (EuAl₂Ge₂) fast exakt den aus magnetischen Messungen ermittelten Néel-Temperaturen von 35,5 K und 27,5 K.

Die beiden Ytterbiumverbindungen zeigen nahezu identisches Verhalten. Die bei YbAl₂Si₂ festgestellte Änderung der mittleren Yb-Valenz in Abhängigkeit von der Temperatur macht sich beim Verlauf des elektrischen Widerstandes nicht bemerkbar.

3.6 Zusammenfassung

Die neu dargestellten Verbindungen der Reihen $LnAl_2Si_2$ und $LnAl_2Ge_2$ (Ln = Seltenerdmetall, La und Y) erweitern den Kreis nicht elektrovalent zusammengesetzter Verbindungen mit Ca Al_2Si_2 -Struktur.

LMTO-Bandstrukturrechnungen zeigen in allen Fällen Zustandsdichten im Bereich der Fermi-Energie. Dies ist auf die geringe Elektronegativitätsdifferenz zwischen Al und Si(Ge) zurückzuführen, die ein Überlappen von Valenz- und Leitungsband ermöglicht, für die Bildung nicht valenzmäßig was zusammengesetzter Verbindungen dieses Strukturtyps notwendig ist. Der Valenzzustand des Elektronendonors A hat dagegen keinen wesentlichen Einfluss elektronische Struktur der Verbindungen. Bei einer größeren auf die Elektronegativitätsdifferenz zwischen M- und X-Element öffnet sich an der Fermi-Energie eine Bandlücke; Verbindungen mit mehr als 16 Valenzelektronen müssten nun auch antibindende Niveaus oberhalb der Bandlücke besetzen, die die Struktur destabilisieren würden.

COHP-Diagramme der Al-Si(Ge)-Bindungen belegen, dass bei nicht elektrovalent aufgebauten Verbindungen Zustände besetzt werden, die antibindend für Bindungen innerhalb und bindend für solche zwischen den Al,Si(Ge)-Sechsecknetzen sind. Deswegen sollte der Quotient d_{\perp}/d_{\perp} ($d_{\perp} = Al-Si(Ge)-Abstand$ innerhalb der Sechsecknetze; $d_{\perp} \equiv Al-Si(Ge)$ -Abstand zwischen den Netzen) bei elektrovalenten Verbindungen stets kleiner sein als bei Verbindungen mit mehr als 16 Valenzelektronen. Diese Unterschiede im strukturellen Feinbau konnten durch röntgenographische Einkristalluntersuchungen bestätigt werden. Es zeigte sich, dass die Europium- und Ytterbiumverbindungen eher mit den elektrovalent aufgebauten Erdalkalimetallverbindungen als mit denen der übrigen Lanthanoide vergleichbar sind. Magnetische Messungen und Mössbauer-Spektren bestätigen die Zweiwertigkeit des Europiums bzw. Ytterbiums, wobei YbAl₂Si, hierbei eine gewisse Sonderstellung einnimmt. Mit einer mittleren Yb-Valenz von 2,57 bei Raumtemperatur, die unterhalb von 100 K mit fallender Temperatur

kontinuierlich abnimmt und schließlich bei 4 K einen Wert von 2,18 aufweist, ist es in die Reihe der dynamisch gemischtvalenten Verbindungen einzuordnen.

Aus der Zustandsdichte an der Fermi-Energie folgt, dass alle untersuchten Aluminiumsilicide und –germanide metallische Leiter sein sollten. Dies wurde durch Leitfähigkeitsmessungen an Pulverpresslingen ausgewählter Verbindungen bestätigt.

4. LaAlSi₂ – eine Stapelvariante mit CaAl₂Si₂- und AlB₂analogen Baueinheiten

4.1 Darstellung und Strukturbestimmung

Einwaagen der Zusammensetzung LaAl₂Si₂ ergaben Gemische, deren Pulverdiffraktogramme neben den Reflexen von Si und LaSi₂ auch noch weitere einer bisher unbekannten Verbindung enthielten. Die Untersuchung eines Kristalls auf dem Vierkreisdiffraktometer ergab eine trigonale Elementarzelle, deren Gitterkonstanten auf Isotypie mit CeAlSi₂ hinwiesen. Dessen Kristallstruktur (Raumgruppe $P\overline{3}m1$) wurde 1996 von FLANDORFER und ROGL anhand von Pulverdaten bestimmt [48]. Die Strukturrechnung führte zwar bei LaAlSi₂ zu einer analogen Zusammensetzung, zeigte jedoch, dass im Gegensatz zu CeAlSi₂ die Si1-Atome nicht in ebenen, sondern leicht gewellten Schichten angeordnet sind, während für die übrigen Atome vergleichbare Lageparameter gefunden wurden. Die Ergebnisse der Strukturbestimmung sind in Tabelle 9 angegeben; Tabelle 10 listet die erhaltenen Bindungslängen und –winkel auf.

Zur Darstellung von LaAlSi₂ wurde ein entsprechendes Elementgemenge zunächst für 20 h auf 950 °C erhitzt und das erhaltene inhomogene Reaktionsprodukt anschließend zerkleinert und zu einer Pille gepresst. Diese wurde im Lichtbogen unter Argon aufgeschmolzen und die erstarrte Schmelze nach erneutem Mörsern noch einmal 150 h lang bei 620 °C getempert. Das so erhaltene dunkelgraue Pulver ist an der Luft stabil, enthält aber neben LaAlSi₂ auch noch weitere, nicht identifizierte Phasen.

	Tabelle 9. Strukturdaten von LaAisi ₂								
Raumgruppe		$P\overline{3}m1$							
Formeleinheiten / EZ	,	Z = 2							
Gitterkonstanten		a = 4,196(2) Å	c = 11,437(7) Å						
Zellvolumen [Å ³]		174,39(16)							
Dichte $\rho_{ro.} [g \cdot cm^{-3}]$		4,229							
Messbereich		$3^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$							
Anzahl Messwerte		1706							
symmetrieunabhängi	g	349							
mit I $\geq 2\sigma(I)$		258							
$\mathbf{R}_{\mathrm{merge}}$		0,100							
$\mathbf{R}_{_{1}} / \mathbf{w} \mathbf{R}_{_{2}}$		0,027 / 0,041							
Lageparameter und T	Gemperaturfakt	oren [pm²]:	$(U_{11} = U_{22} = 2 \cdot U_{12}; U_{13} = U_{13})$	₂₃ = 0)					
besetzte Punktlagen :	2c (0,0,z);	2d (1/3,2/3,	z);						
	Ζ	\mathbf{U}_{11}	$U_{_{33}}$						
2 La auf 2c	0,1867(1)	89(2)	90(2)						
2 Al auf 2d	0,5830(3)	103(9)	102(15)						
2 Si1 auf 2d	0,9935(3)	108(9)	127(16)						
2 Si2 auf 2d	0,3593(2)	78(8)	117(14)						

Tabelle 9: Strukturdaten von LaAlSi,

	Tabelle 10: Atomabstände [Å] und Winkel [°] von LaAlSi $_2$								
Abs	tän	nde :							
La	-	3 Al	3,579(3)	Al	- 3 Si2	2,511(2)			
	-	3 Si1	3,181(2)		- 1 Si2	2,559(4)			
	-	3 Si1	3,279(2)						
	-	3 Si2	3,125 (2)	Si1	- 3 Si1	2,427(1)			
Win	ke	l:							
$3 \epsilon_{_1}$	(5	Si2 – Al – Si2)	113,34(8)	$3 \epsilon_{_3}$	(Si1 – Si1 – Si1)	119,63(3)			
$3 \varepsilon_2$	(5	Si2 – Al – Si2)	105,25(10)						



Abbildung 15: Kristallstruktur von LaAlSi₂

Die Kristallstruktur von LaAlSi, (Abbildung 15) setzt sich aus zwei Baublöcken zusammen, die längs [001] übereinander angeordnet sind. Die erste Baueinheit ist auf den AlB₂-Typ zurückzuführen, wobei die von Si1-Atomen aufgebauten Sechsringe aber nicht planar, sondern leicht gewellt sind. Die Siliciumatome sind nämlich um 0,07 Å gegensinnig aus der zwischen den La-Atomen liegenden Ebene ausgelenkt, wodurch sich drei längere (3,28 Å) und drei kürzere (3,18 Å) La-Si1-Abstände ergeben, die jedoch beide deutlich länger als die Radiensumme von 3,04 Å (La: Atomradius (KZ 12); Si: Kovalenzradius [39]) sind. Auch die Si1-Si1-Bindungslänge ist mit 2,43 Å größer als der doppelte Si-Kovalenzradius von 2,35 Å. LaSi, mit AlB, Struktur ist bisher als eigenständige Verbindung nicht bekannt; die Mehrzahl der Disilicide dreiwertiger Seltenerdmetalle kristallisiert überwiegend im α -ThSi₂- oder GdSi₂-Strukturtyp. AlB₂-Varianten mit diesen Elementen werden nur dann gebildet, wenn der Siliciumgehalt verringert wird, wobei die Angaben in der Literatur für die ausnahmslos an Pulverpräparaten untersuchten Verbindungen zwischen LnSi₁₈ und LnSi₁₅ schwanken [49]. Aus Sicht des erweiterten Zintl-Konzepts ist dies plausibel, denn Silicium ist in den Sechsecknetzen des AlB₂-Typs dreibindig und trägt die Formalladung –1. Soll mit einem dreiwertigen Seltenerdmetall ein Ladungsausgleich erreicht werden, muss ein Teil der Si-Positionen frei bleiben, so dass die an diese Defekte angrenzenden Si-Atome zweibindig werden. Bei LaAlSi, wurde jedoch kein Hinweis auf eine Unterbesetzung der Si1-Punktlage in dem AlB, analogen Baublock gefunden. Die Si-Si-Bindung sollte deshalb durch Besetzung antibindender Zustände geschwächt sein, was in den gemessenen Si-Si-Abständen auch zum Ausdruck kommt. Unterstützt wird diese Annahme durch einen Vergleich mit NdSi₁₆₇ [50], bei dem der entsprechende Siliciumabstand mit 2,28 Å deutlich kürzer ist. Die Ln-Si-Abstände sind dagegen gut miteinander vergleichbar. Sie sind 4,2 % (Nd) bzw. 4,5 % (La; bezogen auf den kürzeren Abstand) länger als die jeweilige Radiensumme. Dadurch entspricht die c-Gitterkonstante von NdSi_{1.67} (4,258 Å) fast genau der Blocklänge längs [001] der AlB₂-analogen Baueinheit in LaAlSi₂ mit 4,270 Å.

Die zweite Baueinheit entspricht dem CaAl, Si,-Typ. Dieses Segment wird demnach von gewellten Al, Si-Sechsringnetzen geprägt, die entlang [001] so angeordnet sind, dass Al- und Si2-Atome übereinander liegen und dadurch eine Al₂Si₂-Doppelschicht entsteht (siehe auch Kapitel 3.2). Die Al–Si2-Abstände innerhalb der Sechsringnetze sind mit 2,51 Å gut mit denen von $LnAl_{2}Si_{2}$ (Ln = Y, Sm, Tb, Dy) vergleichbar (2,50 – 2,51 Å); auch der Abstand zwischen den Sechsecknetzen ist mit 2,56 Å nur minimal größer als der der Reihe LnAl,Si, (2,53 – 2,55 Å). Eine ähnlich gute Übereinstimmung zeigt sich ebenfalls bei den Tetraederwinkeln ϵ_1 und ϵ_2 der AlSi₄-Tetraeder. Sie unterscheiden sich mit 113,3° bzw. 105,3° nur unwesentlich von denen der Reihe LnAl,Si, (113,9° bzw. 104,6°). Dagegen ist die Länge dieser zweiten Baueinheit mit 7,17 Å unerwartet groß. Unter Berücksichtigung der bei LnAl,Si, gefundenen c-Gitterkonstanten sollte dieser Block eigentlich nur ca. 6,93 Å lang sein. Verursacht wird die Streckung des Baublocks durch aufgeweitete Bindungslängen zwischen Lanthan und den Atomen der Al,Si,-Doppelschicht. Diese sind um 2,6 % (La – Si2) bzw. um 14,8 % (La – Al) größer als die jeweilige Radiensumme, während die Abweichungen bei LnAl,Si, (Ln = Sm-Dy) im Mittel weniger als 1 % (Ln - Si) bzw. ca. 11,3 % (Ln - Al) betragen. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch CeAlSi, Im Gegensatz dazu gibt es auch Stapelvarianten aus AlB₂- und CaAl₂Si₂-analogen Baublöcken wie z. B. Ca₂CuZn₂P₃, deren Blocklängen nahezu exakt den c-Gitterkonstanten der Randphasen CaCuP bzw. CaZn₂P₂ entsprechen [51]. Um zu klären, ob dieses abweichende Verhalten von LaAlSi auf elektronische Einflüsse zurückzuführen ist. wurden LMTO-Bandstrukturrechnungen durchgeführt.

4.2 Bandstrukturrechnungen

Die elektronische Struktur von LaAlSi₂ wurde mit LMTO-Bandstrukturmethoden untersucht. Hierbei wurden die Berechnungen mit den in Tabelle 11 angegebenen ASA-Radien durchgeführt und die COHP-Diagramme mit 959 k-Punkten in der irreduziblen Einheit der Brillouin-Zone berechnet.

La [Å]	Si1 [Å]	Si2 [Å]	Al [Å]	E [Å]
2,151	1,405	1,467	1,440	1,572

Tabelle 11: Verwendete ASA-Radien LaAlSi₂

Die Bindungsverhältnisse wurden anhand von COHP-Diagrammen der Si1-Si1-Bindungen (AlB₂-analoge Baueinheit) und der Al–Si2-Bindungen (CaAl,Si,-analoger Baublock) untersucht. Sie zeigen, dass die Si-Bindungen in den gewellten Si1-Sechsringnetzen an der Fermi-Energie (EF) bereits antibindende Zustände enthalten (Abbildung 16), was auch in den Bindungslängen zum Ausdruck kommt (siehe hierzu Kapitel 4.1). Die Al-Si2-Bindungen der Al₃Si₃-Doppelschicht verhalten sich genauso wie in den *Ln*Al₃Si₃-Verbindungen. Während die zu den Bindungen zwischen den Sechsringnetzen gehörenden Zustände am Fermi-Niveau noch weitere Ladungen in bindende Zustände aufnehmen können, enthalten die Bindungen innerhalb der Netze bereits antibindende Zustände (Abbildung 17). Vergleichende Rechnungen an "LaSi," und "LaAl,Si,", denen jeweils die entsprechende Geometrie des betreffenden Baublocks von LaAlSi, zugrunde gelegt wurde, ergaben für die Bindungen hinsichtlich ihrer elektronischen Eigenschaften keinen Unterschied. Die Stapelung der Blöcke hat demnach keinen Einfluss auf das kovalente Gerüst von LaAlSi,



Um die unerwartete Länge des CaAl, Si, -analogen Blocks interpretieren zu können, wurde die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) berechnet. Mit ihr lassen sich Aussagen über lokalisierte Elektronenpaare machen. Hierbei nimmt die Funktion an Orten, wo einzelne lokalisierte Elektronenpaare vorliegen, große Werte an (bis zu 1), während sie in den übrigen Bereichen kleine Werte liefert. Abbildung 18 zeigt die (110)-Ebene, in der die ELF in einem Bereich von 0,7 – 0,9 als Höhenlinien mit einer Schrittweite von 0,02 dargestellt ist. Die ELF zeigt Regionen hoher Lokalisierung zwischen Al und Si2 (ELF \approx 0,85) sowie zwischen den Si1-Atomen (ELF \approx 0,8). Diese weisen auf überwiegend kovalente Bindungen zwischen den Atomen hin, was im Einklang mit den ermittelten Atomabständen steht. Daneben zeigen die Si1-Atome entlang [001] auch weitere Bereiche mit hoher Lokalisierung, die ihren senkrecht auf der ab-Ebene stehenden p,-Orbitalen zugeordnet werden können. Auch die Si2-Atome zeigen längs [001] einen zusätzlichen Bereich mit erhöhter Lokalisierung (ELF \approx 0.8). Dies erscheint auf den ersten Blick ungewöhnlich, kann aber analog zu den Verhältnissen von Si1 erklärt werden: Eine Al₂Si₂-Doppelschicht setzt sich jeweils aus zwei – allerdings stark gewellten – Sechsringnetzen zusammen. In einem isolierten Netz wäre Silicium wie in dem AlB, analogen Block dreibindig, wobei senkrecht zur Bindungsebene wiederum das freie p,-Orbital stände. Dieses ermöglicht über eine Al-Si-Bindung die Verknüpfung zweier Sechsecknetze zur Doppelschicht, ein Teil der Ladung bleibt aber auf der dem Aluminium abgewandten Seite lokalisiert. Die geometrischen Besonderheiten der LaAlSi,-Struktur lassen sich nun problemlos interpretieren: Aufgrund der Ladungsverteilung stoßen sich die längs [001] übereinander liegenden Si1- und Si2-Atome ab, was eine Streckung der c-Achse sowie die Wellung des Si1-Sechsecknetzes im AlB, analogen Block zur Folge hat. Letztere ist wegen des vorhandenen Platzes günstiger als eine Stauchung der durch starke kovalente Bindungen gekennzeichneten Al₂Si₂-Doppelschicht, auch wenn dadurch drei La-Si1-Bindungen auf 3,28 Å aufgeweitet werden. Um die notwendige Dehnung der Elementarzelle längs [001] zu erreichen, werden nur die Bindungen zur Doppelschicht aufgeweitet, woraus letztendlich die unerwartet große Länge der CaAl,Si,-analogen Baueinheit resultiert.



Abbildung 18: Elektronenlokalisierungsfunktion von LaAlSi₂ Werte von 0,7 – 0,9 in Schrittweiten von 0,02

Die La-Si1-Abstände bleiben dagegen – zieht man zum Vergleich NdSi₁₆₇ heran (s.o.) - unverändert. Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, dass bei einer Streckung des AlB,-analogen Baublocks nicht drei, sondern sechs La-Si-Bindungen (von denen drei bereits stark gedehnt sind) durch eine Aufweitung geschwächt würden. Außerdem darf nicht vergessen werden, dass die La-Si2-Abstände trotz allem immer noch kürzer als die La-Si1-Abstände sind. Das spiegeln auch die COHP-Diagramme der La-Si-Wechselwirkungen wider. Sie zeigen, dass bei den La-Si2-Wechselwirkungen die bindenden Zustände bis zur Fermi-Energie vollständig gefüllt sind (Abbildung 20), während in die La-Si1-Bindungen (Abbildung 19) noch weitere Elektronen eingebracht werden könnten, ohne antibindende Zustände besetzen zu müssen. Die Integrationen der einzelnen Flächen ergaben folgende Bindungsenergien: 3,1 eV für die drei kurzen La-Si1- (3,181 Å) und 2,6 eV für die drei längeren La-Si1-Bindungen (3,279 Å) sowie 3,6 eV für die drei La-Si2-Bindungen (3,125 Å). Dies zeigt, dass sich die unterschiedliche chemische Umgebung der Siliciumatome auch auf die La-Si-Wechselwirkungen auswirkt.

Da die Kristallstruktur von LaAlSi₂ bisher nur mit röntgenographischen Methoden bestimmt wurde, kann eine Beteiligung von Aluminium am Aufbau der gewellten Si1-Sechsringnetze nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Zur Klärung dieser Frage sollen zu einem späteren Zeitpunkt Neutronen-Beugungsexperimente durchgeführt werden.





5. Weitere Verbindungen in den Dreistoffsystemen *Ln* – AI – Si

5.1 Die Verbindungen $Ln_2AI_3Si_2$ (Ln = Tb - Tm)

Bei der Synthese der Verbindungen $LnAl_2Si_2$ mit Ln = Dy und Tb bildeten sich in einem Temperaturbereich von ca. 700 °C bis 750 °C in einer Konkurrenzreaktion statt der erwarteten Verbindungen mit Ca Al_2Si_2 -Struktur die Phasen $Dy_2Al_3Si_2$ und Tb₂Al₃Si₂. Versuche, durch Austausch des Seltenerdatoms weitere Verbindungen dieser Zusammensetzung herzustellen, führten im Fall von Ln = Ho - Tm zu den isotyp kristallisierenden Verbindungen Ho₂Al₃Si₂, Er₂Al₃Si₂ und Tm₂Al₃Si₂, während sich bei Ansätzen mit Ln = Gd überwiegend GdAl₂Si₂ [9] bildete.

Homogene Präparate der Verbindungen lassen sich durch Erhitzen der entsprechenden stöchiometrischen Elementgemenge herstellen. In einer Vorreaktion wurden diese zunächst 20 h lang bei 700 °C getempert und die zerriebenen Reaktionsprodukte dann noch zweimal jeweils 50 h lang bei 750 °C homogenisiert. Die erhaltenen grauen, silberglänzenden Pulver zeigten gegenüber Luft und Feuchtigkeit keinerlei Reaktion.

Einkristallaufnahmen und Messungen auf dem Vierkreisdiffraktometer ergaben, dass die fünf Verbindungen $Ln_2Al_3Si_2$ (Ln = Tb - Tm) isotyp sind und in dem 1994 von YANSON ET AL. veröffentlichten $Y_2Al_3Si_2$ -Strukturtyp [36] kristallisieren. Die Ergebnisse der Strukturrechnungen sind in Tabelle 12 angegeben, die daraus resultierenden Atomabstände stehen in Tabelle 13. Während der Durchführung der hier beschriebenen Untersuchungen wurden drei der Verbindungen von KANATZIDIS ET AL. veröffentlicht [52]. Die Autoren bestätigten durch Neutronenbeugung an der Holmiumverbindung die von YANSON angenommene Verteilung der Aluminium- und Siliciumatome. Es gelang ihnen jedoch nur, die Verbindungen mit den schwereren Lanthanoiden Ln = Ho, Er und Tm zu präparieren, was möglicherweise auf die abweichenden Präparationsbedingungen (Aluminiumschmelzen, Abtrennung der Produkte mit NaOH) zurückzuführen ist. Die Gitterkonstanten der dargestellten Verbindungen sind zusammen mit den von KANATZIDIS veröffentlichten Werten in Tabelle 14 angegeben. Die Differenzen in den Zellparametern sind wahrscheinlich auf die bereits erwähnten unterschiedlichen Präparationstechniken zurückzuführen.

Tabelle 12: Strukturdaten von <i>Ln</i> ₂Al₃Si₂ (<i>Ln</i> = Tb – Tm)								
		Tb ₂ Al ₃ Si ₂	Dy ₂ Al ₃ Si ₂	Ho ₂ Al ₃ Si ₂ *	Er ₂ Al ₃ Si ₂ *	Tm ₂ Al ₃ Si [*]		
Raumgruppe		C2/m	C2/m	C2/m	C2/m	C2/m		
Formeleinheiten / I	ΞZ	Z = 2	Z = 2	Z = 2	Z = 2	Z = 2		
Gitterkonstanten	a [Å]	10,197(2)	10,144(6)	10,088(6)	10,072(2)	10,020(2)		
	b [Å]	4,045(1)	4,028(3)	4,025(2)	4,008(1)	3,997(1)		
	c [Å]	6,614(2)	6,580(6)	6,555(2)	6,560(1)	6,533(1)		
	β [°]	101,11(2)	101,04(6)	100,85(6)	100,76(1)	100,40(3)		
Zellvolumen [ų]		267,7(1)	263,9(3)	261,4(3)	260,16(9)	257,35(9)		
Dichte $\rho_{ro.} [g \cdot cm^{-3}]$		5,644	5,816	5,933	6,021	6,130		
Messbereich		3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤80°	'3°≤2Θ≤80°		
Anzahl Messwerte		1820	3518	1801	3250	1893		
symmetrieunabhän	gig	914	881	902	897	880		
mit I $\geq 2\sigma(I)$		785	867	820	807	754		
$\mathbf{R}_{\mathrm{merge}}$		0,146	0,043	0,043	0,053	0,083		
\mathbf{R}_{1}		0,038	0,029	0,026	0,023	0,036		
\mathbf{WR}_2		0,073	0,080	0,063	0,049	0,079		

* Gitterkonstanten nach [52] siehe Tabelle 14

 $Tb_2Al_3Si_2 Dy_2Al_3Si_2 Ho_2Al_3Si_2 Er_2Al_3Si_2 Tm_2Al_3Si_2$ Lageparameter und Temperaturfaktoren $[pm^2]$: $(U_{12} = U_{23} = 0)$ besetzte Punktlagen: 2a (0,0,0); 4i (x,0,z) 4 Ln auf 4i 0.6198(1) 0.6195(1) 0.6194(1) 0.6193(1) 0.6194(1)х Z 0.3223(1)0,3220(1) 0,3222(1)0,3223(1) 0,3232(1) U_{11} 57(2) 24(1) 39(1) 41(1) 37(1) U_{22} 43(1) 49(1) 45(1) 80(2) 56(1) $U_{_{33}}$ **64(2)** 35(1) 72(1) 65(1) 82(2) U_{13} 21(1) 14(1) 11(1) 22(1) 31(1) 4 Al1 auf 4i Х 0,3060(3) 0,3055(2)0,3051(2) 0,3047(2)0,3051(3) 0,1341(3) Z 0,1338(4) 0,1338(3) 0,1345(3) 0,1339(5) 78(7) 74(6) U_{11} 93(13) 60(6) 62(10) 46(7) U,,, **68(6)** 73(6) **69(7)** 97(12) U_{33} 83(10) 71(6) 106(8) 86(7) 102(12) U_{13} 13(8) 2(5)10(6) 8(5) 22(9) 2 Al2 auf 2a U_{11} 150(20) 136(10) 155(12) 147(10) 147(18) U_{22} 74(9) 90(9) 63(11) 74(10) 107(18) $U_{_{33}}$ 45(13) 25(8) 62(10) 78(10) 59(15) $U_{_{13}}$ 5(12) -13(7) -10(9) 19(8) 23(13) 4 Si auf 4i 0,0931(2) 0,0934(1) 0,0936(2) 0,0939(2) 0,0937(3) Х Z 0,6404(3) 0,6396(2) 0,6392(3) 0,6388(2) 0,6389(4) U_{11} 80(11) 27(5) 46(5) 52(5) 41(8) U_{22} 49(5) **65(5)** 54(6) 53(5) 93(10) $U_{_{33}}$ 67(9) 34(5) 75(6) **63(5)** 81(9) U_{13} 7(7) -2(3)1(5) 8(4) 41(7)

(Fortsetzung Tabelle 12)

						U 2 3 2	
			Tb ₂ Al ₃ Si ₂	Dy ₂ Al ₃ Si ₂	Ho ₂ Al ₃ Si ₂	Er ₂ Al ₃ Si ₂	Tm ₂ Al ₃ Si ₂
Ln	-	2 Al1	3,188(2)	3,170(2)	3,154(2)	3,144(1)	3,133(2)
	-	1 Al1	3,202(3)	3,188(3)	3,179(3)	3,178(2)	3,168(3)
	-	1 Al1	3,248(3)	3,232(3)	3,222(3)	3,229(2)	3,210(3)
	-	2 Al2	3,020(1)	3,005(2)	3,001(2)	2,997(1)	2,995(1)
	-	1 Si	2,890(3)	2,875(2)	2,859(2)	2,853(2)	2,840(3)
	-	2 Si	2,968(2)	2,950(2)	2,939(2)	2,931(1)	2,917(2)
	-	2 Si	3,012(2)	2,999(2)	2,989(2)	2,982(1)	2,968(2)
	-	1 <i>Ln</i>	3,702(1)	3,679(3)	3,654(2)	3,647(1)	3,614(1)
	-	2 Ln	3,777(1)	3,766(2)	3,757(2)	3,754(1)	3,741(1)
Al1	-	2 Al1	2,784(4)	2,769(3)	2,764(3)	2,760(2)	2,753(4)
	-	1 Al2	3,075(3)	3,055(3)	3,037(3)	3,031(2)	3,025(3)
	-	2 Al2	3,076(2)	3,064(2)	3,056(2)	3,051(1)	3,031(2)
	-	2 Si	2,605(2)	2,597(2)	2,595(2)	2,589(2)	2,585(3)
Al2	-	2 Si	2,726(2)	2,717(3)	2,707(2)	2,710(2)	2,692(3)
Si	-	1 Si	2,386(5)	2,374(3)	2,366(4)	2,368(3)	2,364(5)

Tabelle 13: Atomabstände [Å] der Verbindungen Ln,Al,Si,

Tabelle 14: Gitterkonstanten der $Ln_2AI_3Si_2$ -Verbindungen (Ln = Ho - Tm)

	Ho ₂ A	Al ₃ Si ₂	$\mathrm{Er}_{2}A$	Al_3Si_2	$\mathrm{Tm}_{2}\mathrm{Al}_{3}\mathrm{Si}_{2}$	
a [Å]	10,088(6)	10,126(1)	10,072(2)	10,083(3)	10,020(2)	10,043(2)
b [Å]	4,025(2)	4,0266(9)	4,008(1)	4,0175(9)	3,997(1)	4,0050(8)
c [Å]	6,555(2)	6,5812(8)	6,560(1)	6,566(1)	6,533(1)	6,550(3)
β [°]	100,85(6)	100,93(1)	100,76(1)	100,54(3)	100,40(3)	100,54(3)

Werte nach KANATZIDIS [52] in den grau unterlegten Feldern

Die Struktur der Silicide *Ln*₂Al₃Si₂ (Abbildung 21) wird von gewellten Al,Si-Schichten geprägt, die senkrecht zur ac-Ebene angeordnet sind. Sie setzen sich aus Sechsecken zusammen, die jeweils von zwei Al1- und vier Si-Atomen gebildet werden. Letztere liegen sich paarweise in Form von Si₂-Hanteln gegenüber; über sie sind die Sechsecke entlang [010] kantenverknüpft und gegenüber benachbarten so versetzt angeordnet, dass in gleicher Richtung Zickzack-Ketten aus Al1-Atomen entstehen (siehe Abbildung 22).

```
Abbildung 21: Kristallstruktur der Verbindungen Ln,Al<sub>3</sub>Si, (Ln = Tb-Tm)
```



große helle Kugeln : Ln

graue Kugeln : Al

schwarze Kugeln : Si



graue Kugeln : Al1 schwarze Kugeln : Si

Die Abstände der Aluminiumatome in diesen Ketten sind mit 2,75 Å bis 2,78 Å etwas kürzer als im Metall (2,86 Å), während die Si–Si-Abstände in den Hanteln mit 2,36 Å bis 2,39 Å fast dem doppelten Si-Kovalenzradius von 2,35 Å [39] ent-sprechen. Merklich länger als die Summe der Kovalenzradien (2,42 Å) sind dagegen mit 2,59 Å – 2,61 Å die Al1–Si-Bindungen innerhalb der Schichten. Die Schichten ihrerseits sind über lineare Si–Al2–Si-Bindungen miteinander verbunden, deren Bindungslängen mit 2,69 Å – 2,73 Å noch etwas größer sind als innerhalb der Schichten. Insgesamt entsteht so ein dreidimensionales Gerüst mit geräumigen Kanälen längs [010], in denen die Lanthanoidatome in Form von Zickzack-Ketten angeordnet sind. Innerhalb der Ketten sind die *Ln–Ln*-Abstände mit 3,74 Å – 3,78 Å etwas länger als zwischen zwei benachbarten Ketten, die sich ober- und unterhalb eines Al,Si-Sechsecks befinden. Hier liegen die Abstände mit 3,61 Å bis 3,70 Å schon fast im Bereich der entsprechenden Metalle (3,52 Å - 3,56 Å). Abbildung 23 zeigt am Beispiel der Dysprosiumverbindung, dass zu den nächsten Nachbarn außerdem sechs Al- sowie fünf Siliciumatome zählen,

deren Abstände zum Zentralatom im Bereich der jeweiligen Radiensumme von 3,03 Å (Dy-Al) bzw. 2,95 Å (Dy-Si) oder etwas darüber liegen.

Abbildung 23: *Ln*₂Al₃Si₂ : Ausschnitt aus der Kristallstruktur und Koordinationspolyeder um Dysprosium



große helle Kugeln : Dy graue Kugeln : Al schwarze Kugeln : Si Atomabstände in Å nach Tabelle 13 Das Koordinationspolyeder um das Si-Atom besteht aus einem verzerrten trigonalen Prisma (4 *Ln*, 2 Al1), dessen Seitenflächen von je einem *Ln*-, Al2- sowie Si-Atom überdacht sind. Diese Umgebung des Nichtmetalls ist bei ternären Siliciden und Phosphiden charakteristisch, deren Metall : Nichtmetallverhältnis im Bereich von 2 : 1 liegt, und deren mannigfaltige Strukturen auf unterschiedliche Verknüpfungsmuster der Prismen zurückzuführen sind. Bei $Ln_2Al_3Si_2$ sind jeweils zwei Prismen über eine gemeinsame *Ln*-Fläche zu einer Einheit verknüpft, wobei es zur Bildung der oben beschriebenen Si₂-Paare kommt. Die Einheiten sind ihrerseits über *Ln*-Al1-Bindungen miteinander verbunden. Dadurch entstehen Al2-zentrierte verzerrte Ln_4Al_4 -Würfel, die zusammen mit den Prismen Ketten entlang [001] bilden, welche längs [100] um b/2 gegeneinander versetzt sind. Diese alternative Beschreibung der Struktur, die aber nicht von den primären Bauzusammenhängen der Struktur ausgeht, ist in Abbildung 24 dargestellt.





große Kreise : *Ln* mittelgroße Kreise : Al kleine Kreise : Si starke und schwache Kreise sind um b/2 gegeneinander verschoben

5.2 Die Verbindungen Ln_2AISi_2 (Ln = Y, Ho, Er, Tm, Lu)

Aluminiumarme Ansätze im Phasengebiet Y–Al–Si lieferten Pulver, deren Beugungsmuster keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden konnten. Die Untersuchung eines Einkristalls auf dem Vierkreisdiffraktometer ergab eine orthorhombisch innenzentrierte Elementarzelle. Ihre Struktur, deren Atomanordnung analog zum W_2CoB_2 -Typ [53] beschrieben werden kann, ließ sich in der Raumgruppe Immm verfeinern. Neben Y_2AlSi_2 gelang es durch Austausch des Seltenerdatoms noch weitere isotype Verbindungen mit *Ln* = Ho, Er, Tm, Lu herzustellen. Die Strukturparameter wurden mit Einkristallmethoden bestimmt; die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 15 zusammengefasst, die Atomabstände sind in Tabelle 16 angegeben.

		Y ₂ AlSi ₂	Ho ₂ AlSi ₂	Er ₂ AlSi ₂	Tm ₂ AlSi ₂	Lu ₂ AlSi ₂
Raumgruppe		Immm	Immm	Immm	Immm	Immm
Formeleinheiten / E	Z	Z = 2	Z = 2	Z = 2	Z = 2	Z = 2
Gitterkonstanten	a [Å]	8,663(2)	8,578(2)	8,529(2)	8,454(5)	8,416(2)
	b [Å]	5,748(1)	5,732(1)	5,719(2)	5,737(2)	5,662(2)
	c [Å]	4,050(1)	4,022(1)	4,011(1)	3,984(2)	4,001(1)
Zellvolumen [ų]		201,67(8)	197,76(8)	195,65(10)	193,23(16)	190,65(9)
Dichte $\rho_{ro.} [g \cdot cm^{-3}]$		4,298	6,936	7,090	7,236	7,544
Messbereich		3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊝≤80° 3	3°≤2Θ≤80°
Anzahl Messwerte		2585	1467	1338	1329	2425
symmetrieunabhäng	gig	393	370	376	375	370
mit I $\geq 2\sigma(I)$		330	317	309	323	357
R _{merge}		0,125	0,083	0,068	0,085	0,078
R_1		0,034	0,023	0,022	0,032	0,028
wR ₂		0,057	0,053	0,035	0,065	0,062

Tabelle 15: Strukturdaten von *Ln*,AlSi, (*Ln* = Y, Ho, Er, Tm, Lu)

(Fortsetzung Tabelle 15)

			Y ₂ AlSi ₂	Ho ₂ AlSi ₂	Er ₂ AlSi ₂	Tm ₂ AlSi ₂	Lu ₂ AlSi ₂
Lagep	parameter und	Tempera	turfaktoren	1 [pm²]:	$(U_{12} = U_1)$	$_{3} = \mathbf{U}_{23} = 0$	
besetz	zte Punktlagen	:	2a (0,0,0)); 4f (x, $\frac{1}{2}$,0); 4h (0,y,¼	2)	
4 Ln	auf 4f	X	0,2115(1)	0,2123(1)	0,2122(1)	0,2129(1)	0,2111(1)
		$\mathbf{U}_{_{11}}$	35(2)	63(2)	56(1)	46(2)	36(2)
		$\mathbf{U}_{_{22}}$	61(2)	76(2)	59(1)	63(2)	37(2)
		$\mathbf{U}_{_{33}}$	63(2)	67(2)	77(2)	89(2)	63(2)
2 Al	auf 2a	U_{11}	86(8)	110(20)	80(13)	100(20)	84(16)
		$U_{_{22}}$	91(8)	109(19)	93(16)	80(20)	79(16)
		$U_{_{33}}$	68(7)	63(18)	80(14)	66(19)	67(13)
4 Si	auf 4h	у	0,2898(2)	0,2896(5)	0,2900(4)	0,2899(6)	0,2893(4)
		U_{11}	55(5)	79(11)	72(8)	18(13)	43(9)
		$U_{_{22}}$	65(5)	87(11)	62(9)	51(12)	37(9)
		$U_{_{33}}$	67(5)	101(12)	81(9)	51(12)	53(8)

Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch Erhitzen stöchiometrischer Elementgemenge. Nach einer Vorreaktion bei 900 °C (20 h) wurden die Reaktionsprodukte zerrieben und anschließend noch zweimal bei Temperaturen von 1000 °C – 1100 °C 50 h lang erhitzt. Alle Verbindungen fielen als graue Pulver an, die gegenüber Luft und Feuchtigkeit unempfindlich sind.

							-
			Y ₂ AlSi ₂	Ho ₂ AlSi ₂	Er ₂ AlSi ₂	Tm ₂ AlSi ₂	Lu ₂ AlSi ₂
Ln	-	2 Al	3,217(1)	3,183(1)	3,170(1)	3,140(1)	3,148(1)
	-	2 Al	3,408(1)	3,396(1)	3,384(1)	3,386(1)	3,342(1)
	-	4 Si	2,986(1)	2,969(1)	2,956(1)	2,943(2)	2,930(1)
	-	2 Si	3,004(1)	2,974(2)	2,963(1)	2,943(2)	2,932(2)
	-	4 Ln	3,579(1)	3,560(1)	3,552(1)	3,548(1)	3,528(1)
	-	1 <i>Ln</i>	3,664(1)	3,643(1)	3,619(1)	3,599(2)	3,554(1)
Al	-	4 Si	2,622(1)	2,608(2)	2,602(2)	2,595(2)	2,586(2)
Si	-	1 Si	2,417(3)	2,412(6)	2,402(5)	2,410(7)	2,386(5)

Tabelle 16: Atomabstände [Å] der Verbindungen Ln₂AlSi₂

Abbildung 25: Kristallstruktur der Verbindungen Ln_2AISi_2 (Ln = Y,Ho-Tm,Lu)



große helle Kugeln : Ln

graue Kugeln : Al

schwarze Kugeln : Si

Die Kristallstruktur von Ln₂AlSi₂ (Abbildung 25) enthält ebenso wie die der Silicide Ln₂Al₃Si₂ Schichten, in denen jeweils zwei Al- und vier Si-Atome zu Sechsringen verknüpft sind und in denen sich die Si-Atome in Form von Si,-Paaren gegenüberliegen (siehe Abbildung 26). Auch die betreffenden Abstände sind gut miteinander vergleichbar: Sie reichen in den Si,-Hanteln von 2,39 Å (Lu) bis 2,42 Å (Y), während die Al-Si-Abstände mit 2,59 Å (Lu) bis 2,42 Å (Y) wieder merklich größer als die Kovalenzradiensumme [39] sind. Unterschiede zwischen den beiden Strukturtypen ergeben sich aber hinsichtlich der Anordnung bzw. Verknüpfung der Sechsecke: Diese sind bei *Ln*₂AlSi₂ zwar in einer Richtung ([001]) ebenfalls über gemeinsame Si-Si-Kanten verknüpft, in der anderen ([010]) aber nicht wie bei Ln₂Al₃Si₂ seitlich versetzt angeordnet, sondern über die von Al besetzten Ecken mit benachbarten Einheiten verbunden.





graue Kugeln : Al

Durch dieses Verknüpfungsmuster entstehen in den Schichten, die – ein weiterer Unterschied – planar sind, Al,Si-Rauten, die über gemeinsame Al-Ecken miteinander verknüpft sind und längs [001] in Form von Ketten verlaufen. Durch die Innenzentrierung sind die Schichten längs [100] so angeordnet, dass über einem Sechseck eine Raute liegt und umgekehrt. Dazwischen befinden sich die *Ln*-Atome (siehe Abbildung 27), die in Richtung der Sechseckmitten jeweils so verschoben sind, dass die Abstände zu den insgesamt sechs nächsten Si-Atomen nahezu gleich lang sind (siehe Tabelle 16) und im Bereich der Radiensummen liegen, die von 2,97 Å (Y) bis 2,91 Å (Lu) reichen. Dagegen sind die Distanzen zu den Al-Atomen deutlich aufgespalten, sie liegen aber generell merklich über der Radiensumme von 3,05 Å (Y) bzw. 2,99 Å (Lu). Das Koordinationspolyeder um *Ln* wird durch fünf gleichnamige Nachbarn ergänzt, von denen vier um 1,2 % und einer um 2,7 % weiter vom Zentralatom entfernt sind als in dem betreffenden Metall.







Auch diese Struktur lässt sich über die trigonal-prismatische Umgebung der Si-Atome charakterisieren. Die Prismen (4 *Ln*, 2 Al) sind wie beim $Y_2Al_3Si_2$ -Typ über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft, bilden aber nun über gemeinsame Al-Kanten Ketten von Doppelprismen aus, die entlang [010] verlaufen und längs [100] um c/2 gegeneinander versetzt sind (siehe Abbildung 28).



Abbildung 28: [001]-Projektion von Ln, AlSi,

Ln : große KreiseAl : mittelgroße KreiseSi : kleine Kreisestarke und schwache Kreise sind um c/2 gegeneinander verschoben
5.3 Die Verbindung Yb₂AlSi₂

Das Pulverdiagramm von Yb₂AlSi₂ zeigte nicht das erwartete Beugungsmuster der in Kapitel 5.2 beschriebenen Ln_2 AlSi₂-Verbindungen (Ln = Y, Ho, Er, Tm, Lu). Nach dem Ergebnis der Strukturbestimmung kristallisiert die Verbindung in einer Besetzungsvariante des U₃Si₂-Strukturtyps [54] (Tabelle 17), die relativ häufig bei intermetallischen Phasen und Boriden sowie einigen Siliciden wie z. B. Y₂LiSi₂ [55] oder Sc₂AlSi₂ [56] anzutreffen ist. Das Ergebnis der Strukturbestimmung und die daraus ermittelten Atomabstände sind in Tabelle 17 und Tabelle 18 aufgelistet.

RaumgruppeP4/mbmFormeleinheiten / FZ $Z = 2$						
Formeleinheiten / FZ $Z = 9$						
Formeleinneiten / F.Z.						
Gitterkonstanten $a = 6,765(2)$ Å $c = 4,226(1)$ Å						
Zellvolumen [Å ³] 193,40(9)						
Dichte $\rho_{ro.} [g \cdot cm^{-3}]$ 7,371						
Messbereich $3^{\circ} \le 2\Theta \le 80^{\circ}$						
Anzahl Messwerte 2348						
symmetrieunabhängig 363	363					
mit I $\ge 2\sigma(I)$ 325	325					
R _{merge} 0,088						
R ₁ 0,021						
wR ₂ 0,044						
Lageparameter und Temperaturfaktoren [pm ²]: $(U_{11} = U_{22}; U_{13} = U_{23} = 0)$						
besetzte Punktlagen : 2a (0,0,0); 4g (x,x+ $\frac{1}{2}$,0); 4h (x,x+ $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)						
$\mathbf{x} \qquad \mathbf{U}_{_{11}} \qquad \mathbf{U}_{_{33}} \qquad \mathbf{U}_{_{12}}$						
4 Yb auf 4h 0,17689(2) 51(1) 61(1) -15(1						
2 Al auf 2a 0 64(7) 124(9) 0						
4 Si auf 4g 0,3760(2) 58(4) 66(5) -15(5						

Tabelle 17: Strukturdaten von Yb₂AlSi₂

	Tabelle To: Atomabstande [A] von fb_2AISI_2											
VL		9.5:	9.945(1)	A 1	4 C:	9.079(1)						
YD	-	2 51	2,845(1)	AI	- 451	2,678(1)						
	-	4 Si	2,956(1)									
	-	4 Al	3,267(1)	Si	- 1 Si	2,343(4)						
	-	1 Yb	3,385(1)									
	-	4 Yb	3,524(1)									

18: Atomabstände [Å] von Vb AlSi ماله

Abbildung 29: Kristallstruktur von Yb₂AlSi₂



große helle Kugeln : Yb

graue Kugeln : Al

schwarze Kugeln : Si

Bei Yb, AlSi, bilden die Si-Atome ebenso wie bei den bereits beschriebenen Reihen $Ln_{2}Al_{3}Si_{2}$ und $Ln_{2}AlSi_{2}$ (Ln = Y, Ho–Tm, Lu) Si_{2}-Paare (Bindungslänge 2,37 Å) aus und sind innerhalb der ab-Ebene analog zu Ln, AlSi, mit jeweils zwei Al-Atomen verbunden sind. Hierbei liegt der Al-Si-Abstand mit 2,68 Å merklich über der Summe der kovalenten Radien (2,42 Å). Dies könnte auf den ersten Blick als Hinweis auf eine statistische Besetzung der Punktlage 4g durch Si und Al gewertet werden, wie sie bei YANSON und ZARECHNYUK [57] für die Silicide Ln, Al, Si mit Ln = Dy - Yb beschrieben wird. Angegeben werden von den Autoren allerdings nur die Gitter- und Lageparameter von Dy₂Al₂Si, die übrigen Silicide werden lediglich erwähnt. Eine vergleichbare Beteiligung von Al bei der Besetzung der Si-Positionen lässt sich bei Yb, AlSi, durch eine Abstandsbetrachtung weitgehend ausschließen: Der Si-Si-Abstand ist mit 2,37 Å nur unwesentlich größer als die Bindungslänge in elementarem Silicium, während der analoge Si, Al-Si, Al-Abstand bei Dy, Al, Si mit 2,61 Å erwartungsgemäß deutlich größer ist. Das lässt sich bereits an der Gitterkonstante a beider Verbindungen ablesen, die bei Dy, Al, Si mit 6,94 Å erkennbar größer ist. Hinweise auf eine mögliche Phasenbreite ergaben sich während der Synthese von Yb₂AlSi₂ nicht; bei den in Kapitel 5.2 beschriebenen Verbindungen gleicher Stöchiometrie wurden sie nicht gezielt überprüft.

Die Verknüpfung der Si₂-Paare mit den Al-Atomen ist bei Yb₂AlSi₂ anders als bei Ln_2 AlSi₂ (Ln = Y, Ho – Tm, Lu). Sie führt in der ab-Ebene zu einem Netz über gemeinsame Kanten und Ecken verbundener Fünfecke (1 Si₂-Paar, 1 Si, 2 Al), die längs [001] direkt übereinander angeordnet sind (siehe Abbildung 30). In den dadurch gebildeten pentagonalen Prismen befinden sich die Yb-Atome, deren Abstände zu den Si- (2,85 Å und 2,96 Å) und Al-Atomen (3,27 Å) mit denen von Ln_2 AlSi₂ (Ln = Y, Ho – Tm, Lu) recht gut vergleichbar sind. Das Koordinationspolyeder wird von fünf Yb-Atomen ergänzt, die über den Prismenflächen angeordnet sind. Ihre Abstände zum Zentralatom sind mit 3,39 Å (durch die ausschließlich von Si gebildete Prismenfläche) und 3,52 Å sehr kurz, fügen sich aber in die Reihe der für Ln_2 AlSi₂ (Ln = Y, Ho-Tm, Lu) ermittelten Distanzen recht gut ein. Gleiches gilt im Übrigen für das Elementarzellvolumen, welches mit 193,40 Å³ dem von Tm₂AlSi₂ (193,23 Å³) recht nahe kommt.



Abbildung 30: [001]-Projektion von Yb, AlSi,

große Kreise : Yb mittelgroße Kreise : Al kleine Kreise : Si starke und schwache Kreise sind um c/2 gegeneinander verschoben

Hebt man bei der Struktur von Yb₂AlSi₂ die Koordinationspolyeder um Si hervor (siehe Abbildung 30), werden Baugruppen erkennbar, wie sie auch bei *Ln*₂Al₃Si₂ und den in Kapitel 5.2 beschriebenen Siliciden mit einer W₂CoB₂-analogen Atomverteilung auftreten. Die trigonalen Prismen, welche jetzt ausschließlich vom Seltenerdmetall gebildet werden, sind wieder paarweise über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft. Die so entstehenden Doppelprismen teilen sich mit vier benachbarten ihre Kanten. Hierdurch entsteht ein zentraler, von Prismenflächen gebildeter Würfel, der längs [001] gestreckt ist und von Al zentriert wird.

5.3 Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen an den in unterschiedlichen Strukturen kristallisierenden Verbindungen Y_2AlSi_2 und Yb_2AlSi_2 zeigen in beiden Fällen einen Anstieg des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur (Abbildung 31). Ein solches metallisches Verhalten wurde auch von KANATZIDIS ET AL. bei Ho₂Al₃Si₂ beobachtet und ist auch bei den jeweiligen isotypen Verbindungen der Reihen $Ln_2Al_3Si_2$ und Ln_2AlSi_2 (Ln = Y, Ho, Er, Tm, Lu) zu erwarten.



Abbildung 31: elektrischer Widerstand von Y, AlSi, und Yb, AlSi,

6. Verbindungen mit ThCr₂Si₂-Struktur

6.1 Die Verbindungen AZn_2X_2 (A = Ca, Ba, Eu, Yb; X = Si, Ge)

Ternäre Zinkverbindungen der Zusammensetzung $AZn_{2}X_{2}$, die aus einem unedlen Metall *A* und einem Element der 4. Hauptgruppe *X* bestehen, kristallisieren fast ausschließlich im tetragonalen ThCr₂Si₂-Strukturtyp (Abbildung 32) [4]. Charakteristisch für ihre Struktur sind planare Schichten kantenverknüpfter Zn X_{4} -Tetraeder, die sich entlang [001] abwechselnd mit planar quadratischen Schichten des *A*-Metalls anordnen.

In älteren Arbeiten sind die Strukturen von $CaZn_2Ge_2$ [58] und $SrZn_2Ge_2$ [59] bereits beschrieben worden, jedoch sind bisher keine weiteren Zinkgermanide bzw. -silicide dieser Struktur mit Erdalkalimetallen bekannt. Es erschien daher lohnend, weitere Verbindungen der Zusammensetzung AZn_2X_2 (A = Erdalkalimetall, Lanthanoid; X = Si, Ge) darzustellen und röntgenographisch zu charakterisieren. Im Rahmen dieser Arbeit gelang es, die bereits bekannten Zinkgermanide um die Verbindungen Ba Zn_2Ge_2 , Eu Zn_2Ge_2 und Yb Zn_2Ge_2 zu ergänzen und mit Ca Zn_2Si_2 das bisher erste Erdalkalimetallzinksilicid mit Th Cr_2Si_2 -Struktur darzustellen. Zur genauen Bestimmung der Strukturparameter wurden aus den Pulvern geeignete Kristalle ausgelesen und auf dem Vierkreisdiffraktometer untersucht. Die Ergebnisse der sich anschließenden Strukturbestimmungen sind in Tabelle 19, die daraus resultierenden Abstände und Winkel in Tabelle 20 angegeben.

Versuche, weitere Zinkgermanide mit dreiwertigen Seltenerdmetallen darzustellen, gelangen nicht. Es bildeten sich hierbei die in einem neuen Strukturtyp kristallisierenden $Ln_4Zn_5Ge_6$ -Verbindungen (siehe Kapitel 7).

Die Verbindungen wurden durch Erhitzen der entsprechenden stöchiometrischen Elementgemenge dargestellt. Hierbei wurden sie in einer Vorreaktion 20 h lang bei 700 °C getempert und anschließend die abgekühlten, inhomogenen Reaktionsprodukte zerrieben. Nach weiterem zweimaligen Tempern über jeweils 50 h bei 750 °C fielen die Verbindungen als metallisch graue Pulver an, die sich an der Luft langsam zersetzten. Während der Durchführung der hier beschriebenen Untersuchungen wurden die Verbindungen YbZn₂Ge₂ und YbZn₂Si₂ von ROGL ET AL. publiziert [60]. Die Autoren beschrieben das Germanid jedoch mit einer statistischen Atomverteilung von Zn und Ge in der BaAl₄-Struktur, da eine röntgenographische Unterscheidung beider Elemente kaum möglich ist. Die von ihnen für YbZn₂Ge₂ gefundenen Gitterkonstanten (a = 4,177(1) Å, c = 10,866(2) Å) weichen etwas von den in Tabelle 19 angegebenen ab, was möglicherweise auf die unterschiedlichen Präparationsbedingungen (Zinkschmelzen, Abtrennung der Produkte mit 3n HCl) zurückzuführen ist. Bei den hier vorgestellten Germaniden wird dagegen in Analogie zu CaZn₂Si₂ von einer geordneten Zn/Ge-Verteilung ausgegangen.

Abbildung 32: ThCr₂Si₂-Struktur bei AM₂X₂-Verbindungen



		BaZn ₂ Ge ₂	EuZn ₂ Ge ₂	YbZn ₂ Ge ₂ *	CaZn ₂ Si ₂
Raumgruppe		I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm
Formeleinheiten/H	ΞZ	Z = 2	Z = 2	Z = 2	Z = 2
Gitterkonstanten a [Å]		4,533(1)	4,348(2)	4,201(2)	4,173(2)
	c [Å]	10,583(6)	10,589(10)	10,800(12)	10,576(5)
	c/a	2,335	2,435	2,571	2,534
Zellvolumen [ų]		217,46(14)	200,2(2)	190,6(2)	184,17(15)
Dichte $\rho_{r_{\vec{o}.}} \left[g \cdot cm^{-3}\right]$		6,311	7,099	7,823	4,093
Messbereich		3°≤2Θ≤80°	3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤80°	3°≤2⊖≤80°
Anzahl Messwerte		1486	743	1309	695
symmetrieunabhä	ngig	235	217	211	204
mit I $\geq 2\sigma(I)$		174	137	185	112
R _{merge}		0,096	0,250	0,116	0,123
\mathbf{R}_{1}		0,022	0,065	0,031	0,048
wR ₂		0,040	0,119	0,054	0,152

Tabelle 19: Strukturdaten von AZn_2X_2 (A = Ca, Ba, Eu, Yb; X = Si, Ge)

Lageparameter und Temperaturfaktoren $[pm^2]$: $(U_{11} = U_{22}; U_{13} = U_{23} = U_{12} = 0)$ besetzte Punktlagen : 2a (0,0,0), 4d (0,¹/₂,¹/₄), 4e (0,0,z)

auf 2a	\mathbf{U}_{11}	54(2)	72(6)	95(2)	102(12)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	102(3)	135(8)	150(3)	130(16)
auf 4d	$\mathbf{U}_{_{11}}$	99(2)	99(8)	144(3)	148(7)
	$U_{_{33}}$	84(4)	95(12)	137(6)	139(8)
auf 4e	Z	0,3787(1)	0,3833(3)	0,3862(1)	0,3883(4)
	U ₁₁	88(2)	115(8)	130(2)	54(10)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	79(4)	92(12)	120(6)	19(12)
	auf 2a auf 4d auf 4e	auf 2a U_{11} U_{33} auf 4d U_{11} U_{33} auf 4e z U_{11} U_{33}	auf 2a U_{11} 54(2) U_{33} 102(3) auf 4d U_{11} 99(2) U_{33} 84(4) auf 4e z 0,3787(1) U_{11} 88(2) U_{33} 79(4)	auf 2a U_{11} 54(2)72(6) U_{33} 102(3)135(8)auf 4d U_{11} 99(2)99(8) U_{33} 84(4)95(12)auf 4ez0,3787(1)0,3833(3) U_{11} 88(2)115(8) U_{33} 79(4)92(12)	auf 2a U_{11} 54(2)72(6)95(2) U_{33} 102(3)135(8)150(3)auf 4d U_{11} 99(2)99(8)144(3) U_{33} 84(4)95(12)137(6)auf 4ez0,3787(1)0,3833(3)0,3862(1) U_{11} 88(2)115(8)130(2) U_{33} 79(4)92(12)120(6)

Parameter nach [60] : a = 4,1765(10) Å, c = 10,8663(20) Å, Ge: (0/0/0,3867(1))

(A = 60, 50, E0, 15, X = 61, 60)								
				BaZn ₂ Ge ₂	EuZn ₂ Ge ₂	YbZn ₂ Ge ₂	CaZn ₂ Si ₂	
Abstär	nde :							
A	-	8 X		3,453(1)	3,314(2)	3,215(2)	3,179(2)	
	-	8 Zn		3,484(1)	3,426(2)	3,421(2)	3,368(1)	
Zn	-	4 X		2,645(1)	2,592(2)	2,564(1)	2,548(2)	
	-	4 Zn		3,205(7)	3,075(1)	2,971(1)	2,951(1)	
Χ	-	1 X		2,567(2)	2,472(6)	2,459(4)	2,363(8)	
Winke	el :							
Tetrae	derw	rinkel	3	117,98(5)	114,01(11)	110,00(8)	109,94(14)	
Tetrae	derw	rinkel	η	105,39(2)	107,25(5)	109,21(4)	109,24(7)	

Tabelle 20: Atomabstände [Å] und Winkel [°] von AZn_2X_2 (A = Ca, Ba, Eu, Yb; X = Si, Ge)

Die Th Cr_2Si_2 -Struktur (Abbildung 32) leitet sich vom BaAl₄-Typ ab. Bei Verbindungen der Zusammensetzung AM_2X_2 besetzen dabei die A-Atome die Position des Bariums, während die *M*- und *X*-Atome in geordneter Form jeweils die Hälfte der Aluminiumpositionen einnehmen. In dieser Anordnung sind die A-Atome von acht *X*-Atomen sowie von acht *M*-Atomen jeweils in einer quadratisch-prismatischen Anordnung umgeben. Die *M*-Atome ihrerseits sind verzerrt tetraedrisch von vier *X*-Atomen umgeben, wobei diese MX_4 -Tetraeder über gemeinsame Kanten zu unendlichen Schichten verknüpft sind.

Die ThCr₂Si₂-Struktur ermöglicht über weite Bereiche eine fast perfekte Anpassung an unterschiedliche Atomgrößen. Dies wird besonders beim Ersatz des A-Elementes durch ein größeres deutlich, wobei die Struktur zwei Anpassungsmöglichkeiten hat. Auf der einen Seite ist ein Anwachsen des Abstandes zwischen den Tetraederschichten möglich. Dies bewirkt eine Aufweitung der *X*-*X*-Abstände, während die *M*-*M*-Bindungslängen nahezu unverändert bleiben. Bemerkbar macht sich dies in einem starken Anstieg der c-Gitterachse, die Länge der a-Achse bleibt nahezu unverändert. Die zweite Variationsmöglichkeit besteht in einer Aufweitung der *M*–*M*-Abstände, wodurch die a-Achse länger wird. Dies führt zu einer Abflachung der MX_4 -Tetraeder, da in diesem Fall die Schichtabstände und damit die relativ kurzen *X*–*X*-Abstände bestehen bleiben.

Vergleicht man die Gitterparameter der bekannten Zinkgermanide miteinander (Tabelle 21), so zeigt sich, dass mit zunehmender Größe des A-Elementes (vom Yb bis zum Ba) die a-Gitterachse merklich zunimmt, während sich die c-Achse etwas verkürzt. Dabei müssen die a-Achsen die Stauchung der c-Gitterachse überkompensieren, um dem steigenden Raumbedarf mit größer werdendem A-Element gerecht zu werden. Als Folge hiervon nimmt das c/a-Verhältnis mit zunehmendem Volumen drastisch ab.

Tabelle 21: Gitterkonstanten einiger Zinkgermanide mit ThCr₂Si₂-Struktur

١	/erbindung	a [Å]	c [Å]	Vol. [Å ³]	c/a	
	YbZn ₂ Ge ₂	4,201(2)	10,800(12)	190,6(2)	2,571	[*]
	CaZn ₂ Ge ₂	4,21	10,85	192,3	2,577	[58]
	EuZn ₂ Ge ₂	4,348(2)	10,589(10)	200,2(2)	2,435	[*]
	SrZn ₂ Ge ₂	4,37	10,61	202,6	2,428	[59]
	$BaZn_2Ge_2$	4,533(1)	10,583(6)	217,5(1)	2,335	[*]

* Im Rahmen dieser Arbeit bestimmt

Der Grund für eine derartige Veränderung der Gitterparameter ist also ein Abflachen der ZnGe₄-Tetraeder, das sich in einer zunehmenden Verzerrung der Tetraederwinkel ε und η ausdrückt. Während die Zn–Ge-Bindungslängen innerhalb der Tetraeder mit Werten von 2,57 Å (Ca und Yb) bis 2,65 Å (Ba) etwas größer als die Kovalenzradiensumme (2,46 Å) sind und nur mäßig von der *A*-Atomgröße beeinflusst werden, wirkt sich diese naturgemäß deutlich stärker auf die *A*-Ge-Abstände aus. Bei ihnen variieren die beobachteten Bindungslängen zwischen 3,22 Å und 3,46 Å, liegen dabei aber immer im Bereich der entsprechenden Radiensummen (*A*: Atomradius, Ge: Kovalenzradius). Anders verhalten sich die Abstände zwischen Zinkatom und *A*-Element. Sie werden kaum von den unterschiedlich großen *A*-Atomen beeinflusst und liegen mit 3,42 Å (Ca, Yb) – 3,48 Å (Ba) teilweise deutlich über den betreffenden Radiensummen. Diese werden dabei umso mehr übertroffen, je kleiner die *A*-Atomgröße ist.

Durch die beschriebene Veränderung der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Atomgröße der A-Elemente bilden sich bei allen Germaniden entlang [001] kovalente Ge-Ge-Bindungen aus, deren Länge nur wenig vom Atomradius des A-Elementes beeinflusst wird und nur bei BaZn₂Ge₂ mit 2,57 Å etwas über dem doppelten Kovalenzradius von Ge (2,48 Å) liegt. Um diese starken Ge-Ge-Wechselwirkungen aufrecht zu erhalten, muss die Struktur die ohnehin großen Zn-Zn-Atomabstände weiter aufweiten. Diese vergrößern sich von 2,97 Å beim YbZn₂Ge₂ auf 3,21 Å beim BaZn₂Ge₂ und liegen damit weit über denen im Zinkmetall (2,68 Å).

Der Strukturfeinbau der Zinkgermanide entspricht im Wesentlichen dem von $CaZn_2Si_2$. Dabei fällt allerdings auf, dass bei dieser Verbindung der Zn–Si-Abstand mit 2,55 Å merklich über der Kovalenzradiensumme von 2,39 Å liegt. Die aus Pulverdaten ermittelten Gitterkonstanten von $SrZn_2Si_2$ (a = 4,326(1) Å, c = 10,351(3) Å) lassen die Vermutung zu, dass auch die Silicide auf den zunehmenden Raumbedarf größerer *A*-Atome mit einer Aufweitung der Zn–Zn-Abstände reagieren, um die kurzen Si–Si-Bindungen (CaZn₂Si₂: 2,36 Å) beibehalten zu können.

Ein vergleichbares Verhalten wie die hier beschriebenen Zinkverbindungen zeigen auch isotype Kupfergermanide [58,61,62], -silicide [58,59] und -pnictide [63,64,65,66]. Diese Verbindungen, deren gemeinsames Merkmal das *M*-Element Kupfer mit d¹⁰-Elektronenkonfiguration ist, unterscheiden sich deutlich von solchen Verbindungen im Th Cr_2Si_2 -Strukturtyp, deren *M*-Elemente teilweise besetzte d-Niveaus (z. B. Fe, Co, Ni) besitzen [63,66]. Bei letzteren wird der zunehmende Platzbedarf der *A*-Elemente durch eine Vergrößerung der *X*-*X*-Abstände und damit einhergehend durch einen Anstieg der c-Gitterachsen gedeckt, während gleichzeitig die *M*-*M*-Abstände und damit auch die a-Gitterachsen fast unverändert bleiben. Um die elektronischen Gründe für dieses unterschiedliche Verhalten zu ermitteln, wurden LMTO-Bandstrukturrechnungen an mehreren Verbindungen mit verschiedenen Übergangsmetallen durchgeführt (siehe Kapitel 6.4).

6.2 Physikalische Untersuchungen

Magnetische Eigenschaften und Mössbauer Spektroskopie

Bei der Darstellung von AZn_2Ge_2 (A = Lanthanoid) zeigte sich, dass nur die Europium- und Ytterbiumverbindung im Th Cr_2Si_2 -Strukturtyp kristallisien, während sich bei Ansätzen mit dreiwertigen Lanthanoiden die Verbindungen $Ln_4Zn_5Ge_6$ (Ln = Gd, Tm, Lu) ausbildeten (siehe Kapitel 7). Dies führte zu der Annahme, dass nur solche Zinkgermanide im Th Cr_2Si_2 -Strukturtyp kristallisieren, die gemäß $A^{2*}(Zn^{2*})_2(Ge_2)^6$ elektrovalent zusammengesetzt sind. In einem solchen Fall müsste das Seltenerdmetall in Eu Zn_2Ge_2 und Yb Zn_2Ge_2 jeweils zweiwertig sein. Um dies zu überprüfen, wurde Eu Zn_2Ge_2 auf sein magnetisches Verhalten hin untersucht und ergänzend hierzu der Valenzzustand des Europiums mittels Mössbauer-Spektroskopie bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität ist in Abbildung 33 wiedergegeben. Oberhalb von 40 K zeigt EuZn₂Ge₂ paramagnetisches Curie-Weiss-Verhalten mit einer Curie-Temperatur von 10(1) K. Das ermittelte magnetische Moment von 7,85 $\mu_{\rm B}$ /Eu entspricht fast dem Wert des freien Eu²⁺-Ions (7,94 $\mu_{\rm B}$), was auf eine elektrovalente Zusammensetzung der Verbindung hindeutet. Bei kleinem äußeren Magnetfeld (0,1 T) findet bei einer relativ niedrigen Néel-Temperatur von $T_{\rm N} = 10,0(5)$ K ein Übergang zu antiferromagnetischer Ordnung statt (Fenster in Abbildung 33).

Um die experimentellen Ergebnisse der magnetischen Messung noch weiter zu untermauern, wurden von der Europiumverbindung Mössbauerspektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen.



Abbildung 33: Magnetisches Verhalten von EuZn₂Ge₂

Abbildung 34: Mössbauer-Spektrum von EuZn₂Ge₂



Abbildung 34 zeigt das ¹⁵¹Eu Mössbauer-Spektrum von EuZn,Ge, bei unterschiedsich lichen Temperaturen. Dabei ergibt oberhalb der magnetischen Ordnungstemperatur bei 78 K eine Isomerieverschiebung von -11,4(1) mm/s und eine experimentelle Linienbreite von $\Gamma = 2,7(1)$ mm/s. Eine solche Verschiebung ist typisch für Verbindungen mit zweiwertigem Europium. Darüber hinaus weisen alle Spektren aber auch auf einen geringen Anteil (4 %) an Eu(III) hin, der höchstwahrscheinlich auf eine partielle Oxidation der Probe zurückzuführen ist. Dieser tritt bei einer Isomerieverschiebung von +1,1 mm/s auf und wurde bei der Anpassung der Messkurven mitberücksichtigt. Erste Anzeichen für das Auftreten einer magnetischen Ordnung machen sich im Spektrum bereits bei 15 K bemerkbar. Dies äußert sich in einer zunehmenden Aufweitung des Signals. Die anhand der Mössbauerspektroskopie ermittelte Ordnungstemperatur ist somit etwas höher als die aus der Suszeptibilitätsmessung gewonnene; ein Verhalten, das häufiger bei intermetallischen Europiumverbindungen beobachtet wird [67]. Bei einer Temperatur von 10 K tritt bereits teilweise Hyperfeinaufspaltung auf, die bei 4,2 K vollständig abgeschlossen ist. Das beobachtete Magnetfeld der Europiumkerne beträgt bei dieser Temperatur 26,4(4) T.

Die durchgeführten Untersuchungen zeigen eindeutig, dass man bei $EuZn_2Ge_2$ von zweiwertigem Europium und damit von einer elektrovalenten Zusammensetzung der Verbindung gemäß $Eu^{2+}(Zn^{2+})_2(Ge_2)^{6-}$ ausgehen kann.

Leitfähigkeitsmessungen

Stellvertretend für die isotypen Verbindungen der Zusammensetzung $AZn_{2}X_{2}$ (A = Ca, Ba, Eu, Yb; X = Si, Ge) wurden an einem Yb $Zn_{2}Ge_{2}$ Pulverpressling Widerstandsmessungen durchgeführt (Abbildung 35). Die Messergebnisse ergaben einen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur, ein für Metalle typisches Verhalten, das auch bei den anderen Zinkgermaniden und Siliciden zu erwarten ist.



Abbildung 35: elektrischer Widerstand von YbZn, Ge,

6.3 Die Verbindungen GdAlFeSi₂ und GdFe₂Si₂

Untersuchungen der Mischkristallreihe $GdAl_{2x}Mn_{x}Si_{2}$ (x = 0 – 2) zeigten, dass bereits bei einem geringen Mangananteil (0,25 < x < 0,4) ein Übergang vom trigonalen CaAl,Si,-Strukturtyp zur tetragonalen ThCr,Si,-Struktur [11,12] erfolgt. Strukturbestimmungen an GdAlMnSi,- und GdMn,Si,-Einkristallen führten dabei zu der Annahme, dass die mit steigendem Mangangehalt zunehmenden Metall-Metall- und Metall-Si-Wechselwirkungen für den frühen Strukturwechsel verantwortlich sind. Ein ähnliches Verhalten war auch bei einem Ersatz des Aluminiums durch Eisen zu erwarten. Da bisher nur die Gitterkonstanten von GdFe₂Si₂ [62] (ThCr₂Si₂-Typ) bekannt waren, wurden die Verbindungen GdAlFeSi₂ und GdFe₂Si₂ dargestellt und Einkristalle auf dem geeignete Vierkreisdiffraktometer untersucht. Die anschließenden Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind denen der bereits bekannten Manganverbindungen in Tabelle 22 gegenübergestellt. Die ermittelten Abstände und Winkel sind in Tabelle 23 angegeben.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte durch Erhitzen stöchiometrischer Elementgemenge. In einer Vorreaktion wurden diese 20 h lang bei 900 °C erhitzt und nach dem Abkühlen zerrieben. Anschließend wurden die noch inhomogenen Reaktionsprodukte zwei weitere Male bei 1100 °C über 50 h lang getempert. GdAlFeSi₂ und GdFe₂Si₂ fielen als graue, metallisch glänzende Pulver an, die ohne Zersetzung an der Luft gehandhabt werden konnten.

		GdAlMnSi ₂ ^{a)}	GdMn ₂ Si ₂ ^{a)}	GdAlFeSi ₂	GdFe ₂ Si ₂ ^{b)}
Raumgruppe		I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm	I4/mmm
Formeleinheiten/H	ΞZ	Z = 2	Z = 2	Z = 2	Z = 2
Gitterkonstanten	a [Å]	3,977(1)	3,954(1)	3,976(2)	3,937(1)
	c [Å]	10,643(4)	10,489(2)	10,300(8)	9,996(6)
	c/a	2,676	2,653	2,591	2,539
Zellvolumen [Å ³]		168,3(1)	164,0(1)	162,8(2)	154,9(1)
Dichte $\rho_{ro.} [g \cdot cm^{-3}]$		5,826	6,548	6,043	6,969
Messbereich		3°≤2Θ≤80°	3°≤2⊖≤80°	3°≤2Θ≤80°	3°≤2Θ≤80°
Anzahl Messwerte		629	617	609	1948
Zellvolumen [Å ³] Dichte $\rho_{ro.}$ [g · cm ⁻³] Messbereich Anzahl Messwerte symmetrieunabhängig mit I $\geq 2\sigma(I)$ R _{merge} R.		186	182	180	175
mit $I \ge 2\sigma(I)$		179	169	173	163
$\mathbf{R}_{\mathrm{merge}}$		0,061	0,041	0,060	0,126
R ₁		0,035	0,019	0,023	0,021
wR ₂		0,084	0,042	0,047	0,047

Tabelle 22: Strukturdaten von $GdAlMSi_2$ und GdM_2Si_2 (M = Mn, Fe)

Lageparameter und Temperaturfaktoren $[pm^2]$: $(U_{11} = U_{22}; U_{13} = U_{23} = U_{12} = 0)$ besetzte Punktlagen :2a (0,0,0), 4d (0,1/2,1/4), 4e (0,0,z)

auf 2a	U ₁₁	66(4)	42(2)	47(2)	38(1)
	$U_{_{33}}$	66(4)	36(2)	92(2)	68(2)
auf 4d	\mathbf{U}_{11}	57(6)	49(3)	74(4)	47(2)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	32(8)	33(4)	52(5)	61(5)
auf 4e	Z	0,3871(4)	0,3832(2)	0,3819(3)	0,3747(2)
	U_{11}	112(9)	56(4)	144(6)	42(4)
	U ₃₃	67(12)	36(6)	135(9)	84(8)
	auf 2a auf 4d auf 4e	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	auf 2a U_{11} 66(4) U_{33} 66(4)auf 4d U_{11} 57(6) U_{33} 32(8)auf 4ez0,3871(4) U_{11} 112(9) U_{33} 67(12)	auf 2a U_{11} 66(4)42(2) U_{33} 66(4)36(2)auf 4d U_{11} 57(6)49(3) U_{33} 32(8)33(4)auf 4ez0,3871(4)0,3832(2) U_{11} 112(9)56(4) U_{33} 67(12)36(6)	$ \begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

* bei GdAlMnSi₂ und GdAlFeSi₂: M = Al und Mn/Fe statistisch verteilt bei GdMn₂Si₂ und GdFe₂Si₂: M = Mn bzw. Fe

a) Daten aus [11]

b) Gitterkonstanten nach [62] : a = 3,940 Å; c = 9,974 Å

$GaAI/MSI_2$ und GdM_2SI_2 (M = Mn, Fe)									
			GdAlMnSi ₂	GdMn ₂ Si ₂	GdAlFeSi ₂	GdFe ₂ Si ₂			
Abstände :									
Gd -	8 Si		3,058(1)	3,052(1)	3,063(2)	3,053(1)			
-	8 M		3,322(1)	3,284(1)	3,253(2)	3,181(1)			
М -	4 Si		2,466(2)	2,421(1)	2,408(2)	2,330(1)			
-	4 M		2,812(1)	2,796(1)	2,812(1)	2,784(1)			
Si -	1 Si		2,404(7)	2,450(4)	2,433(6)	2,504(5)			
Winkel :									
Tetraederv	vinkel	3	107,47(13)	109,49(11)	111,31(11)	115,30(10)			
Tetraederwinkel η		110,48(6)	109,46(4)	108,56(6)	106,64(5)				

 Tabelle 23: Atomabstände [Å] und Winkel [°] von

 OddAUMO: und OddAO: (M. Mr. Ex)

Ausgehend von $GdAl_2Si_2$ findet der Strukturwechsel vom $CaAl_2Si_2$ - zum $ThCr_2Si_2$ -Typ auch bei einem Austausch des Aluminiums durch Eisen statt. Wie ihre Mangananalogen kristallisieren auch $GdAlFeSi_2$ und $GdFe_2Si_2$ in der $ThCr_2Si_2$ -Struktur, weisen dabei jedoch signifikant kürzere c-Gitterachsen auf. Der Grund für dieses Verhalten, das im übrigen auch bei anderen Lanthanoidverbindungen der Zusammensetzung AM_2Si_2 (A: Lanthanoid; M: Mn, Fe) gefunden wird [62], liegt in einem deutlichen Abflachen der Tetraederschichten bei den Eisensiliciden, wodurch es zu einer starken Verzerrung der Tetraederwinkel ε und η kommt. Dies hat auch Auswirkungen auf die M-Si-Bindungslängen innerhalb der Tetraeder. Sie verkürzen sich beim Übergang vom Mangan zum Eisen und entsprechen beim GdFe_2Si_2 mit 2,33 Å praktisch der Kovalenzradiensumme von Si und Fe (2,34 Å), während der Abstand bei GdMn_2Si_2 mit 2,42 Å etwas oberhalb der Radiensumme von 2,35 Å liegt. Durch den Austausch des Aluminiums durch Eisen nimmt der Metall-Nichtmetallabstand kontinuierlich ab. Dieser beträgt bei

GdAl₂Si₂ [9] im Mittel 2,51 Å und sinkt über 2,41 Å bei GdAlFeSi₂ auf 2,33 Å bei GdFe₂Si₂ ab. Ähnlich verhält sich auch der *M*–*M*-Abstand. Er mißt bei GdAl₂Si₂ 3,08 Å und verkürzt sich dann über 2,81 Å (GdAlFeSi₂) auf 2,78 Å bei GdFe₂Si₂. Damit liegen die beiden letzteren Verbindungen bereits in einem Bereich, in dem Fe–Fe-Wechselwirkungen zu erwarten sind.

Die Substitution des Mangans durch Eisen wirkt sich kaum auf die Gd–Si-Abstände aus. Sie sind im Mittel etwa 3 % größer als die entsprechende Summe aus Atom- (Gd) und Kovalenzradius (Si). Dagegen werden die Gd–*M*-Bindungslängen deutlich von den unterschiedlichen Übergangselementen beeinflusst. Sie sind bei den Eisenverbindungen zwar signifikant kürzer, was sich bei fast gleich langen a-Achsen in den kürzeren c-Gitterkonstanten niederschlägt, übersteigen aber mit 3,18 Å (GdFe₂Si₂) bzw. 3,28 Å (GdMn₂Si₂) in jedem Fall die betreffenden Radiensummen von 2,97 Å (Fe) bzw. 2,98 Å (Mn).

Der Si-Si-Abstand zwischen zwei längs [001] benachbarten Tetraederschichten ist bei GdAlMnSi₂ mit 2,40 Å recht kurz (Kovalenzradiensumme: 2,35 Å) und steigt bei GdMn₂Si₂ auf 2,45 Å an. Die Aufweitung des Abstandes wird bei gleichzeitig sinkender c-Gitterkonstante durch einen merklichen Rückgang der Tetraederverzerrung ermöglicht. Eine Aufweitung der Si-Si-Bindung lässt sich auch beim Übergang von GdAlFeSi₂ (2,43 Å) nach GeFe₂Si₂ (2,50 Å) beobachten. Diese fällt mit 2,9 % etwas größer aus als bei den Mangananalogen (1,9 %), wird dabei aber nicht von einer kleiner, sondern von einer größer werdenden Tetraederverzerrung begleitet. Dies läßt sich auch an den Gitterkonstanten ablesen. So nehmen beim Übergang von GdAl*M*Si₂ nach Gd M_2 Si₂ in beiden Fällen die Achslängen zwar ab, der Rückgang ist bei den Eisenverbindungen jedoch doppelt so stark wie bei denen mit Mangan als *M*-Element.

6.4 Bandstrukturuntersuchungen

Erste Bandstrukturuntersuchungen an Verbindungen mit ThCr,Si,-Struktur wurden von HOFFMANN und ZHENG auf der Basis von Extended Hückel Rechnungen durchgeführt [68]. Die Autoren untersuchten dabei anhand eines $(Mn_{2}P_{2})^{2}$ Fragments, wie sich die Substitution des *M*-Elementes auf den P-P-Bindungsabstand auswirkt. Dabei kamen sie zu dem Ergebnis, dass mit zunehmender Besetzung der d-Orbitale die Fermi-Energie absinkt, wodurch das antibindende P–P σ^* -Band zunehmend entleert wird. Als Folge hiervon nimmt der Einfluss des bindenden P-P σ -Bandes zu und die Bindung verkürzt sich. Neuere LMTO-Bandstrukturrechnungen, die von JOHRENDT ET AL. [69] ebenfalls an Phosphorverbindungen durchgeführt wurden, zeigten dagegen, dass die große Varianz der P-P-Bindungslängen durch ein komplexes Zusammenwirken unterschiedlicher Orbitale beeinflusst wird. Dabei mischen bindende ppo-Anteile der Phosphoratome mit vom M-Metall zentrierten antibindenden M-P-Zuständen und werden dadurch in die Nähe der Fermi-Energie angehoben. Eine steigende Besetzung der d-Orbitale muss demnach die bindenden P-P-Wechselwirkungen verstärken, während gleichzeitig die M-P-Bindung geschwächt wird.

Im Gegensatz zu den Phosphiden, bei denen die P–P-Abstände extrem unterschiedlich sind (z. B. $CaCu_2P_2$: 2,25 Å, $CaFe_2P_2$: 2,71 Å oder $SrCu_2P_2$: 2,30 Å, $SrFe_2P_2$: 3,43 Å [63]), hat das *M*-Element bei den entsprechenden Germaniden einen deutlich geringeren Einfluss auf die Länge der Ge–Ge-Bindung (2,45 Å – 2,65 Å; siehe Tabelle 24). Bei diesen Verbindungen zeigt jedoch die c-Gitterachse in Abhängigkeit von der d-Elektronenzahl des *M*-Elementes einen unerwarteten Gang. Sie nimmt vom Mangan zum Nickel um 0,9 Å ab, steigt dann zum Zink hin aber um fast den gleichen Betrag wieder an. Begleitet wird die Stauchung der c-Achse von einer Verzerrung der Tetraederwinkel. Während die Tetraeder bei der Zink- und Manganverbindung nahezu unverzerrt sind, flachen sie zum Nickel hin deutlich ab.

Um die Ursache für dieses Verhalten zu untersuchen, wurden LMTO-Bandstrukturrechnungen an mehreren Ca-Germaniden vorgenommen. Die dabei verwendeten ASA-Radien sind in Tabelle 25 angegeben. Der Bloch-Vektor der berechneten Bänder verläuft entlang einer Linie Z(0,0, π /c), Γ (0,0,0), X(π /a, π /a,0), z(2 π /a,0,0) und Γ (0,0,0). Die Punkte Z und z sind dabei äquivalent, wobei z an dem oberen bzw. unteren Ende der benachbarten Brillouin-Zone liegt. Die verwendete Energieskala ist auf die Fermi-Energie (EF) normiert.

Verbindung	a [Å]	c [Å]	$\mathbf{d}_{(M-M)}$	$d_{\scriptscriptstyle (Ge-Ge)}$	$\mathbf{d}_{(M-\mathrm{Ge})}$	٤*	η*	
								_
$CaZn_2Ge_2$	4,21	10,85	2,98	2,47	2,57	109,94	109,24	[58]
$CaCu_2Ge_2$	4,139	10,232	2,93	2,48	2,45	114,94	106,81	[58]
CaNi ₂ Ge ₂	4,08	9,98	2,88	2,61	2,36	119,59	104,66	[59]
CaCo ₂ Ge ₂	4,00	10,33	2,83	2,65	2,35	115,99	106,31	[59]
$CaMn_2Ge_2$	4,17	10,88	2,95	2,60	2,50	111,97	108,24	[59]

Tabelle 24: Gitterparameter,	Atomabstände [Å]	und Tetra	ederwinkel [°]
bekannter Germanide der Z	Zusammensetzung	CaM ₂ Ge ₂ (<i>M</i> = Zn – Mn)

* Definition der Tetraederwinkel siehe Abbildung 32

Tabelle 25: Verwendete ASA-Radien der	Verbindungen CaM_2Ge_2 ($M = Zr$	ו-Mn)
---------------------------------------	-------------------------------------	-------

Verbindung	Ca [Å]	M[Å]	Ge [Å]
$CaZn_2Ge_2$	2,224	1,493	1,384
$CaCu_2Ge_2$	2,182	1,369	1,393
CaNi ₂ Ge ₂	2,190	1,285	1,364
CaNi ₂ Ge ₂ "unverzerrt"	2,163	1,385	1,470
$CaCo_2Ge_2$	2,171	1,302	1,365
$CaMn_2Ge_2$	2,210	1,422	1,445



Abbildung 36: Bandstrukturen von CaNi₂Ge₂ (verzerrt und unverzerrt)

Um die Ursache für die starke Verzerrung der Tetraeder in $CaNi_2Ge_2$ zu untersuchen, wurde die Bandstruktur der realen Verbindung der einer fiktiven mit unverzerrten Tetraedern gegenübergestellt. Die Berechnung des "unverzerrten" $CaNi_2Ge_2$ erfolgte unter Beibehaltung des Ge–Ge-Abstandes und der a-Achsenlänge. Die c-Achse wurde auf 10,95 Å gestreckt.

Beide Bandstrukturen zeigen erwartungsgemäß einen ähnlichen Verlauf ihrer Bänder (Abbildung 36). Der Bereich unterhalb der Fermi-Energie (-3 eV bis 0 eV) wird überwiegend von Ni-d-Bändern dominiert, die mit p-Orbitalen des Germaniums mischen. Unterhalb dieser Zone befinden sich nur wenige Bänder, die größtenteils aus Ge-p-Zuständen bestehen. Im Bereich der Fermi-Energie weisen die Bandstrukturen allerdings einige Unterschiede auf, die im folgenden näher diskutiert werden:

Gegenüber der "unverzerrten" Struktur wird in CaNi₂Ge₂ ein Band am Punkt Z bzw. z (in Abbildung 36 mit (1) und (1a) gekennzeichnet) über die Fermi-Kante angehoben und damit teilweise entleert. In Abbildung 37 ist die partielle Elektronendichte dieses Bandes am Punkt Z abgebildet. Der dargestellte Schnitt durch die ac-Ebene zeigt, dass es dort überwiegend aus bindenden Ge–Ge- und antibindenden Ni–Ge-Zuständen besteht, die durch die Anhebung nun nicht mehr besetzt werden. Die Verzerrung stärkt so die Ni–Ge-Bindung auf Kosten der ohnehin schwächeren Ge–Ge-Wechselwirkungen. Darüber hinaus wird beim realen CaNi₂Ge₂ im Bereich des Punktes X ein weiteres Band stärker unter die Fermi-Kante abgesenkt als bei der fiktiven Struktur (in der Abbildung 36 grau hervorgehoben). Dieses besteht aus bindenden Ni–Ge-Zuständen und ist nun etwas stärker besetzt. Hierdurch erfährt die Ni–Ge-Bindung eine weitere – allerdings geringe – Stabilisierung. An seinem Minimum mischt dieses Band mit antibindenden Metall–Metall-Zuständen (in beiden Bandstrukturen schwarz hervorgehoben), die in beiden Fällen bereits vollständig besetzt sind.

Insgesamt führt die Verzerrung der Tetraeder in CaNi₂Ge₂ zu einer Stabilisierung der Ni–Ge-Bindungen bei gleichzeitiger Schwächung der Ge–Ge-Wechselwirkungen. Dies läßt sich auch so verstehen, dass die tetraedrische Koordination für Nickel mit d⁸-Elektronenkonfiguration energetisch ungünstiger als eine planar quadratische Umgebung ist. Je mehr die Tetraeder – ohne die Struktur dabei aufzugeben – verzerrt werden können, umso günstiger wirkt sich dies auf die Metall-Nichtmetall-Bindung aus.

Abbildung 37: Partielle Elektronendichte von $CaNi_2Ge_2$ am Z-Punkt Werte (ρ) von 0 – 0,02 in Schrittweiten von 0,002



Die Bandstruktur von CaCo₂Ge₂ ist der der Nickelverbindung recht ähnlich. Dabei liegt die Fermi-Energie aufgrund der geringeren d-Elektronenzahl des Cobalts etwas tiefer. Dies führt dazu, dass das entlang Z–Γ–X verlaufende Band mit überwiegend antibindenden Metall–Metall-Zuständen (in Abbildung 38 schwarz hervorgehoben) die Fermi-Kante schneidet und so teilweise entleert wird. Die damit einhergehende Stabilisierung der Bindung macht sich in den etwas kürzeren Co–Co-Abständen bemerkbar.



Abbildung 38: Bandstruktur von CaCo₂Ge₂

Die Absenkung der Fermi-Energie hat auch Auswirkungen auf die Tetraederverzerrung. Da das entsprechende Band am Z-Punkt des Bloch-Vektors (in Abbildung 38 mit (1) bzw. am Punkt z mit (1a) markiert) nicht mehr so stark angehoben werden muss, um die antibindenden Metall-Nichtmetall-Zustände teilweise zu entleeren, reicht eine geringere Verzerrung der Tetraeder als beim Nickel aus. Die Stärkung der Co–Ge-Bindung erfolgt dabei – analog zum Nickel –

auf Kosten der schwächeren Ge–Ge-Bindung, da die bindenden Ge- p_z –Orbitale im Bereich der Markierung (1) und (1a) nicht mehr besetzt werden.

Die magnetischen Eigenschaften des Mangans in Ca Mn_2Ge_2 [70] machen eine spinpolarisierte Berechnung der Bandstruktur notwendig. Um die Vergleichbarkeit mit den übrigen Verbindungen aufrecht zu erhalten, wurde hierbei eine ferromagnetische Spinanordnung verwendet, da hierdurch die Symmetrie aufrecht erhalten bleibt. Die Rechnung konvergierte bei einem magnetischen Moment von 2,05 μ_B /Mn, das etwas unterhalb des ermittelten Wertes von 2,7 μ_B /Mn liegt.



Abbildung 39: Bandstruktur von CaMn, Ge, (Majoritätsspinrichtung)

Die Bandstruktur der Majoritätsspinrichtung (Abbildung 39) zeigt, dass das antibindende Metall-Metall-Band noch teilweise besetzt wird, während es im Minoritätsfall vollständig unbesetzt ist. Hierdurch wird die Metall-Metall-Bindung nicht mehr so stark wie beim Cobalt geschwächt; die antibindenden Zustände bewirken jedoch immer noch eine signifikante Aufweitung der Mn-Mn-Bindung, die ca. 8 % länger als im Metall ist (zum Vergleich: Co–Co-Bindung in CaCo₂Ge₂ 13 % länger). Die Verzerrung der MnGe₄-Tetraeder ist nur noch gering, da bei der Majoritätsspinrichtung das bereits beim Nickel und Cobalt diskutierte Band (in Abbildung 39 mit (1) bzw. am Punkt z mit (1a) gekennzeichnet) nur noch geringfügig angehoben werden muss, um teilweise entleert zu werden. Beim Minoritätsfall ist dieses vollständig unbesetzt, so dass hier eine Anhebung des Bandes und die damit verbundene Verzerrung nicht mehr erforderlich ist. Hiermit lässt sich auch die geringere Tetraederverzerrung bei der Mangan- im Vergleich zur Cobalt-Verbindung erklären.

Die Bandstruktur von CaCu₂Ge₂ (Abbildung 40) unterscheidet sich deutlich von der des Nickels. Dies liegt zum einen daran, dass die Fermi-Energie aufgrund der zusätzlichen d-Elektronen ansteigt, zum anderen sind die d-Niveaus des Kupfers vollständig besetzt, wodurch sie energetisch in den Bereich von ca. -5 eV bis -1 eV absinken. Die Bänder an der Fermi-Kante werden überwiegend von Ge-p-Zuständen dominiert. Das bereits bei der Nickelverbindung diskutierte Band am Z-Punkt des Bloch-Vektors (in Abbildung 40 mit (1) markiert) wird beim Kupfer durch die Verzerrung der Tetraeder nur noch geringfügig über die Fermi-Kante angehoben und ist dadurch deutlich stärker besetzt als beim Nickel. Sein Einfluss auf die Cu-Ge-Bindung ist allerdings geringer, da die Cu-3d-Orbitale aufgrund der d¹⁰-Konfiguration und der damit verbundenen Absenkung weniger mit diesem Band mischen. Die durch die höhere Besetzung dieses Bandes bedingte Stärkung der Ge-p_z-Wechselwirkungen zeigt sich deutlich in dem Ge-Ge-Abstand, der mit 2,48 Å signifikant kürzer als bei der Co- und Ni-Verbindung ist. Die im Wesentlichen von s- und p-Zuständen getragene Cu-Ge-Bindung liegt mit einem Abstand von 2,45 Å nur wenig über der Kovalenzradiensumme von 2,42 Å.



Die Zinkverbindung besitzt unverzerrte Tetraeder. Die Zn-d-Orbitale liegen in einem schmalen Energiebereich um -8 eV und wechselwirken praktisch nicht mehr mit andern Bändern. Eine energetische Anhebung des betreffenden Bandes am Punkt Z, wie sie beim Ni und auch noch beim Cu beobachtet wird, macht bei dieser Verbindung keinen Sinn mehr, da hierzu die Tetraeder so stark verzerrt werden müssten, dass die Struktur destabilisiert würde.

Abbildung 40: Bandstruktur von CaCu, Ge,

7. Die Verbindungen $Ln_4 Zn_5 Ge_6 (Ln = Gd, Tm, Lu)$

7.1 Darstellung und Strukturbeschreibung

Versuche, auch AZn₂Ge₂-Verbindungen mit einem Lanthanoid als A-Element darzustellen, führten zu Pulvern, deren Beugungsmuster nicht denen des erwarteten ThCr₂Si₂-Typs entsprachen. Ein aus dem Gadoliniumpräparat ausgelesener und auf dem Vierkreisdiffraktometer untersuchter Kristall ergab eine orthorhombisch C-zentrierte Elementarzelle, deren Struktur sich in der Raumgruppe Cmc2₁ beschreiben lässt. Nach dem Ergebnis der Strukturverfeinerung besitzt die Verbindung die Zusammensetzung Gd₄Zn₅Ge₆ und kristallisiert mit 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Neben der Gadoliniumverbindung konnten die isotypen Verbindungen $Tm_4Zn_5Ge_6$ und $Lu_4Zn_5Ge_6$ dargestellt und ihre Strukturparameter mit Einkristallmethoden bestimmt werden. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 26 zusammengefasst, die resultierenden Atomabstände sind Tabelle 27 zu entnehmen.

Die Darstellung der Präparate erfolgte durch Erhitzen der entsprechenden stöchiometrischen Elementgemenge, wobei die Verbindungen bei einem geringen Zinküberschuss (10 % – 20 %) deutlich besser kristallisieren. In einer Vorreaktion wurden die Gemenge bei 700 °C etwa 20 h lang erhitzt und anschließend die abgekühlten, noch inhomogenen Reaktionsprodukte zerrieben. Nach weiterem zweimaligen Tempern bei 750 °C über 50 h fielen die Reaktionsprodukte als metallisch grau glänzende Pulver an, die ohne Zersetzung an der Luft gehandhabt werden können. Versuche, homogene Pulverpräparate von $Gd_4Zn_5Ge_6$ herzustellen, gelangen nicht. Die Pulveraufnahmen der mehrphasigen Präparate enthielten nur zu einem geringen Anteil Reflexe der Zielverbindung. Dagegen war die Darstellung der anderen beiden isotypen Verbindungen problemlos möglich. Versuche zur Eingrenzung des Phasengebietes wurden nicht durchgeführt.

Tabelle 26: Strukturdaten von <i>Ln</i> ₄Zn₅Ge₅ (<i>Ln</i> = Gd, Tm, Lu)					
	$\mathbf{Gd}_{4}\mathbf{Zn}_{5}\mathbf{Ge}_{6}$	$Tm_4Zn_5Ge_6$	$Lu_4Zn_5Ge_6$		
	$Cmc2_{1}$ (36)	Cmc2 ₁ (36)	$Cmc2_{1}$ (36)		
	$\mathbf{Z} = 4$	Z = 4	Z = 4		
a [Å]	4,249(3)	4,190(1)	4,179(1)		
b [Å]	18,663(17)	18,410(5)	18,368(4)		
c [Å]	15,423(6)	15,105(5)	15,050(3)		
	1223,0(15)	1165,2(6)	1155,2(4)		
	7,557	8,198	8,407		
	$3^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$	$3^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$		
	3882	2863	2980		
5	2148	1475	1451		
	1467	720	1015		
	0,080	0,117	0,118		
	0,048	0,040	0,061		
	0,098	0,065	0,154		
	Strukturo a [Å] b [Å] c [Å]	Strukturdaten von $Ln_4Zn_5Ge_6$ Gd_4Zn_5Ge_6 Cmc2 ₁ (36) Z = 4 a [Å] 4,249(3) b [Å] 18,663(17) c [Å] 15,423(6) 1223,0(15) 7,557 3° ≤ 20 ≤ 80° 3882 2148 1467 0,080 0,048 0,098 0,098	Strukturdaten von $Ln_4Zn_5Ge_6$ ($Ln = Gd, Tn_4Zn_5Ge_6$ $Gd_4Zn_5Ge_6$ $Tm_4Zn_5Ge_6$ $Cmc2_1$ (36) $Z = 4$ $Z = 4$ $Z = 4$ a [Å] $4,249(3)$ $4,190(1)$ b [Å] $18,663(17)$ $18,410(5)$ c [Å] $15,423(6)$ $15,105(5)$ $1223,0(15)$ $1165,2(6)$ $7,557$ $8,198$ $3^\circ \le 2\theta \le 80^\circ$ $3^\circ \le 2\theta \le 70^\circ$ 3882 2863 2148 1475 1467 720 $0,080$ $0,117$ $0,048$ $0,040$ $0,098$ $0,065$		

Lageparameter u	und Temperaturfal	ktoren [pm²]:		
besetzte Punktla	ge : 4a (0,y,z	($U_{13} = U_{12}$)	$(\mathbf{U}_{13} = \mathbf{U}_{12} = 0)$	
4 <i>Ln</i> 1	у	0,9812(1)	0,9827(1)	0,9836(1)
	Z	0,0000	0,0000	0,0000
	$\mathbf{U}_{_{11}}$	85(6)	89(11)	66(11)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	22(4)	109(9)	82(10)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	50(5)	70(9)	95(9)

10(4)

15(7)

7(7)

 $U_{\scriptscriptstyle 23}$

		$\mathbf{Gd}_{4}\mathbf{Zn}_{5}\mathbf{Ge}_{6}$	Tm ₄ Zn ₅ Ge ₆	$Lu_4Zn_5Ge_6$
4 Ln2	v	0,1759(1)	0.1749(1)	0.1745(1)
	Z	0.9454(1)	0.9445(2)	0.9437(2)
	U.,	78(6)	81(12)	45(11)
	U.,	12(4)	78(8)	53(9)
	U	53(5)	62(7)	86(8)
	U_{23}	-3(4)	0(7)	4(7)
4 <i>Ln</i> 3	у	0,8319(1)	0,8330(1)	0,8335(1)
	Z	0,8037(1)	0,8039(2)	0,8034(2)
	\mathbf{U}_{11}	78(6)	102(12)	73(12)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	9(4)	79(9)	40(9)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	64(5)	84(8)	92(8)
	$U_{_{23}}$	-1(4)	-4(7)	-4(7)
Ln4	У	0,0324(1)	0,0323(1)	0,0321(1)
	Ζ	0,7626(1)	0,7636(1)	0,7638(2)
	\mathbf{U}_{11}	58(5)	79(10)	57(10)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	28(4)	96(8)	66(9)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	42(5)	68(8)	80(9)
	$U_{_{23}}$	14(4)	27(8)	4(8)
Zn1	У	0,6555(2)	0,6549(3)	0,6557(4)
	Z	0,7727(3)	0,7728(5)	0,7714(6)
	U ₁₁	76(15)	60(30)	40(30)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	33(11)	140(20)	90(30)
	$U_{_{33}}$	110(15)	80(20)	190(30)
	U_{23}	-6(11)	-20(20)	0(30)

		$\mathbf{Gd}_{4}\mathbf{Zn}_{5}\mathbf{Ge}_{6}$	Tm ₄ Zn ₅ Ge ₆	Lu4Zn5Ge
4 Zn2	у	0,6998(2)	0,6992(2)	0,6994(3)
	Z	0,1251(3)	0,1238(5)	0,1234(6)
	\mathbf{U}_{11}	195(12)	210(20)	200(30)
	U_{22}	36(11)	173(19)	70(20)
	U ₃₃	95(12)	63(17)	110(20)
	$U_{_{23}}$	-17(14)	0(3)	30(30)
4 Zn3	У	0,3501(2)	0,3488(3)	0,3490(4)
	Z	0,9811(3)	0,9819(5)	0,9810(5)
	U ₁₁	105(18)	140(40)	100(40)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	47(12)	80(20)	80(30)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	126(17)	250(30)	120(30)
	$U_{_{23}}$	6(11)	30(20)	30(20)
4 Zn4	У	0,8480(2)	0,8477(2)	0,8479(3)
	Ζ	0,1273(3)	0,1272(5)	0,1263(6)
	\mathbf{U}_{11}	185(11)	200(20)	120(20)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	42(11)	98(19)	90(20)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	59(10)	112(16)	70(20)
	$U_{_{23}}$	-4(13)	10(30)	0(30)
4 Zn5	У	0,5654(2)	0,5654(2)	0,5649(4)
	Z	0,1834(2)	0,1841(3)	0,1842(5)
	U ₁₁	128(14)	160(30)	80(30)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	57(13)	90(20)	100(30)
	U ₃₃	139(15)	160(20)	140(30)
	\mathbf{U}_{ss}	65(12)	34(19)	30(20)

		$\mathbf{Gd}_{4}\mathbf{Zn}_{5}\mathbf{Ge}_{6}$	Tm ₄ Zn ₅ Ge ₆	Lu ₄ Zn ₅ Ge ₆
4 Ge1	V	0 2270(2)	0 2291(2)	0.2300(3)
1001	y	0,2210(2)	0,2201(2) 0.7661(4)	0,2300(3)
	L	65(13)	90(30)	80(30)
		<i>4</i> 2(10)	140(20)	100(20)
		42(10) 60(12)	140(20) 70(20)	50(20)
		10(11)	70(20) 20(20)	30(20)
	U_{23}	-10(11)	20(20)	10(20)
4 Ge2	у	0,5684(2)	0,5690(3)	0,5687(3)
	Z	0,9053(3)	0,9072(4)	0,9075(5)
	\mathbf{U}_{11}	79(14)	80(30)	50(30)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	5(10)	71(19)	10(20)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	71(12)	80(20)	100(20)
	$U_{_{23}}$	11(9)	0(17)	-11(18)
4 Ge3	у	0,7783(2)	0,7763(3)	0,7754(3)
	Z	0,9872(2)	0,9843(4)	0,9837(4)
	\mathbf{U}_{11}	87(14)	70(30)	40(30)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	18(10)	100(20)	40(20)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	55(12)	70(20)	90(20)
	$U_{_{23}}$	5(9)	-13(17)	3(18)
4 Ge4	у	0,4408(2)	0,4405(3)	0,4402(3)
	Z	0,8543(2)	0,8543(4)	0,8542(5)
	$\mathbf{U}_{_{11}}$	81(14)	110(30)	60(30)
	U_{22}	1(10)	110(20)	30(20)
	U_{aa}	64(12)	80(20)	120(20)
	 U	-2(9)	5(18)	-16(19)

		Gd ₄ Zn ₅ Ge ₆	Tm ₄ Zn ₅ Ge ₆	Lu4Zn5Ge6
		0.4004.(4)		
4 Ge5	У	0,4321(1)	0,4334(2)	0,4339(3)
	Z	0,1297(3)	0,1298(5)	0,1285(6)
	\mathbf{U}_{11}	78(9)	84(17)	45(19)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	49(10)	93(17)	70(20)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	42(9)	75(15)	107(18)
	$U_{_{23}}$	-5(11)	0(20)	10(20)
4 Ge6	у	0,1123(1)	0,1129(2)	0,1125(3)
	Z	0,1186(2)	0,1178(3)	0,1172(4)
	\mathbf{U}_{11}	81(9)	92(17)	100(20)
	$\mathbf{U}_{_{22}}$	58(10)	116(17)	110(20)
	$\mathbf{U}_{_{33}}$	40(13)	20(20)	70(30)
	$\mathbf{U}_{_{23}}$	3(10)	1(17)	30(20)

		Gd ₄ Zn ₅ Ge ₆	$Tm_4Zn_5Ge_6$	Lu ₄ Zn ₅ Ge ₆	
					_
Ln1	- 1 <i>Ln</i> 2	3,730(4)	3,637(3)	3,608(3)	
	- 1 <i>Ln</i> 3	4,114(3)	4,046(3)	4,045(3)	
	- 1 Ln4	3,785(2)	3,685(2)	3,665(3)	
	- 1 <i>Ln</i> 4	4,057(2)	3,992(2)	3,980(3)	
	- 2 Zn3	3,253(3)	3,246(4)	3,249(6)	
	- 1 Zn4	3,166(4)	3,141(6)	3,134(7)	
	- 2 Ge2	3,049(3)	2,979(4)	2,958(5)	
	- 2 Ge4	3,183(3)	3,136(6)	3,133(5)	
	- 2 Ge5	3,058(3)	3,009(5)	2,990(6)	
	- 1 Ge6	3,055(4)	2,985(4)	2,952(6)	

		$\mathbf{Gd}_{4}\mathbf{Zn}_{5}\mathbf{Ge}_{6}$	$Tm_4Zn_5Ge_6$	Lu4Zn5Ge6
Ln2	- 1 Ln4	3,889(3)	3,788(3)	3,765(3)
	- 2 Zn1	3,428(4)	3,354(5)	3,348(7)
	- 2 Zn2	3,520(4)	3,453(6)	3,449(7)
	- 1 Zn3	3,297(5)	3,251(6)	3,255(8)
	- 1 Ge1	2,944(4)	2,873(7)	2,845(7)
	- 2 Ge2	2,987(3)	2,917(4)	2,905(4)
	- 2 Ge3	2,930(3)	2,870(4)	2,857(4)
	- 1 Ge6	2,923(4)	2,856(6)	2,849(7)
Ln3	- 1 <i>Ln</i> 4	3,796(4)	3,720(3)	3,696(3)
	- 1 Zn1	3.326(4)	3.312(5)	3.300(7)
	- 2 Zn2	3.529(4)	3.485(6)	3.474(7)
	- 2 Zn3	3.480(4)	3.420(6)	3.405(6)
	- 2 Zn5	3,410(3)	3,342(4)	3,326(6)
	- 2 Ge1	2,950(3)	2,894(4)	2,876(4)
	- 1 Ge3	3,001(4)	2,918(6)	2,916(7)
	- 2 Ge4	3,042(3)	2,981(4)	2,965(5)
	- 1 Ge6	3,040(4)	2,984(6)	2,973(7)
Ln4	- 2 Zn1	3,133(3)	3,082(4)	3,088(5)
	- 1 Zn4	3,056(4)	3,020(6)	3,024(7)
	- 2 Zn5	3,056(3)	3,011(3)	2,995(5)
	- 2 Ge2	3,132(3)	3,090(4)	3,082(5)
	- 2 Ge4	3,072(3)	3,020(4)	3,011(5)
	- 2 Ge5	3,025(3)	2,979(5)	2,984(6)

		Gd ₄ Zn ₅ Ge ₆	Tm ₄ Zn ₅ Ge ₆	Lu ₄ Zn ₅ Ge ₆
Zn1	- 2 Ge1	2,512(3)	2,503(4)	2,497(5)
	- 1 Ge2	2,612(5)	2,574(8)	2,598(10)
	- 1 Ge5	2,746(5)	2,704(8)	2,708(10)
Zn2	- 1 Ge1	2,551(6)	2,523(9)	2,523(10)
	- 1 Ge3	2,583(5)	2,539(8)	2,524(9)
	- 2 Ge6	2,682(3)	2,631(3)	2,632(5)
	- 1 Zn4	2,766(5)	2,735(5)	2,727(8)
	- 1 Zn5	2,664(5)	2,626(6)	2,635(9)
Zn3	- 2 Ge3	2,513(3)	2,485(4)	2,489(5)
	- 1 Ge4	2,587(5)	2,562(8)	2,539(10)
	- 1 Ge5	2,756(5)	2,724(8)	2,712(10)
Zn4	- 1 Ge1	2,542(6)	2,529(9)	2,560(10)
	- 1 Ge3	2,521(5)	2,528(9)	2,525(10)
	- 2 Ge5	2,642(3)	2,623(3)	2,620(5)
Zn5	- 1 Ge4	2,638(5)	2,573(6)	2,560(8)
	- 1 Ge5	2,623(5)	2,564(6)	2,548(9)
	- 2 Ge6	2,505(3)	2,481(3)	2,479(5)
Ge2	- 1 Ge4	2,507(4)	2,496(5)	2,494(7)


Abbildung 41: Kristallstruktur von $Ln_4Zn_5Ge_6$ (Ln = Gd, Tm, Lu)



Abbildung 42: Verknüpfung der ZnGe₄-Tetraeder in *Ln*₄Zn₅Ge₆

Die Tetraeder um Zn5 sind dunkel hervorgehoben

Die Kristallstruktur der drei Verbindungen (Abbildung 41) wird im Folgenden exemplarisch anhand der Gadoliniumverbindung beschrieben; die anderen beiden Verbindungen verhalten sich hierzu analog.

In Gd₄Zn₅Ge₆ sind alle Zinkatome verzerrt tetraedrisch von Germanium umgeben (Abbildung 42). Die entsprechenden Bindungslängen variieren mit 2,51 Å – 2,76 Å recht stark, wobei die mittlere Länge mit 2,59 Å aber nicht so sehr über der Summe der Kovalenzradien von Zink und Germanium (2,46 Å [39]) liegt. Die einzelnen Tetraeder sind ähnlich stark verzerrt, ihre Winkel bewegen sich in einem Bereich von 105° – 116°.

Die Ge-Tetraeder um die Zinkatome 1, 3 und 4 sind untereinander über gemeinsame Ecken und miteinander über gemeinsame Kanten so verknüpft, dass sie einen von Ge2- und Ge4-Atomen seitlich begrenzten Strang bilden, der entlang [100] verläuft. Die mittleren Tetraeder dieses Stranges um das Zn4-Zentralatom sind darüber hinaus über gemeinsame Kanten mit den Tetraedern des Zn2-Atoms verbunden. Durch die beschriebenen Verknüpfungen entsteht ein aus Tetraedern zusammengesetztes Strukturmotiv in Form eines Dreikantstabes, der entlang der a-Achse angeordnet ist. Benachbarte Stäbe orientieren sich entlang [010] gleichartig, während sie längs [001] jeweils um 180° gegeneinander verdreht sind. Die Verknüpfung der Strukturmotive untereinander erfolgt über Ge-Tetraeder der Zn5-Atome, die den Kontakt zwischen jeweils drei Stäben herstellen (dunkle Tetraeder in Abbildung 42). Dies geschieht zum einen über eine gemeinsame Dreikantkante (Ge6), zum anderen über zwei Ecken, von denen eine seitlich (Ge4) und die andere mittig mit der Basisfläche (Ge5) eines jeweils anderen Stabes verbunden ist. Das die Stäbe verknüpfende Tetraeder ist dabei so verkippt, dass seine von Ge4 gebildete Ecke einem Ge2-Atom (Zentralatom Zn1) recht nahe kommt. Es entsteht eine Ge,-Hantel, deren Ge-Ge-Abstand mit 2,51 Å nur wenig über dem doppelten Kovalenzradius von 2,48 Å liegt. Darüber hinaus verkürzt sich durch die Verkippung der Abstand zwischen den Zn2- und Zn5-Atomen auf 2,66 Å und entspricht damit fast dem im Metall (2,68 Å). Ein vergleichbarer Abstand (2,77 Å) ergibt sich nur noch aufgrund der Kantenverknüpfung ihrer Germaniumtetraeder zwischen den Zn2- und Zn4-Atomen. Weitere homonukleare Kontakte weist die Struktur nicht auf.

Durch die Tetraederverknüpfungen entsteht ein dreidimensionales Zn,Ge-Gerüst mit unterschiedlichen Hohlräumen, in denen sich die Seltenerdmetallatome befinden (Abbildung 41). Das Gd1-Atom sitzt in einem stark aufgeklappten tetragonalen Prisma aus sechs Ge- und zwei Zn-Atomen, über dessen Seitenflächen sich ein Ge- und ein Zn-Atom sowie zwei Gd-Atome befinden. Dabei liegen nur die Gd–Ge-Bindungslängen mit durchschnittlich 3,09 Å im Bereich der Radiensumme aus Atom- (Gd) und Kovalenzradius (Ge) von 3,05 Å [39]. Zu den nächsten Nachbarn kann darüber hinaus mit einem Abstand von 3,73 Å auch das Gd2-Atom gezählt werden. Dieses ist ebenso wie das Gd3-Atom in der ersten Koordinationssphäre von sechs Germaniumatomen umgeben, die jeweils ein verzerrtes Oktaeder aufbauen. Deren Abstände zum Zentralatom sind im Mittel mit 2,95 Å (Gd2) bzw. 3,00 Å (Gd3) recht kurz, was auf stark bindende Wechselwirkungen hinweist. Die Oktaeder sind unter- und miteinander über gemeinsame Kanten verknüpft (Abbildung 43). In etwas weiterer Entfernung zu den beiden Seltenerdatomen befinden sich noch fünf bzw. sieben Zinkatome sowie ein Gd4-Atom. Letzteres wird von vier Zink- und sechs Germaniumatomen pentagonal prismatisch koordiniert, wobei die Gd4-Ge-Abstände mit einem Mittel von 3,08 Å denen im Gd1-Polyeder entsprechen. Entlang [001] benachbarte Prismen, über deren Seitenflächen sich noch vier Gd-Atome und ein Zn-Atom befinden, sind um 180° gegeneinander verdreht und über ein Zn3-Atom miteinander verknüpft (siehe Abbildung 41).

Auffälliges Detail der Kristallstruktur von $Ln_4Zn_5Ge_6$ ist die von den Germaniumatomen 2 und 4 gebildete Hantel, durch die sich die beiden Atome von den anderen Ge-Atomen, die keine homonuklearen Kontakte aufweisen, unterscheiden. Hierdurch ergeben sich formal 22 negative Ladungen, die bei einer ionischen Formelaufspaltung der Form $(Ln^{3+})_4(Zn^{2+})_5(Ge_2)^{6+}(Ge^{4+})_4$ durch Lanthanoid- und Zinkatome ausgeglichen werden. Die hier beschriebenen Verbindungen stehen damit den Zintl-Verbindungen sicherlich näher als intermetallischen Phasen.



Abbildung 43: Koordinationspolyeder um *Ln*2 und *Ln*3

Um die Wechselwirkungen zwischen den Ge2- und Ge4-Atomen weiter zu untersuchen und um die aus den Atomabständen abgeleiteten Bindungsverhältnisse abzusichern, wurden an der Gadoliniumverbindung LMTO-Bandstrukturrechnungen durchgeführt.

7.2 Bandstrukturuntersuchungen

Der Bindungscharakter der Verbindungen wurde anhand von LMTO-Bandstrukturrechnungen an $Gd_4Zn_5Ge_6$ näher untersucht. Die Berechnung der Zustandsdichten und COHP-Diagramme erfolgte hierbei mit 84 k-Punkten in der irreduziblen Einheit der Brillouin-Zone. Aufgrund der halbbesetzten Gd-f-Zustände waren spinpolarisierte Rechnungen notwendig, die erwartungsgemäß ein magnetisches Moment von 6,97 ungepaarten Elektronen pro Gd (4f⁷) ergaben.

Die Zustandsdichte von $Gd_4Zn_5Ge_6$ (Abbildung 44) weist im Bereich der Fermi-Energie (EF) keine Bandlücke auf, demnach sollte die Verbindung ein metallischer Leiter sein (siehe auch Kapitel 7.3). Verantwortlich hierfür sind im Wesentlichen Gd-d- und Ge-p-Bänder, die hier etwa die Hälfte der Zustandsdichte ausmachen. Der starke Anstieg oberhalb der Fermi-Energie (bei 0 eV bis +1 eV) wird durch das Gd-4f-Minoritätsband hervorgerufen, während sich das korrespondierende 4f-Majoritätsband in einem scharfen Peak bei ca. -4,5 eV in der Dichte bemerkbar macht. Die magnetische Aufspaltung der 4f-Bänder liegt damit bei etwa 5 eV. Die Zustandsdichte unterhalb des Fermi-Niveaus (-6 eV bis 0 eV) dominieren besetzte Zink- und Germanium-p-Orbitale des kovalenten Gerüstes (dunkelgraue Fläche), die mit d-Orbitalen des Seltenerdmetalls (Differenz zur Gesamtzustandsdichte) mischen.



Abbildung 44: Zustandsdichte von Gd₄Zn₅Ge₆



Abbildung 45: Elektronenlokalisierungsfunktion von Gd₄Zn₅Ge₆ Werte von 0,6 bis 0,9 in Schrittweiten von 0,03

Zur Untersuchung der Bindungen zwischen den Atomen kann die Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) herangezogen werden. Abbildung 45 zeigt einen Schnitt durch die yz-Ebene (x = 0), wobei die ELF-Werte zwischen 0,6 und 0,9 als Höhenlinien (Schrittweite 0,03) dargestellt sind.

Die ELF zeigt in vielen Fällen Orte mit hoher Lokalisierung zwischen den Zinkund Germaniumatomen (z. B. um Ge6). Diese weisen auf überwiegend kovalente Bindungen zwischen beiden Atomsorten hin, was im Einklang mit den ermittelten Atomabständen steht. Eine etwas geringere Lokalisierung gepaarter Elektronen zeigt der Bereich zwischen den Ge2- und Ge4-Atomen, wobei das dortige Maximum (ELF ≈ 0.75) typisch für eine homonukleare kovalente Bindung ist. Das COHP-Diagramm der Ge-Ge-Bindung (Abbildung 46) zeigt, dass an der Fermi-Kante (EF) zwar bereits antibindende Zustände besetzt sind, es hierbei jedoch kaum zu einer Schwächung der Bindung kommt. Dafür spricht auch der ermittelte Ge-Ge-Bindungsabstand, der nahezu exakt dem doppelten Kovalenzradius entspricht.



Abbildung 46: COHP-Diagramm der Ge2–Ge4-Bindung

Die unterschiedliche Koordination der Germaniumatome spiegelt sich auch in der Topologie der ELF wider: Die ELF-Maxima der zwei- bzw. dreifach von Zn und Ge koordinierten Ge4- und Ge2-Atome liegen nahezu exakt im Bereich der jeweiligen kovalenten Bindungen. Dabei orientiert sich das freie Elektronenpaar am Ge2 in Richtung des freien Raumes zwischen zwei Gd2-Atomen. Die invers tetraedrisch von Zink umgebenen Germaniumatome Ge1 und Ge3 weisen im Bereich der Zn-Ge-Bindungen dagegen nur einen vergleichsweise geringen ELF-Wert auf, wobei sich ihr Maximum ebenfalls in den freien Raum zwischen zwei Gd-Atomen orientiert. An der Spitze einer tetragonalen Pyramide, deren Basisfläche aus Zn-Atomen besteht, sitzt Ge6. Es ist vollständig von Orten hoher Lokalisierung umgeben, wobei die höchsten Werte in Richtung der kovalenten Ge-Zn-Bindungen auftreten. Die ermittelte ELF um das Ge5-Atom zeigt hohe Lokalisierung in Richtung der Ge-Zn-Bindungen, die in der yz-Ebene (x = 0) liegen. Das Maximum der ELF am Ge5-Atom orientiert sich dabei – ähnlich wie bei Ge1, Ge2 und Ge3 – in Richtung des freien Raums zwischen zwei Gd4-Atomen.

7.3 Leitfähigkeitsmessungen

Nach den durchgeführten Bandstrukturuntersuchungen sollten die drei Verbindungen metallische Leiter sein. Um dies zu überprüfen, wurde stellvertretend für die drei isotypen Verbindungen der elektrische Widerstand von $Tm_4Zn_5Ge_6$ in einem Temperaturbereich von 8 K – 320 K gemessen (Abbildung 47). Die Ergebnisse ergaben einen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur und weisen damit auf ein metallisches Verhalten der Probe hin.



Abbildung 47: elektrischer Widerstand von Tm₄Zn₅Ge₆

8. Die Verbindungen $ACu_{g}X_{4}$ (A = Sr, Ba; X = Si, Ge)

8.1 Darstellung und Strukturbestimmung

Einwaagen der Zusammensetzung BaCu₂Ge₂ lieferten Pulver, deren Beugungsmuster neben Interferenzen des Bariums auch Linien einer unbekannten Verbindung aufwiesen. Ein auf dem Vierkreisdiffraktometer untersuchter Kristall ergab eine tetragonal innenzentrierte Elementarzelle, deren Struktur analog zum CeNi_{8,5}Si_{4,5}-Typ [71] in der Raumgruppe I4/mcm beschrieben werden kann. Nach dem Ergebnis der Strukturrechnung ist allerdings bei der neuen Verbindung die Punktlage 4d nicht statistisch mit Kupfer und Germanium, sondern nur mit Kupferatomen besetzt, so dass sich die Zusammensetzung BaCu₉Ge₄ ergibt; die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten.

Es gelang, durch Austausch von Ba durch Sr bzw. Ge durch Si die isotypen Verbindungen BaCu₉Si₄, SrCu₉Si₄ und SrCu₉Ge₄ darzustellen und zu charakterisieren. Die Ergebnisse der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 28 zusammengefasst, die gefundenen Atomabstände listet Tabelle 29 auf.

Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch Erhitzen der entsprechend zusammengesetzten Elementgemenge. In einer Vorreaktion wurden die Gemenge 20 h bei 800 °C (Germanide) bzw. 1000 °C (Silicide) gehalten und die zerriebenen Reaktionsprodukte dann noch zweimal jeweils 50 h bei 1000 °C – 1100 °C getempert. Die Verbindungen fielen als dunkelgraue Pulver an; sie sind an der Luft beständig. Versuche, auch Calciumverbindungen mit dieser Struktur herzustellen, gelangen nicht, da sich in diesem Fall die im ThCr₂Si₂-Typ kristallisierenden Verbindungen CaCu₂X₂ (X = Si, Ge) bildeten [58].

		SrCu ₉ Si ₄	BaCu ₉ Si ₄	SrCu ₉ Ge ₄	BaCu ₉ Ge ₄
Raumgruppe		I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm	I4/mcm
Formeleinheiten/EZ		Z = 4	Z = 4	Z = 4	Z = 4
Gitterkonstanten	a [Å]	8,146(1)	8,198(2)	8,273(2)	8,338(4)
	c [Å]	11,629(2)	11,735(2)	11,909(5)	12,011(7)
	c/a	1,428	1,431	1,440	1,441
Zellvolumen [ų]		771,7(2)	788,7(3)	815,1(4)	835,0(7)
Dichte $\rho_{ro.}$ [g · cm ⁻³]		6,644	6,919	7,740	7,951
Messbereich		3°≤2Θ≤70°	3°≤2Θ≤70°	3°≤2Θ≤80°	3°≤2Θ≤70°
Anzahl Messwerte	:	4255	911	2782	2140
symmetrieunabhä	ngig	484	495	706	525
mit $I \ge 2\sigma(I)$		290	272	328	271
$\mathbf{R}_{\mathrm{merge}}$		0,128	0,079	0,174	0,154
R ₁		0,049	0,048	0,056	0,057
wR ₂		0,153	0,158	0,147	0,137

Tabelle 28: Strukturdaten der Verbindungen $ACu_{g}X_{4}$ (A = Sr, Ba; X = Si, Ge)

Lageparameter und Temperaturfaktoren [pm²] :

besetzte P	esetzte Punktlagen :	48	a (0,0,¼)	$(U_{11} = U_{22})$	$(\mathbf{U}_{11} = \mathbf{U}_{22}; \mathbf{U}_{12} = \mathbf{U}_{13} = \mathbf{U}_{23} = 0)$			
		40	d (0,½,0)	$(\mathbf{U}_{11} = \mathbf{U}_{22})$; $\mathbf{U}_{13} = \mathbf{U}_{23} = 0$)		
		10	3k (x,y,0)	$(\mathbf{U}_{_{13}}=\mathbf{U}_{_{23}}=0)$				
		10	6l (x,x+½,z)	$(U_{11} = U_{22})$; $U_{13} = U_{23}$)			
4 Sr / Ba	auf 4a	$\mathbf{U}_{_{11}}$	60(7)	62(5)	56(6)	58(6)		
		$U_{_{33}}$	119(12)	86(9)	102(11)	105(9)		
4 Cu1 auf	auf 4d	U_{11}	135(11)	117(13)	152(10)	43(12)		
		$U_{_{33}}$	197(19)	200(20)	132(17)	180(20)		
		$U_{\scriptscriptstyle 12}$	18(19)	0(20)	-12(16)	-10(20)		

			SrCu ₉ Si ₄	BaCu ₉ Si ₄	SrCu ₉ Ge ₄	BaCu ₉ Ge ₄
16 Cu2	auf 16k	X	0,2042(3)	0,2051(3)	0,2034(2)	0,2042(3)
		У	0,0634(3)	0,0641(3)	0,0619(2)	0,0617(3)
		$U_{\scriptscriptstyle 11}$	103(9)	96(11)	85(8)	74(12)
		$U_{\scriptscriptstyle 22}$	92(9)	82(10)	67(7)	50(11)
		U ₃₃	137(8)	100(9)	115(7)	130(9)
		$U_{_{12}}$	6(7)	7(8)	1(5)	29(8)
16 Cu3	auf 16l	x	0,1228(2)	0,1221(2)	0,1182(2)	0,1171(2)
		Z	0,1822(2)	0,1816(2)	0,1784(2)	0,1779(2)
		U ₁₁	116(6)	105(6)	98(5)	80(7)
		U ₃₃	110(8)	81(9)	74(7)	101(9)
		U ₁₃	3(6)	9(7)	11(4)	4(6)
		$U_{_{12}}$	11(7)	24(8)	-6(6)	10(8)
16 Si / Ge	e auf 16l	X	0,3224(3)	0,3237(4)	0,3215(1)	0,3218(2)
		Z	0,1162(4)	0,1151(4)	0,1201(1)	0,1197(2)
		U ₁₁	0(9)	53(12)	71(4)	63(5)
		U ₃₃	99(17)	70(20)	91(6)	92(7)
		U ₁₃	-8(10)	-2(14)	-4(4)	-5(5)
		$U_{_{12}}$	-10(11)	2(16)	-14(5)	-7(7)

(Fortsetzung Tabelle 28)

Tabelle 29: Atomabstände [Å] der Verbindungen $ACu_{g}X_{4}$ (A = Sr,Ba;X = Si,Ge)

			SrCu ₉ Si ₄	BaCu ₉ Si ₄	SrCu ₉ Ge ₄	BaCu ₉ Ge ₄
Sr / Ba	-	8 Cu2	3,389(1)	3,422(1)	3,458(2)	3,490(2)
	-	8 Cu3	3,326(1)	3,353(1)	3,415(1)	3,449(2)
	-	8 Si / Ge	3,378(2)	3,412(3)	3,413(1)	3,443(2)
Cu1	-	4 Cu2	2,464(2)	2,474(2)	2,506(2)	2,519(3)
	-	4 Cu3	2,547(2)	2,559(2)	2,534(2)	2,544(3)
	-	4 Si / Ge	2,452(4)	2,450(5)	2,531(2)	2,546(2)

			SrCu ₉ Si ₄	BaCu ₉ Si ₄	SrCu ₉ Ge ₄	BaCu ₉ Ge ₄
Cu2	-	2 Sr / Ba	3,389(1)	3,422(1)	3,458(2)	3,490(2)
	-	1 Cu1	2,464(2)	2,474(2)	2,506(2)	2,519(3)
	-	2 Cu2*	2,463(3)	2,491(3)	2,488(3)	2,515(4)
	-	1 Cu2*	2,678(4)	2,676(5)	2,746(4)	2,761(5)
	-	2 Cu3*	2,591(2)	2,602(2)	2,628(2)	2,646(3)
	-	2 Si / Ge*	2,515(4)	2,532(5)	2,588(2)	2,611(3)
	-	2 Si / Ge*	2,570(3)	2,579(3)	2,637(2)	2,651(2)
Cu3	-	2 Sr / Ba	3,326(1)	3,353(1)	3,415(1)	3,449(2)
	-	1 Cu1	2,547(2)	2,559(2)	2,534(2)	2,544(3)
	-	2 Cu2*	2,591(2)	2,602(2)	2,628(2)	2,646(3)
	-	2 Cu3*	2,547(3)	2,567(4)	2,594(3)	2,611(4)
	-	1 Cu3	2,828(4)	2,832(5)	2,764(4)	2,762(5)
	-	1 Si / Ge*	2,425(4)	2,464(6)	2,478(3)	2,512(4)
	-	1 Si / Ge*	2,428(5)	2,467(5)	2,502(3)	2,536(3)
	-	2 Si / Ge*	2,603(3)	2,606(4)	2,599(2)	2,611(3)
Si / Ge	-	2 Sr / Ba	3,378(2)	3,412(3)	3,413(1)	3,443(2)
	-	1 Cu1	2,452(4)	2,450(5)	2,531(2)	2,546(2)
	-	2 Cu2*	2,515(4)	2,532(5)	2,588(2)	2,611(3)
	-	2 Cu2*	2,570(3)	2,579(3)	2,637(2)	2,651(2)
	-	1 Cu3*	2,425(4)	2,464(6)	2,478(3)	2,512(4)
	-	1 Cu3*	2,428(5)	2,467(5)	2,502(3)	2,536(3)
	-	2 Cu3*	2,603(3)	2,606(4)	2,599(2)	2,611(2)
	-	1 Si / Ge	2,702(9)	2,701(10)	2,860(3)	2,874(4)

(Fortsetzung Tabelle 29)

* Abstände innerhalb des Polyeders um die Erdalkalimetallatome

Die Struktur der Verbindungen $ACu_{9}X_{4}$ (Abbildung 49) kann als Besetzungs- und Verzerrungsvariante des kubischen NaZn₁₃-Typs (Raumgruppe Fm3c) [72] aufgefasst werden, in dem auch BaCu₁₃ [73] mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert (Abbildung 48). Bei BaCu₁₃ werden die acht Bariumatome von jeweils 24 Cu2-Atomen in Form eines geräumigen Käfigs koordiniert (helles Polyeder). Dieser setzt sich aus 32 Dreiecks- und 6 quadratischen Vierecksflächen zusammen. Über Letztere sind die Polyeder entlang der drei Achsen so miteinander verknüpft, dass in den resultierenden Hohlräumen je ein weiteres Kupferatom (Cu1) Platz findet, das seinerseits ikosaedrisch von 12 Cu2-Atomen umgeben ist (dunkles Polyeder).





Die Positionen der Cu2-Atome, die in der Raumgruppe Fm3c eine 96-zählige Punktlage besetzen, werden bei BaCu₉Si₄ geordnet von Cu und Si im Verhältnis 2:1 eingenommen. Dies führt zu einer Verzerrung der Polyeder, wodurch sich die Symmetrie erniedrigt, was mit einem Wechsel von der kubischen Raumgruppe Fm3c zur tetragonalen I4/mcm verbunden ist. Die c-Achse von BaCu₉Si₄ entspricht dabei mit 11,753 Å fast exakt der kubischen Achslänge von BaCu₁₃ (11,754 Å), während die tetragonale a-Achse mit 8,198 Å aufgrund der Verzerrung etwas kürzer als die halbe Flächendiagonale (8,311 Å) der kubischen Verbindung ist. Durch die Symmetrieerniedrigung bleibt die Verknüpfung der Polyeder zwar erhalten, jedoch wird der Wechsel vom flächenzentrierten kubischen zum innenzentrierten tetragonalen Gitter von einer Halbierung des Zellvolumens begleitet.

Abbildung 49: Kristallstruktur von $ACu_{g}X_{4}$ (A = Sr, Ba; X = Si, Ge)



Barium wird in BaCu₉Si₄ von jeweils acht Cu2-, Cu3- und Si-Atomen koordiniert (Abbildung 50 und helles Polyeder in Abbildung 49), deren Abstände zum Zentralatom mit 3,35 Å – 3,42 Å im Bereich der Radiensummen (3,39 Å) aus Atom- (Ba) und Kovalenzradius (Cu und Si) [39] liegen. Während die Ba-Cu2- und Ba-Si-Abstände mit 3,42 Å bzw. 3,41 Å fast exakt dem Ba-Cu2-Abstand (3,41 Å) in BaCu₁₃ entsprechen, weisen die Cu3-Atome mit 3,35 Å einen etwas kürzeren Abstand zum Zentralatom auf. Innerhalb der Polyeder überstreichen die Cu-Cu-Bindungslängen mit 2,49 Å – 2,68 Å einen relativ weiten Bereich, ihr mittlerer Abstand von 2,58 Å ist jedoch gut mit dem im Kupfermetall (2,55 Å) vergleichbar. Eine ähnlich große Varianz besitzen mit 2,46 Å – 2,61 Å auch die Cu-Si-Bindungen. Ihre Abstände liegen aber etwas über der entsprechenden Kovalenzradiensumme von 2,35 Å.





Im Gegensatz zum kubischen BaCu₁₃ besitzen die Polyeder der tetragonalen Variante nur zwei ausschließlich von Kupferatomen gebildete quadratische Flächen, deren Kanten mit 2,49 Å etwas länger als beim BaCu₁₃ (2,45 Å) sind. Die vier übrigen, aus Cu3 und Si bestehenden Vierecksflächen weisen mit 2,464 Å bzw. 2,467 Å zwar fast gleich große Kantenlängen auf, ihre Winkel von 86° bzw. 94° weichen aber von den 90° Winkeln des BaCu₁₃ erkennbar ab. Über alle sechs Vierecksflächen sind die Polyeder miteinander verbunden, wobei ihre Verknüpfung entlang [001] über die zwei quadratischen und längs [110] bzw. [1 $\overline{10}$] über die vier rautenförmigen Polyederflächen erfolgt. Entlang der a-Achsen bestehen keine direkten Verbindungen.

Durch die Anordnung der Polyeder entstehen analog zur BaCu₁₃-Struktur ikosaedrische Hohlräume, die von Cu1-Atomen zentriert werden (dunkles Polyeder in Abbildung 49). Im Gegensatz zum BaCu₁₃ sind die Cu1-Atome nicht regelmäßig von 12 Kupferatomen, sondern von jeweils vier Cu2-, Cu3- und Si-Atomen umgeben (Abbildung 51), wodurch die ikosaedrische Koordination verzerrt wird.





Dies spiegelt sich auch in den entsprechenden Abständen zum Zentralatom wider: Während der Abstand zum Cu3-Atom mit 2,56 Å der Bindungslänge im BaCu₁₃ entspricht, sind die Cu1–Cu2- und Cu1–Si-Bindungen mit 2,47 Å und 2,45 Å deutlich kürzer.

Die hier anhand von BaCu₉Si₄ durchgeführte Diskussion der Kristallstruktur ist sinngemäß auf die übrigen isotypen Verbindungen übertragbar. Sie macht deutlich, dass die analogen Calciumverbindungen wohl deshalb nicht gebildet werden können, weil Ca im Gegensatz zum Sr oder Ba zu klein ist, um das umgebende Cu/*X*-Polyeder ausfüllen zu können. Dessen Volumen kann nur in engen Grenzen variiert werden, so dass die resultierenden Ca–Cu- bzw. Ca-*X*-Bindungslängen zu lang würden.

Bei BaCu₉Si₄ und den isotypen Verbindungen werden nach dem Ergebnis der Strukturbestimmung die Punktlagen jeweils nur von einer Atomsorte besetzt. Es wäre denkbar, dass sich das Si bzw. Ge zumindest bei den beiden Bariumverbindungen schrittweise durch Kupfer bis zur Zusammensetzung BaCu₁₃ ersetzen lässt. Dies würde einen langsamen Übergang von der tetragonalen zur kubischen Symmetrie nach sich ziehen, wie er z. B. bei PrCo_{13-x}Si_x und NdCo_{13-x}Si_x [74,75] beobachtet wurde. Diesbezügliche Untersuchungen wurden an den hier beschriebenen Kupferverbindungen nicht durchgeführt.

8.2 Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen an einem BaCu₉Si₄-Pulverpressling zeigen einen Anstieg des Widerstandes mit der Temperatur (Abbildung 52). Ein vergleichbares metallisches Verhalten wurde ebenfalls von RISTIC ET AL. [76] an den isotypen Verbindungen YCo_9Si_4 , $GdCo_9Si_4$ und $TbCo_9Si_4$ beobachtet und ist auch bei den übrigen Verbindungen der Zusammenstzung ACu_9X_4 (A = Sr, Ba; X = Si, Ge) zu erwarten.





9. Zusammenfassung

In den Dreistoff-Systemen A - M - X (A = Erdalkalimetall oder Lanthanoid, Y, La; M = Fe, Cu, Zn, Al; X = Si, Ge) wurden die folgenden Verbindungen dargestellt und röntgenographisch untersucht:

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Raumgruppe
$CaAl_2Ge_2$	4,175(1)		7,173(2)	$P\overline{3}m1$
SrAl ₂ Si ₂	4,190(1)		7,429(4)	$P\overline{3}m1$
YAl ₂ Si ₂	4,195(1)		6,581(2)	$P\overline{3}m1$
SmAl ₂ Si ₂	4,202(3)		6,723(7)	$P\overline{3}m1$
$EuAl_2Si_2$	4,181(1)		7,259(1)	$P\overline{3}m1$
TbAl ₂ Si ₂	4,184(1)		6,596(5)	$P\overline{3}m1$
LaAl ₂ Ge ₂	4,297(1)		7,013(2)	$P\overline{3}m1$
$NdAl_2Ge_2$	4,269(1)		6,832(1)	$P\overline{3}m1$
TbAl ₂ Ge ₂	4,238(1)		6,661(1)	$P\overline{3}m1$
YbAl ₂ Ge ₂	4,179(2)		7,069(3)	$P\overline{3}m1$
LuAl ₂ Ge ₂	4,160(1)		6,615(2)	$P\overline{3}m1$
LaAlSi ₂	4,196(2)		11,437(7)	$P\overline{3}m1$
$Tb_2Al_3Si_2$	10,197(2)	4,045(1)	6,614(2)	C2/m
		$\beta = 101, 11(2)^\circ$		
$Dy_2Al_3Si_2$	10,144(6)	4,028(3)	6,580(6)	C2/m
		$\beta = 101,04(6)^\circ$		
$Ho_2Al_3Si_2$	10,088(6)	4,025(2)	6,555(2)	C2/m
		$\beta = 100,85(6)^\circ$		
$\mathrm{Er}_{2}\mathrm{Al}_{3}\mathrm{Si}_{2}$	10,072(2)	4,008(1)	6,560(1)	C2/m
		$\beta=100,76(2)^\circ$		

	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Raumgruppe
Tm ₂ Al ₃ Si ₂	10,020(2)	3,997(1)	6,533(1)	C2/m
X7 A 101		$\beta = 100,40(3)^{\circ}$	4.050(4)	Ŧ
Y ₂ AlS1 ₂	8,663(2)	5,748(1)	4,050(1)	Immm
Ho ₂ AlSi ₂	8,578(2)	5,732(1)	4,022(1)	Immm
Er ₂ AlSi ₂	8,529(2)	5,719(2)	4,011(1)	Immm
Tm ₂ AlSi ₂	8,454(5)	5,737(2)	3,984(2)	Immm
Lu ₂ AlSi ₂	8,416(2)	5,662(2)	4,001(1)	Immm
Yb ₂ AlSi ₂	6,765(2)		4,226(1)	P4/mbm
BaZn ₂ Ge ₂	4,533(1)		10,583(6)	I4/mmm
EuZn ₂ Ge ₂	4,348(2)		10,589(10)	I4/mmm
YbZn ₂ Ge ₂	4,201(2)		10,800(12)	I4/mmm
CaZn ₂ Si ₂	4,173(2)		10,576(5)	I4/mmm
GdAlFeSi ₂	3,976(2)		10,300(8)	I4/mmm
GdFe ₂ Si ₂	3,937(1)		9,996(6)	I4/mmm
$Gd_4Zn_5Ge_6$	4,249(3)	18,663(17)	15,423(6)	Cmc2 ₁
Tm ₄ Zn ₅ Ge ₆	4,190(1)	18,410(5)	15,105(5)	Cmc2 ₁
$Lu_4Zn_5Ge_6$	4,179(1)	18,368(4)	15,050(3)	Cmc2 ₁
SrCu ₉ Si ₄	8,146(1)		11,629(2)	I4/mcm
$BaCu_9Si_4$	8,198(2)		11,735(2)	I4/mcm
SrCu ₉ Ge ₄	8,273(2)		11,909(5)	I4/mcm
$BaCu_9Ge_4$	8,338(4)		12,011(7)	I4/mcm

Die Strukturen sind geprägt von zwei- oder dreidimensionalen kovalent aufgebauten *M*-*X*-Gerüsten, in deren Lücken die *A*-Atome liegen.

Die Verbindungen $LnAl_2Si_2$ und $LnAl_2Ge_2$ mit Ln = Seltenerdmetall, La und Y kristallisieren in der trigonalen $CaAl_2Si_2$ -Struktur und zeigen metallische Leitfähigkeit. Verantwortlich für die Zustände an der Fermi-Energie ist nach LMTO-Bandstrukturrechnungen die geringe Elektronegativitätsdifferenz zwischen Al und Si(Ge). Sie ermöglicht eine Überlappung des Leitungs- und Valenzbandes, wodurch im Gegensatz zu den isotypen Pnictiden auch nicht elektrovalent zusammengesetzte Verbindungen mit mehr als 16 Valenzelektronen diese Struktur bilden können.

Nach physikalischen Untersuchungen sind Europium und Ytterbium jeweils zweiwertig. Eine Ausnahme hiervon bildet YbAl₂Si₂; Yb besitzt eine mittlere Valenz von 2,57, die unterhalb von 100 K mit fallender Temperatur abnimmt. Damit gehört YbAl₂Si₂ zu den dynamisch zwischenvalenten Verbindungen.

LaAlSi₂ ist eine Stapelvariante, die sich aus einer CaAl₂Si₂- und einer AlB₂-analogen Baueinheit zusammensetzt. Sie ist isotyp zu CeAlSi₂ und weist eine unerwartete Streckung des CaAl₂Si₂-analogen Baublocks entlang [001] auf. LMTO-Bandstrukturrechnungen zeigen, dass diese durch abstoßende Wechselwirkungen der Si-Atome beider Baublöcke hervorgerufen wird.

Die aluminiumreicheren Phasen $Ln_2Al_3Si_2$ (Ln = Dy - Tm) kristallisieren in einer monoklinen Struktur, die isotyp zu $Y_2Al_3Si_2$ ist. Dagegen weisen die aluminiumärmeren Silicide Ln_2AlSi_2 mit Ln = Y, Ho, Er, Tm, Lu eine zum W_2CoB_2 -Typ analoge Atomanordnung auf. Yb₂AlSi₂ kristallisiert in einer geordneten Besetzungsvariante der U_3Si_2 -Struktur. In allen Verbindungen wird Silicium von trigonalen Metallatomprismen umgeben, durch deren Flächenverknüpfung kurze Si₂-Hanteln entstehen.

Verbindungen der Zusammensetzung AZn_2X_2 (A = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb; X = Si, Ge) bilden den ThCr₂Si₂-Strukturtyp aus. Trotz des unterschiedlich großen Platzbedarfes der A-Atome , die sich zwischen den ZnX_4 -Tetraederschichten befinden, bleiben die X-X-Bindungslängen längs [001] kurz. Möglich wird dies durch eine mehr oder weniger starke Verzerrung der Tetraeder.

LMTO-Bandstrukturuntersuchungen an den im Th Cr_2Si_2 -Typ kristallisierenden Verbindungen CaM_2Ge_2 (M = Übergangsmetall) ergaben, dass ihr Feinbau im Wesentlichen von der Lage eines Bandes zur Fermi-Energie bestimmt wird, das hauptsächlich antibindende *M*–Ge- sowie bindende Ge–Ge-Zustände enthält. Bei $CaCo_2Ge_2$ und $CaNi_2Ge_2$ wird dieses Band durch eine Verzerrung der MGe_4 -Tetraeder energetisch so angehoben, dass eine Stärkung der *M*–Ge-Bindungen auf Kosten der Ge–Ge-Wechselwirkungen erfolgt. Bei $CaZn_2Ge_2$ liegt das betreffende Band dagegen energetisch so tief, dass selbst eine sehr starke Tetraederverzerrung seine Lage zur Fermi-Energie nicht nachhaltig verändern würde. Die ZnGe_4-Tetraeder sind deshalb unverzerrt.

Die Verbindungen $Ln_4Zn_5Ge_6$ (Ln = Gd, Tm, Lu) kristallisieren in einem neuen Strukturtyp. Dieser enthält ecken- und kantenverknüpfte ZnGe₄-Tetraeder, die so zueinander orientiert sind, dass zwei der sechs Germaniumatome zu Paaren verknüpft sind. Dies steht im Einklang mit einer ionischen Formelaufspaltung gemäß $(Ln^{3+})_4(Zn^{2+})_5(Ge_2)^{6-}(Ge^4)_4$. Die Seltenerdatome der Struktur werden überwiegend oktaedrisch bzw. pentagonal prismatisch von Zink und Germanium koordiniert. Die aus Abstandsbetrachtungen abgeleiteten Bindungsverhältnisse konnten mit der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) bestätigt werden.

Verbindungen der Zusammensetzung $ACu_{g}X_{4}$ (A = Sr, Ba; X = Si, Ge) können als Besetzungs- und Verzerrungsvariante des kubischen NaZn₁₃-Typs aufgefasst werden. Ihre Strukturen werden von kovalent gebundenen $Cu_{16}X_{8}$ -Käfigen geprägt, in deren Zentren sich die Erdalkalimetallatome befinden, die auf diese Weise voneinander isoliert werden. Durch die Verknüpfung der Käfige werden $Cu_{8}X_{4}$ -Ikosaeder gebildet, die jeweils von einem Cu-Atom zentriert werden.

Anhang A: Pulverdiffraktogramme

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\mathrm{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
0	0	2	22	17	24,780	24,815	0,04604	0,04617
1	0	1	100	100	27,620	27,629	0,05698	0,05702
1	0	2	52	70	35,236	35,243	0,09161	0,09164
0	0	3	10	9	37,588	37,604	0,10379	0,10388
1	1	0	56	96	43,341	43,352	0,13636	0,13642
1	0	3	37	72	45,450	45,469	0,14923	0,14935
1	1	2	13	30	50,614	50,594	0,18273	0,18259
2	0	1	16	30	52,165	52,185	0,19331	0,19344
2	0	2	13	27	57,052	57,053	0,22806	0,22807
1	1	3	9	23	58,683	58,709	0,24011	0,24031
2	0	3	9	37	64,628	64,631	0,28575	0,28578
1	1	4	6	23	68,999	69,035	0,32081	0,32110
2	1	1	11	34	70,118	70,107	0,32996	0,32987
1	0	5	8	36	70,602	70,613	0,33394	0,33403
2	1	2	8	33	74,268	74,276	0,36443	0,36450
3	0	0	9	33	79,551	79,546	0,40932	0,40928
2	1	3	10	55	81,089	81,049	0,42255	0,42221
1	0	6	4	22	85,574	85,525	0,46141	0,46099
2	0	5	7	30	86,618	56,612	0,47050	0,22485

Tabelle 30: Pulverdiffraktogramm von CaAl.Ge,

trigonal : a = 4,171(1) Å c = 7,170(1) Å

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
0	0	1	29	6	11.872	11.905	0.01070	0.01075
1	Ō	1	100	100	27,337	27,352	0.05584	0.05590
1	Õ	2	55	74	34 530	34 546	0,08809	0.08816
Ô	0	2 2	16	19	36 238	36 253	0,00000	0,00010
1	1	0	10	66	13 161	13 186	0.13528	0,00070
1	1	2	45	00 90	45,101	45,100	0,13320	0,13343
1	0	3	17	20	44,272	44,203	0,14190	0,14194
I	1	1	9	5	44,990	44,958	0,14638	0,14619
2	0	1	17	30	51,860	51,878	0,19121	0,19133
1	0	4	10	19	55,583	55,559	0,21739	0,21722
2	0	2	12	28	56,452	56,440	0,22368	0,22360
1	1	3	17	45	57,590	57.619	0.23201	0.23223
2	0	3	16	14	63.522	63,560	0.27707	0.27737
2	1	1	13	35	69,725	69,728	0.32674	0.32676
2	Ō	4	6	12	72,909	72,861	0 35305	0.35265
2	1	2	10	37	73,602	73 623	0.35885	0,35902
2	0	ñ	10	97	70,926	70,025	0,33003	0,0002
3	U	U	11	24	19,230	79,190	0,40002	0,40029
trigona	al :	a = 4,1	.86(1) Å		c = 7,428(3)	Å		

Tabelle 31: Pulverdiffraktogramm vom SrAl₂Si₂

Tabelle 32: Pulverdiffraktogramm von YAI₂Si₂

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
	0		4.0	4.0		40.400	0.04070	0.04074
0	0	1	19	10	13,442	13,463	0,01370	0,01374
1	0	0	7	5	24,496	24,512	0,04500	0,04506
1	0	1	100	100	28,054	28,068	0,05875	0,05881
1	0	2	63	85	36,870	36,874	0,10000	0,10002
0	0	3	13	16	41,187	41,176	0,12372	0,12365
1	1	0	42	75	43,126	43,146	0,13507	0.13519
1	1	1	7	9	45,385	45,401	0,14883	0,14893
1	0	3	12	24	48,502	48,505	0,16870	0,16872
2	0	1	17	31	52,262	52,265	0.19397	0.19399
2	0	2	15	35	58.019	58.024	0.23518	0.23522
1	1	3	18	43	61,161	61,164	0,25882	0,25885
1	0	4	6	14	61,941	61,953	0,26481	0,26490
2	0	3	6	13	66,898	66,910	0,30382	0,30391
2	1	1	14	37	70,016	70,024	0,32912	0,32919
1	1	4	5	13	73,138	73,145	0,35497	0,35502
2	1	2	16	47	74,976	74,978	0.37039	0.37041
1	0	5	6	23	77,133	77,121	0,38866	0,38855
2	0	4	5	10	78,475	78,474	0,40010	0,40009
3	0	0	10	27	79,134	79,114	0,40574	0,40557
2	1	3	5	21	83,027	83,005	0,43930	0,43911
trigon	al •	2 - 11	00(1) Å		c = 6.579(9)) Å		
uigona	ai .	a = 4, 1	30(I) A		C = 0,372(2	JA		

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
0	0	1	45	17	13,101	13,156	0,01301	0,01312
1	0	0	26	18	24,460	24,468	0,04487	0,04490
1	0	1	100	100	27,877	27,878	0,05802	0,05803
1	0	2	68	76	36,358	36,370	0,09734	0,09740
0	0	3	19	14	40,195	40,200	0,11807	0,11810
1	1	0	37	53	43,042	43,066	0,13457	0,13472
1	1	1	19	18	45,230	45,225	0,14787	0,14784
1	0	3	24	24	47,659	47,625	0,16323	0,16301
2	0	0	17	5	50,179	50,152	0,17980	0,17962
1	1	2	18	8	51,291	51,275	0,18732	0,18721
2	0	1	26	31	52,101	52,083	0,19286	0,19274
2	0	2	22	31	57,590	57,603	0,23201	0,23211
1	1	3	28	37	60,376	60,372	0,25285	0,25282
2	1	1	23	38	69,814	69,813	0,32747	0,32746
2	1	2	24	42	74,528	74,553	0,36662	0,36683
1	0	5	21	19	75,283	75,283	0,37298	0,37298
trigona	al :	a = 4,1	97(1) Å		c = 6,724(2	2) Å		

Tabelle 33: Pulverdiffraktogramm von SmAl₂Si₂

Tabelle 34: Pulverdiffraktogramm von EuAl ₂ Si ₂	
--	--

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{calc.}$
0	0	1	56	18	12,146	12,196	0,01119	0,01128
1	0	0	37	17	24,567	24,602	0,04526	0,04539
1	0	1	100	100	27,553	24,544	0,05671	0,04518
1	0	2	57	73	35,011	35,020	0,09048	0,09052
0	0	3	28	15	37,167	37,166	0,10156	0,10156
1	1	0	41	49	43,334	43,309	0,13632	0,13617
1	0	3	30	27	45,091	45,081	0,14701	0,14695
2	0	1	24	31	52,105	52,097	0,19289	0,19284
2	0	2	29	29	56,846	56,864	0,22655	0,22669
1	1	3	24	38	58,403	58,362	0,23803	0,23772
2	1	2	28	38	74,067	74,080	0,36274	0,36285
2	1	4	25	25	89,789	89,801	0,49816	0,49826

trigonal : a = 4,175(1) Å c = 7,252(3) Å

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
0	0	1	42	22	13,424	13,409	0,01366	0,01363
1	0	0	27	20	24,570	24,552	0,04527	0,04521
0	0	2	13	4	26,997	27,006	0,05448	0,05452
1	0	1	100	100	28,076	28,076	0,05884	0,05884
1	0	2	73	77	36,826	36,818	0,09977	0,09973
0	0	3	19	13	41,020	41,004	0,12276	0,12267
1	1	0	45	53	43,209	43,217	0,13557	0,13562
1	1	1	19	20	45,486	45,452	0,14946	0,14925
1	0	3	23	25	48,393	48,375	0,16799	0,16787
2	0	1	24	32	52,323	52,332	0,19440	0,19446
2	0	2	22	32	58.047	58.041	0.23539	0.23534
1	1	3	23	36	61,076	61,091	0,25818	0,25829
1	0	4	14	18	61,703	61,743	0,26298	0,26329
2	1	1	20	38	70,130	70.132	0.33006	0.33007
2	1	2	18	43	75.046	75.044	0.37098	0.37096
2	0	4	15	13	78.375	78.335	0.39925	0.39891
2	1	3	14	22	82.966	83.006	0.43877	0.43912
~	-	•			,	,000	-,	-,

Tabelle 35: Pulverdiffraktogramm von TbAl₂Si₂

trigonal :

a = 4,183(1) Å

c =	6,598(2)	Å
-----	----------	---

Tabelle 36: Pulverdiffraktogramm von LaAl₂Ge₂

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
0	0	1	25	8	12,563	12,614	0,01197	0,01207
1	0	0	10	2	23,849	23,893	0,04269	0,04285
1	0	1	100	100	27,081	27,106	0,05482	0,05492
1	0	2	73	81	35,122	35,139	0,09104	0,09112
0	0	3	19	15	38,473	38,485	0,10855	0,10861
1	1	0	55	74	42,010	42,020	0,12849	0,12854
1	1	1	9	7	44,052	44,046	0,14065	0,14061
1	0	3	22	29	45,814	45,807	0,15151	0,15146
2	0	1	20	31	50,704	50,722	0,18334	0,18346
0	0	4	6	7	52,165	52,133	0,19331	0,19308
2	0	2	23	33	55,881	55,897	0,21954	0,21966
1	1	3	24	40	58,276	58,285	0,23709	0,23715
2	0	3	10	16	63,932	63,896	0,28028	0,28000
2	1	1	18	37	67,917	67,914	0,31203	0,31200
1	1	4	13	23	69,115	69,100	0,32175	0,32163
2	1	2	18	43	72,352	72,327	0,34842	0,34821
3	0	0	11	26	76,809	76,777	0,38590	0,38563
1	0	6	9	21	87,395	87,397	0,47727	0,47729

trigonal : a = 4,297(1) Å c = 7,012(1) Å

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{ m calc.}$
0	0	1	43	11	12,915	12,950	0,01265	0,01272
1	0	1	100	100	27,378	27,406	0,05600	0,05612
1	0	2	63	85	35,729	35,761	0,09411	0,09427
0	0	3	20	13	39,564	39,547	0,11454	0,11445
1	1	0	49	75	42,277	42,303	0,13005	0,13020
1	0	3	32	31	46,815	46,820	0,15782	0,15785
2	0	1	25	32	51,131	51,145	0,18623	0,18632
2	0	2	23	35	56,555	56,561	0,22443	0,22448
1	1	3	23	36	59,304	59,290	0,24476	0,24465
2	1	1	23	37	68,482	68,473	0,31660	0,31653
2	1	2	21	46	73,132	73,103	0,35492	0,35467
2	1	3	18	26	80,597	80,591	0,41831	0,41826
trigona	al :	a = 4,2	269(1) Å	1	c = 6,831(3)) Å		

Tabelle 37: Pulverdiffraktogramm von NdAl₂Ge₂

Tabelle 38: Pulverdiffraktogramm von TbAl₂Ge₂

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{calc.}$
0	0	1	34	15	13,275	13,285	0,01336	0,01338
1	0	1	100	100	27,734	27,742	0,05744	0,05747
1	0	2	82	89	36,386	36,412	0,09748	0,09762
0	0	3	18	11	40,585	40,612	0,12028	0,12043
1	1	0	44	75	42,628	42,654	0,13212	0,13227
1	0	3	27	36	47,840	47,859	0,16440	0,16452
2	0	1	23	32	51,625	51,646	0,18960	0,18974
2	0	2	25	38	57,322	57,301	0,23004	0,22989
1	1	3	20	31	60,378	60,357	0,25286	0,25270
1	1	4	18	29	72,141	72,106	0,34666	0,34637
2	1	2	21	50	74,001	73,997	0,36219	0,36216
3	0	0	17	26	78,091	78,090	0,39682	0,39681
trigonal : a = 4,236(1) Å			c = 6,659(2)Å				

					U		2 2	
h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\mathrm{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$sin^2\Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
0	0	1	23	19	12,561	12,555	0,01197	0,01196
1	0	0	5	6	24,597	24,620	0,04537	0,04545
1	0	1	100	100	27,729	27,726	0,05742	0,05741
1	0	2	59	92	35,583	35,567	0,09336	0,09328
0	0	3	8	10	38,301	38,300	0,10762	0,10761
1	1	0	40	70	43,335	43,341	0,13632	0,13636
1	1	1	10	17	45,302	45,317	0,14832	0,14841
1	0	3	22	42	46,088	46,063	0,15322	0,15307
2	0	1	13	32	52,247	52,233	0,19387	0,19377
2	0	2	15	38	57,257	57,268	0,22956	0,22964
1	0	4	4	9	58,227	58,233	0,23672	0.23677
1	1	3	12	27	59,188	59,199	0,24389	0,24397
2	0	3	6	22	65,114	65,093	0,28959	0,28943
1	1	4	8	31	69,834	69,839	0,32763	0,32767
2	1	1	11	39	70,151	70,139	0,33023	0,33013
1	0	5	6	22	71,849	71,866	0,34424	0,34438
2	1	2	11	50	74,425	74,455	0,36575	0,36600
2	0	4	2	6	75,272	75,300	0,37288	0.37312
2	1	3	6	34	81,446	81,464	0,42563	0,42578
1	1	5	2	14	82,532	82,563	0.43501	0,43528
1	0	6	4	22	87,260	87,237	0,47610	0,47590
2	0	5	4	19	87,801	87,792	0,48081	0,48074
	-	-		-		,	-,	,

Tabelle 39: Pulverdiffraktogramm von YbAl,Ge,

trigonal : a = 4,172(1) Å c = 7,044(1) Å

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
0	0	1	45	20	13,352	13,380	0,01352	0,01357
1	0	0	9	7	24,731	24,704	0,04586	0,04576
1	0	1	100	100	28,209	28,196	0,05939	0,05933
1	0	2	74	92	36,868	36,879	0,09999	0,10005
0	0	3	5	10	40,933	40,914	0,12226	0,12215
1	1	0	46	72	43,517	43,495	0,13741	0,13728
1	0	3	19	37	48,376	48,381	0,16788	0,16791
2	0	1	14	33	52,650	52,643	0,19666	0,19661
0	0	4	6	8	55,587	55,500	0,21742	0,21680
2	0	2	18	39	58,276	58,309	0,23709	0,23733
1	1	3	14	28	61,211	61,240	0,25921	0,25943
2	0	3	8	21	67,089	67,069	0,30535	0,30519
2	1	1	12	40	70,602	70,597	0,33394	0,33389
1	1	4	10	31	73,066	73,075	0,35437	0,35444
2	1	2	13	53	75,444	75,476	0,37434	0,37461
1	0	5	7	23	76,736	76,711	0,38528	0,38507
3	0	0	7	26	79,870	78,845	0,41206	0,40327
2	1	3	6	33	83,395	83,393	0,44249	0,44247
1	1	5	4	13	87,297	87,316	0,47642	0,47659
trigona	al :	a = 4,1	58(1) Å		c = 6,612(1) Å		

Tabelle 40: Pulverdiffraktogramm von LuAl₂Ge₂

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\mathrm{obs.}}$	$2\Theta_{ m calc.}$	sin~ $\Theta_{\rm obs.}$	$\sin^2\Theta_{calc.}$
0	0	2	25	7	15 443	15 480	0 01805	0 01814
Õ	Õ	ĩ	21	5	23 304	23 310	0.04079	0.04081
1	Õ	0	53	31	24 496	24,500	0.04500	0.04502
1	Õ	2	90	72	29,063	29 111	0.06296	0.06316
1	Ő	2	100	100	34 049	34 072	0.08572	0.08583
0	0	5	24	18	39 330	39,072	0,00072	0,00303
1	1	0	~- 58	66	43 103	43 194	0,11020	0,11507
1	1	1	11	4	43,103	43,124	0,13434	0,13960
1	0	5	23 23	ч 91	16 892	45,075	0,15821	0,15500
1	1	3	23 16	24 11	40,052	40,504	0,13031	0,13633
1	1	ა 1	10	11 7	49,304	49,390	0,17303	0,17,307
2 9	0	1	15	1	50,917	JU,094 59.075	0,104/0	0,10402
۲ ۱	0	2	21	24	52,88U	52,875	0,19820	0,19822
l	0	6	16	15	54,337	54,305	0,20849	0,20826
2	0	3	28	39	56,066	56,068	0,22088	0,22090
1	1	5	32	50	59,769	59,792	0,24826	0,24843
2	1	0	12	11	68,311	68,302	0,31522	0,31514
1	0	8	19	29	70,785	70,760	0,33544	0,33524
3	0	0	16	25	79,079	79,069	0,40527	0,40519
trigonal : $a = 4,192(1)$		92(1) Å		c =11,439(3	3) Å			

Tabelle 41: Pulverdiffraktogramm von LaAlSi₂

					U		2 3 2	
h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{calc.}$
0	0	1	52	15	13,643	13,656	0,01411	0,01413
-2	0	1	57	25	20,196	20,179	0,03074	0,03069
1	1	0	72	33	23,691	23,721	0,04214	0,04224
2	0	1	52	30	24,471	24,483	0,04491	0,04496
1	1	1	75	60	28,306	28,343	0,05979	0,05994
3	1	0	71	42	34,839	34,842	0,08962	0,08963
-1	1	2	100	100	35,238	35,240	0,09162	0,09163
-3	1	1	73	54	35,517	35,524	0,09303	0,09306
4	0	0	58	28	35,877	35,861	0,09486	0,09478
3	1	1	52	32	39,573	39,549	0,11459	0,11446
-4	0	2	49	18	41,032	41,021	0,12283	0,12277
3	1	2	44	33	48,363	48,325	0,16780	0,16755
4	0	2	44	5	50,161	50,183	0,17968	0,17983
2	2	1	37	17	51,721	51,718	0,19025	0,19023
4	2	0	48	23	58,707	58,675	0,24029	0,24005
6	0	1	40	17	59,837	59,839	0,24877	0,24878
-4	2	2	38	16	62,334	62,360	0,26784	0,26804
-3	1	4	38	19	62,993	62,988	0,27295	0,27291
-7	1	1	39	35	68,368	68,377	0,31568	0,31575
4	2	2	40	5	69,548	69,526	0,32529	0,32511
-2	2	4	41	17	74,528	74,515	0,36662	0,36651
-6	2	3	40	1	80,966	80,967	0,42149	0,42150
3	1	5	40	22	89,578	89,584	0,49632	0,49637
						·		·

Tabelle 42: Pulverdiffraktogramm von Tb₂Al₃Si₂

monoklin C: a = 10,204(2) Å

b = 4,042(1) Å $\beta = 101,24(2)^{\circ}$ c = 6,607(2) Å

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\mathrm{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
0	0	1	57	15	13,663	13,692	0,01415	0,01421
-2	0	1	55	26	20,285	20,295	0,03101	0,03104
1	1	0	57	34	23,792	23,799	0,04249	0,04252
2	0	1	54	31	24,601	24,557	0,04539	0,04523
-1	1	1	39	9	26,698	26,665	0,05331	0,05318
0	0	2	43	15	27,597	27,585	0,05689	0,05684
1	1	1	73	60	28,436	28,423	0,06033	0,06027
-2	0	2	41	18	29,875	29,906	0,06644	0,06658
3	1	0	63	41	34,968	34,988	0,09026	0,09036
-1	1	2	100	100	35,366	35,365	0,09226	0,09226
-3	1	1	66	54	35,718	35,695	0,09405	0,09393
-4	0	1	56	17	36,017	36,044	0,09558	0,09572
3	1	1	50	32	39,642	39,684	0,11498	0,11521
-4	0	2	45	18	41,262	41,264	0,12415	0,12416
0	0	3	39	25	41,920	41,907	0,12796	0,12789
0	2	0	51	38	44,946	44,950	0,14611	0,14614
3	1	2	43	34	48,423	48,468	0,16819	0,16848
-4	0	3	39	16	50,342	50,360	0,18090	0,18102
-3	1	3	35	10	51,121	51,146	0,18616	0,18633
2	2	1	36	17	51,883	51,841	0,19137	0,19108
-5	1	2	38	18	54,240	54,187	0,20780	0,20743
-2	2	2	36	12	54,990	54,931	0,21314	0,21272
-4	2	1	43	13	58,917	58,916	0,24186	0,24185
6	0	1	36	18	60,116	60,105	0,25088	0,25079
0	2	3	38	23	63,141	63,131	0,27410	0,27402
-7	1	1	41	35	68,779	68,774	0,31902	0,31898
-4	2	3	37	18	69,796	69,777	0,32732	0,32716
6	2	1	39	24	78,077	78,105	0,39670	0,39694
6	0	3	37	2	78,307	78,284	0,39867	0,39847
1	1	5	36	2	80,264	80,269	0,41545	0,41549
2	2	4	41	10	81,464	81,464	0,42578	0,42578
7	1	2	39	18	82,636	82,656	0,43591	0,43609

Tabelle 43: Pulverdiffraktogramm von Dy₂Al₃Si₂

monoklin C: a = 10,150(2) Å

b = 4,030(1) Å β = 101,09(2)° c = 6,585(2) Å

	1		т	T		80	• 20	· ² 0
h	K	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin \Theta_{obs.}$	$\sin \Theta_{\text{calc.}}$
0	0	1	00	10	10.000	10 700	0.01.115	0.01404
0	0	1	28	19	13,663	13,709	0,01415	0,01424
-Z	0	l	34	74	20,375	20,382	0,03128	0,03130
1	l	0	36	53	23,851	23,856	0,04270	0,04272
Z	0	1	37	4/	24,570	24,584	0,04527	0,04532
-1	l	l	27	34	26,758	26,736	0,05354	0,05346
0	0	2	21	18	27,627	27,619	0,05701	0,05698
1	1	1	95	100	28,436	28,470	0,06033	0,06047
-2	0	2	27	9	29,994	30,009	0,06696	0,06703
3	1	0	45	40	35,058	35,086	0,09071	0,09085
-1	1	2	100	78	35,448	35,449	0,09268	0,09268
-3	1	1	53	79	35,837	35,823	0,09466	0,09459
4	0	0	34	47	36,137	36,153	0,09620	0,09628
3	1	1	41	38	39,763	39,756	0,11565	0,11561
-4	0	2	19	18	41,440	41,447	0,12518	0,12522
0	0	3	19	30	41,950	41,960	0,12814	0,12819
0	2	0	36	45	45,037	45,056	0,14667	0,14679
0	2	1	31	5	47,285	47,319	0,16082	0,16104
3	1	2	20	35	48,544	48,526	0,16898	0,16886
2	0	3	10	3	49,232	49,200	0,17350	0,17329
-4	0	3	12	15	50,551	50,568	0,18230	0,18242
-3	1	3	11	13	51,303	51,319	0,18740	0,18751
2	2	1	11	26	51,993	51,992	0,19212	0,19211
-5	1	2	13	20	54,421	54,417	0,20909	0,20906
-2	2	2	11	7	55.141	55.085	0.21422	0.21382
-6	0	2	8	10	57.539	57.527	0.23164	0.23155
-4	2	1	16	9	59.129	59.109	0.24345	0.24330
6	0	1	13	17	60.207	60.250	0.25157	0.25189
-5	1	3	8	6	61.676	61.675	0.26277	0.26276
-4	Ō	4	12	5	62.334	62.369	0.26784	0.26811
1	1	4	9	20	64,462	64.487	0.28445	0.28464
-7	1	1	20	40	69,080	69.054	0.32147	0.32126
-4	2	3	9	18	70,040	70.027	0.32932	0.32921
1	ĩ	1	10	20	73 007	73 029	0.35387	0.35406
-8	Õ	1	8	2	75 108	75 086	0.37150	0 37132
-1	1	5	16	34	76,307	76 266	0.38164	0.38129
-7	1	3	12	5	76.848	76,838	0.38623	0.38615
, 6	2	1	10	23	78 314	78 310	0.39873	0 39869
3	ã	1	8	20 12	79 543	79 537	0 40925	0 40920
0	0	I	0	1~	10,010	10,001	0,10020	0,10020
monoklin C: $a = 10 113(2) \text{\AA}$ $b = 4 021(1) \text{\AA}$					Å	a = 6 579(1)	Å	
monoklin C: $a = 10,113(2)$ A				-	u = 4,021(1)		c = 0,373(1)	JΑ
					$\beta = 100,91(2)$	2) ^v		

Tabelle 44: Pulverdiffraktogramm von Ho₂Al₃Si₂

h	k	1	Iobe	Icale	$2\Theta_{obs}$	$2\Theta_{calc}$	$\sin^2 \Theta_{obs}$	$\sin^2 \Theta_{calc}$
			003.	calc.	003.	cale.	003.	cale.
0	0	1	33	16	13,753	13,744	0,01434	0,01432
-2	0	1	38	26	20,465	20,484	0,03156	0,03162
1	1	0	45	35	23,911	23,941	0,04291	0,04302
2	0	1	57	32	24,631	24,641	0,04549	0,04553
-1	1	1	12	9	26,818	26,838	0,05378	0,05386
0	0	2	23	15	27,717	27,691	0,05737	0,05727
1	1	1	73	62	28,555	28,554	0,06082	0,06082
-2	0	2	20	19	30,114	30,142	0,06749	0,06761
3	1	0	43	40	35,178	35,221	0,09132	0,09153
-1	1	2	100	100	35,568	35,576	0,09329	0,09333
-3	1	1	76	55	35,957	35,984	0,09527	0,09541
4	0	0	42	29	36,287	36,297	0,09697	0,09702
3	1	1	36	31	39,882	39,876	0,11632	0,11628
-4	0	2	16	17	41,650	41,661	0,12639	0,12645
0	0	3	22	25	42,040	42,072	0,12866	0,12885
0	2	0	30	38	45,215	45,175	0,14778	0,14753
-1	1	3	17	3	47,314	47,380	0,16101	0,16143
3	1	2	20	34	48,632	48,650	0,16955	0,16967
2	0	3	8	7	49,323	49,305	0,17410	0,17398
-2	2	1	9	13	50,102	50,124	0,17929	0,17944
4	0	2	9	5	50,551	50,524	0,18230	0,18212
-4	0	3	11	16	50,853	50,821	0,18434	0,18413
5	1	0	12	10	51,483	51,472	0,18863	0,18855
2	2	1	12	18	52,172	52,172	0,19335	0,19335
0	2	2	8	9	53,850	53,856	0,20505	0,20509
-5	1	2	13	18	54,720	54,694	0,21121	0,21103
-2	2	2	7	13	55,321	55,310	0,21551	0,21543
-2	0	4	7	14	56,699	56,700	0,22548	0,22549
-6	0	2	5	8	57,808	57,835	0,23362	0,23382
4	2	0	18	23	59,308	59,316	0,24479	0,24485
6	0	1	12	18	60,476	60,461	0,25361	0,25349
-5	1	3	6	11	61,973	61,994	0,26506	0,26522
4	0	3	6	11	62,274	62,306	0,26738	0,26763
-4	2	2	9	15	63,141	63,164	0,27410	0,27428
0	2	3	12	24	63,444	63,471	0,27646	0,27667
1	1	4	7	16	64,673	64,660	0,28611	0,28601
-7	1	1	17	35	69,377	69,397	0,32389	0,32405

Tabelle 45: Pulverdiffraktogramm von Er₂Al₃Si₂

h	k	1	Iobs	Icalc	$2\Theta_{obs}$	$2\Theta_{calc}$	$\sin^2 \Theta_{obs}$	$\sin^2\Theta_{calc}$
			005.	cuic.	003.	cure.	003.	cuic.
-4	2	3	9	18	70,365	70,360	0,33199	0,33195
1	3	0	5	6	71,210	71,175	0,33895	0,33866
-5	1	4	6	9	72,288	72,307	0,34788	0,34804
3	1	4	6	6	74,031	74,020	0,36244	0,36235
5	1	3	6	17	74,837	74,881	0,36922	0,36959
-2	2	4	10	18	75,381	75,323	0,37380	0,37332
-6	2	2	10	10	76,336	76,307	0,38189	0,38164
-1	3	2	14	26	77,148	77,170	0,38878	0,38897
6	2	1	9	24	78,613	78,617	0,40128	0,40132
4	2	3	6	16	80,264	80,264	0,41545	0,41545
-8	0	3	6	13	82,395	82,351	0,43383	0,43345
7	1	2	4	18	83,140	83,115	0,44028	0,44006
-7	1	4	9	16	86,083	86,071	0,46584	0,46574
monoklin C: a = 10,069(2) Å					b = 4,007(1) Å β = 100,76(1)°		c = 6,553(1) Å	

(Fortsetzung Tabelle 45)

Tabelle 46: Pulverdiffraktogramm von Tm₂Al₃Si₂

							-	
h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2\Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
0	0	1	38	17	13,748	13,764	0,01432	0,01436
-2	0	1	37	27	20,585	20,594	0,03192	0,03195
1	1	0	57	36	23,990	24,007	0,04319	0,04325
2	0	1	37	33	24,667	24,676	0,04563	0,04566
-1	1	1	13	8	26,910	26,921	0,05414	0,05418
0	0	2	20	15	27,742	27,731	0,05747	0,05743
1	1	1	80	63	28,606	28,607	0,06103	0,06104
-2	0	2	20	20	30,267	30,270	0,06816	0,06817
3	1	0	50	41	35,344	35,343	0,09215	0,09215
-1	1	2	100	100	35,671	35,674	0,09381	0,09383
-3	1	1	60	56	36,144	36,143	0,09623	0,09623
4	0	0	71	29	36,435	36,446	0,09773	0,09779
3	1	1	38	31	39,951	3,966	0,11670	0,00120
-4	0	2	19	16	41,904	41,893	0,12787	0,12780
0	0	3	30	26	42,143	42,135	0,12926	0,12922
0	2	0	32	38	45,350	45,342	0,14861	0,14856
h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{\rm obs.}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
-------	--------	--------	-------------------	--------------------	----------------------	--------------------------	----------------------------	--------------------------------
3	1	2	27	35	48,743	48,722	0,17028	0,17014
2	0	3	11	6	49,312	49,342	0,17403	0,17423
-2	2	1	13	11	50,304	50,285	0,18064	0,18052
1	1	3	18	14	50,625	50,617	0,18280	0,18275
-4	0	3	15	16	51,075	51,080	0,18585	0,18588
5	1	0	10	10	51,710	51,676	0,19018	0,18995
0	2	2	8	9	53,988	53,984	0,20602	0,20599
-2	2	2	9	14	55,507	55,491	0,21685	0,21673
5	1	1	9	15	56,147	56,143	0,22147	0,22144
-2	0	4	18	14	56,914	56,873	0,22705	0,22675
2	2	2	10	15	59,229	59,223	0,24420	0,24415
-4	2	1	18	14	59,565	59,603	0,24672	0,24701
6	0	1	12	18	60,629	60,654	0,25477	0,25496
-5	1	3	11	12	62,313	62,323	0,26768	0,26776
0	2	3	14	24	63,595	63,612	0,27764	0,27778
-3	1	4	11	20	64,031	63,991	0,28106	0,28074
1	1	4	10	17	64,766	64,745	0,28684	0,28668
-7	1	1	18	35	69,783	69,757	0,32721	0,32700
-4	2	3	9	19	70,669	70,664	0,33449	0,33445
1	3	0	12	6	71,408	71,383	0,34059	0,34038
-5	1	4	8	8	72,672	72,677	0,35108	0,35112
0	0	5	7	4	73,589	73,613	0,35874	0,35894
5	1	3	9	17	75,010	74,997	0,37067	0,37057
-2	2	4	9	18	75,589	75,560	0,37556	0,37532
0	2	4	13	18	75,911	75,911	0,37829	0,37829
-1	1	5	11	20	76,711	76,709	0,38507	0,38505
3	3	0	15	10	77,191	77,206	0,38915	0,38928
6	2	1	10	25	78,909	78,874	0,40382	0,40352
-7	1	4	9	17	86,622	86,605	0,47054	0,47039
monok	din C:	a = 10	,022(2)	Å	b = 3,997(1	l) Å	c = 6,539(1)) Å

(Fortsetzung Tabelle 46)

 $\beta = 3,997(1) \text{ A}$ $\beta = 100,54(1)^{\circ}$

			-		J		2 - 2	
h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
1	1	0	7	3	18,442	18,470	0,02568	0,02576
2	0	0	13	7	20,423	20,451	0,03143	0,03151
0	1	1	43	36	26,840	26,867	0,05386	0,05397
0	2	0	19	18	30,983	31,021	0,07134	0,07151
2	1	1	100	100	33,982	34,001	0,08539	0,08549
3	1	0	25	21	34,674	34,671	0,08880	0,08878
2	2	0	28	35	37,442	37,444	0,10302	0,10303
3	0	1	24	22	38,168	38,187	0,10690	0,10700
1	2	1	27	27	39,728	39,733	0,11546	0,11548
4	0	0	12	15	41,604	41,592	0,12612	0,12605
0	0	2	21	26	44,647	44,664	0,14428	0,14438
2	0	2	5	4	49,584	49,593	0,17583	0,17589
4	1	1	3	4	50,226	50,212	0,18012	0,18003
0	3	1	14	20	52,716	52,699	0,19712	0,19700
0	2	2	12	12	55,332	55,374	0,21559	0,21589
2	3	1	12	20	57,129	57,113	0,22863	0,22851
3	1	2	15	16	57,756	57,746	0,23324	0,23316
2	2	2	17	28	59,641	59,656	0,24729	0,24740
4	0	2	11	13	62,681	62,668	0,27053	0,27043
0	4	0	4	10	64,678	64,666	0,28615	0,28605
5	2	1	17	41	66,980	66,991	0,30447	0,30456
4	2	2	5	4	71,590	71,572	0,34209	0,34194
5	1	2	7	15	73,662	73,646	0,35935	0,35921
2	1	3	10	24	75,444	75,433	0,37434	0,37424
3	3	2	9	20	75,656	75,663	0,37613	0,37619
3	0	3	4	6	77,926	77,966	0,39541	0,39575
1	2	3	8	8	79,001	78,959	0,40460	0,40424
0	4	2	4	16	82,011	82,002	0,43051	0,43043
0	3	3	3	10	88,390	88,368	0,48595	0,48576

Tabelle 47: Pulverdiffraktogramm von Y,AISi,

orthorhombisch I: a = 8,678(2) Å b = 5,761(1) Å c = 4,055(1) Å

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{calc.}$
1	1	0	10	5	18,558	18,567	0,02600	0,02602
2	0	0	24	21	20,669	20,685	0,03218	0,03223
0	1	1	52	55	27,068	27,065	0,05477	0,05475
0	2	0	18	25	31,101	31,099	0,07187	0,07186
2	1	1	100	100	34,290	34,308	0,08690	0,08699
3	1	0	23	22	35,000	35,013	0,09042	0,09049
2	2	0	24	38	37,648	37,645	0,10411	0,10409
3	0	1	20	22	38,651	38,614	0,10952	0,10932
1	2	1	18	16	39,971	39,952	0,11682	0,11671
4	0	0	11	12	42,089	42,086	0,12895	0,12893
0	0	2	15	23	45,085	45,116	0,14697	0,14716
4	1	1	9	10	50,725	50,756	0,18348	0,18369
0	3	1	12	23	52,938	52,912	0,19866	0,19848
0	2	2	19	17	55,818	55,809	0,21909	0,21902
2	3	1	12	28	57,392	57,413	0,23056	0,23071
3	3	0	9	13	57,865	57,888	0,23404	0,23421
3	1	2	10	17	58,342	58,352	0,23758	0,23765
2	2	2	18	32	60,146	60,166	0,25110	0,25126
4	0	2	7	11	63,413	63,396	0,27622	0,27609
5	2	1	19	38	67,701	67,680	0,31028	0,31011
4	3	1	6	10	69,807	69,807	0,32741	0,32741
5	1	2	7	15	73,662	73,646	0,35935	0,35921
3	3	2	12	17	76,279	76,276	0,38140	0,38138
0	3	3	4	13	89,184	89,175	0,49288	0,49280

Tabelle 48: Pulverdiffraktogramm von Ho, AlSi,

orthorhombisch I: a = 8,581(2) Å b = 5,747(1) Å c = 4,016(1) Å

					J		2 - 2	
h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\mathrm{obs.}}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
1	1	0	12	5	18,675	18,644	0,02632	0,02624
2	0	0	41	21	20,810	20,808	0,03262	0,03261
0	1	1	65	55	27,130	27,118	0,05501	0,05497
0	2	0	24	25	31,166	31,205	0,07216	0,07234
2	1	1	100	100	34,455	34,427	0,08771	0,08758
3	1	0	25	23	35,239	35,207	0,09162	0,09146
2	2	0	47	38	37,820	37,805	0,10503	0,10495
3	0	1	20	22	38,829	38,787	0,11049	0,11026
1	2	1	21	16	40,092	40,071	0,11749	0,11738
4	0	0	13	12	42,333	42,345	0,13038	0,13045
0	0	2	11	23	45,150	45,175	0,14737	0,14753
2	0	2	8	10	50,240	50,229	0,18021	0,18014
4	1	1	8	10	50,957	51,011	0,18505	0,18541
0	3	1	13	24	53,071	53,079	0,19959	0,19964
0	2	2	11	17	55,952	55,926	0,22006	0,21987
2	3	1	14	28	57,618	57,623	0,23222	0,23226
3	3	0	11	13	58,166	58,148	0,23627	0,23614
2	2	2	23	32	60,328	60,327	0,25248	0,25248
5	2	1	16	38	68,057	68,043	0,31316	0,31304
4	3	1	8	10	70,124	70,134	0,33001	0,33009
3	3	2	18	18	76,528	76,546	0,38351	0,38367
0	4	2	11	16	82,766	82,748	0,43704	0,43688

Tabelle 49: Pulverdiffraktogramm von Er₂AlSi₂

orthorhombisch I: a = 8,531(3) Å b = 5,728(2) Å c = 4,011(1) Å

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{calc.}$
1	1	0	7	5	18,669	18,697	0,02631	0,02639
2	0	0	16	21	20,986	20,992	0,03317	0,03318
0	1	1	37	56	27,225	27,222	0,05539	0,05538
0	2	0	19	25	31,220	31,210	0,07241	0,07236
2	1	1	100	100	34,624	34,627	0,08855	0,08857
3	1	0	14	22	35,429	35,464	0,09258	0,09276
2	2	0	19	38	37,906	37,917	0,10549	0,10555
3	0	1	22	21	39,071	39,096	0,11182	0,11195
1	2	1	15	15	40,189	40,173	0,11804	0,11795
4	0	0	10	12	42,743	42,734	0,13280	0,13274
0	0	2	12	23	45,465	45,438	0,14933	0,14916
2	0	2	5	11	50,586	50,557	0,18254	0,18234
4	1	1	7	11	51,392	51,409	0,18801	0,18812
0	3	1	10	24	53,191	53,146	0,20043	0,20011
4	2	0	4	6	53,862	53,858	0,20513	0,20511
0	2	2	6	18	56,155	56,155	0,22153	0,22153
2	3	1	12	28	57,782	57,764	0,23343	0,23330
3	3	0	8	13	58,330	58,345	0,23749	0,23760
3	1	2	7	17	58,915	58,925	0,24185	0,24192
2	2	2	13	32	60,627	60,621	0,25475	0,25471
4	0	2	6	11	64,111	64,138	0,28169	0,28190
5	2	1	15	37	68,547	68,539	0,31713	0,31707
4	3	1	5	11	70,474	70,470	0,33288	0,33285
4	2	2	6	7	73,030	76,054	0,35406	0,37950
5	1	2	4	20	75,471	75,482	0,37457	0,37466
2	1	3	8	25	76,948	76,925	0,38708	0,38689
3	4	1	3	11	78,589	78,628	0,40108	0,40141
0	4	2	3	16	82,947	82,948	0,43861	0,43861
7	0	1	4	14	83,587	83,547	0,44415	0,44381
2	4	2	2	13	86,752	86,767	0,47167	0,47180

Tabelle 50: Pulverdiffraktogramm von Tm₂AlSi₂

orthorhombisch I: a = 8,457(1) Å b = 5,727(1) Å c = 3,989(1) Å

					5		2 2	
h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{calc.}$
1	1	0	14	5	18,837	18,871	0,02678	0,02688
2	0	0	38	22	21,095	21,106	0,03351	0,03354
0	1	1	86	58	27,268	27,261	0,05556	0,05554
0	2	0	18	26	31,562	31,561	0,07396	0,07396
2	1	1	100	100	34,719	34,730	0,08902	0,08908
3	1	0	26	24	35,678	35,700	0,09385	0,09396
2	2	0	34	38	38,254	38,279	0,10736	0,10750
1	2	1	52	16	40,412	40,428	0,11930	0,11939
4	0	0	11	11	42,950	42,973	0,13403	0,13416
0	0	2	15	24	45,287	45,282	0,14822	0,14819
1	1	2	11	2	49,463	49,468	0,17503	0,17506
2	0	2	8	11	50,463	50,466	0,18171	0,18173
4	1	1	7	10	51,643	51,640	0,18972	0,18970
0	3	1	13	24	53,642	53,623	0,20359	0,20345
0	2	2	11	18	56,242	56,241	0,22216	0,22215
2	3	1	15	29	58,276	58,263	0,23709	0,23699
3	1	2	14	19	58,938	58,956	0,24202	0,24215
2	2	2	20	33	60,735	60,750	0,25558	0,25569
4	0	2	5	10	64,174	64,197	0,28218	0,28236
6	0	0	8	1	66,688	66,656	0,30213	0,30187
5	2	1	17	39	69,010	68,978	0,32090	0,32064
4	3	1	5	10	71,030	71,049	0,33746	0,33762
5	1	2	11	22	75,649	75,678	0,37607	0,37631
3	3	2	9	19	77,311	77,298	0,39017	0,39006
3	0	3	7	7	79,528	79,502	0,40912	0,40890
1	2	3	10	5	80,288	80,302	0,41565	0,41577
7	1	0	7	13	81,867	81,879	0,42926	0,42937

Tabelle 51: Pulverdiffraktogramm von Lu, AISi,

orthorhombisch I: a = 8,412(1) Å b = 5,665(1) Å c = 4,002(1) Å

					•		2 2	
h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{calc.}$
0	0	1	35	24	20,988	21,010	0,03317	0,03324
2	0	0	28	17	26,306	26,284	0,05178	0,05169
2	1	0	52	37	29,430	29,452	0,06452	0,06462
2	0	1	38	39	33,888	33,888	0,08494	0,08494
2	1	1	100	100	36,431	36,459	0,09771	0,09786
2	2	0	11	7	37,510	37,512	0,10338	0,10339
3	1	0	26	20	42,111	42,138	0,12908	0,12923
0	0	2	12	21	42,750	42,771	0,13284	0,13296
3	1	1	9	7	47,531	47,542	0,16240	0,16248
3	2	0	10	3	48,355	48,395	0,16774	0,16800
2	0	2	14	11	50,909	50,899	0,18472	0,18466
2	1	2	34	27	52,751	52,782	0,19736	0,19758
4	1	0	17	25	55,910	55,902	0,21975	0,21969
4	1	1	31	43	60,428	60,388	0,25324	0,25294
3	1	2	18	19	61,601	61,594	0,26220	0,26214
3	3	1	18	26	62,091	62,077	0,26597	0,26586
4	1	2	22	33	72,869	72,861	0,35272	0,35265
2	1	3	21	29	74,193	74,190	0,36380	0,36378
5	3	1	12	22	86,834	86,862	0,47239	0,47263
					-	-		-

Tabelle 52: Pulverdiffraktogramm von Yb, AlSi,

tetragonal P :

a = 6,776(1) Å

c = 4,225(1) Å

Tabelle 53: Pulverdiffraktogramm von BaZn₂Ge₂

							0	0
h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2\Theta_{\rm obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
1	1	0	37	16	27,897	27,867	0,05810	0,05798
1	0	3	92	69	32,212	32,185	0,07696	0,07683
1	1	2	100	100	32,721	32,701	0,07934	0,07925
2	0	0	73	79	39,823	39,819	0,11599	0,11596
1	0	5	44	39	47,495	47,451	0,16217	0,16189
2	1	3	35	56	52,143	52,092	0,19315	0,19280
2	2	0	26	39	57,570	57,579	0,23187	0,23193
1	1	6	29	26	59,906	59,915	0,24929	0,24936
2	1	5	33	46	63,624	63,622	0,27787	0,27785
3	1	2	36	51	67,789	67,812	0,31099	0,31118
2	0	8	21	46	84,977	84,973	0,45622	0,45619
tetrage	onal I:		a = 4,5	23(1) Å		c = 10,565((4) Å	

					U		2 2	
h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$sin^2\Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
1	1	0	33	17	29,035	29,047	0,06284	0,06289
1	0	3	63	63	32,721	32,686	0,07934	0,07918
1	1	2	100	100	33,679	33,717	0,08392	0,08411
2	0	0	47	70	41,590	41,544	0,12604	0,12578
1	1	4	28	11	45,187	45,211	0,14760	0,14775
1	0	5	33	43	47,795	47,785	0,16411	0,16404
2	1	3	42	50	53,823	53,837	0,20486	0,20496
2	1	5	37	49	65,151	65,142	0,28989	0,28981
3	1	2	39	51	70,815	70,811	0,33569	0,33566
tetrago	onal I:		a = 4,3	44(1) Å		c = 10,577(6) Å	

Tabelle 54: Pulverdiffraktogramm von EuZn,Ge,

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
1	0	1	10	6	22,733	22,733	0,03884	0,03884
1	1	0	21	18	30,104	30,124	0,06744	0,06753
1	0	3	71	63	32,741	32,745	0,07944	0,07946
1	1	2	100	100	34,480	34,480	0,08784	0,08784
2	0	0	51	63	43,128	43,124	0,13509	0,13506
1	1	4	17	6	45,325	45,374	0,14846	0,14876
2	0	2	6	2	46,424	46,428	0,15534	0,15537
1	0	5	22	48	47,264	47,263	0,16069	0,16068
2	1	1	5	4	49,303	49,293	0,17397	0,17390
2	1	3	24	49	55,202	55,183	0,21466	0,21452
1	1	6	7	20	60,056	60,039	0,25042	0,25029
2	2	0	32	14	62,634	62,629	0,27016	0,27012
2	1	5	19	53	65,870	65,889	0,29560	0,29575
3	1	0	4	9	71,111	71,053	0,33813	0,33765
3	0	3	7	16	72,487	72,492	0,34954	0,34958
3	1	2	52	15	73,508	73,497	0,35806	0,35797
3	0	5	6	21	82,020	82,046	0,43059	0,43081
2	0	8	6	40	85,443	84,409	0,46027	0,45129

tetragonal I : a = 4,192(1) Å c = 10,811(3) Å

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
0	0	2	46	17	16,707	16,739	0,02111	0,02119
1	0	3	29	15	33,249	33,251	0,08185	0,08186
0	0	4	10	12	33,852	33,850	0,08476	0,08475
1	1	2	100	100	34,814	34,828	0,08950	0,08956
2	0	0	46	50	43,405	43,407	0,13674	0,13675
1	1	4	29	37	46,085	46,073	0,15320	0,15313
1	0	5	14	12	48,189	48,181	0,16666	0,16661
2	1	3	13	10	55,752	55,752	0,21861	0,21861
1	1	6	9	21	61,217	61,192	0,25925	0,25906
2	2	0	13	23	63,077	63,065	0,27360	0,27351
2	2	2	5	7	65,770	65,757	0,29480	0,29470
2	1	5	9	13	66,811	66,842	0,30312	0,30337
2	0	6	5	12	69,801	69,811	0,32736	0,32744
3	1	2	16	45	74,117	74,106	0,36316	0,36307
3	1	4	10	28	81,561	81,563	0,42662	0,42664
2	0	8	8	28	87,226	87,220	0,47580	0,47575
tetrage	onal I :		a = 4,1	66(1) Å		c = 10,584((2) Å	

Tabelle 56: Pulverdiffraktogramm von CaZn₂Si₂

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2\Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
1	0	1	65	40	23,981	23,994	0,04316	0,04321
1	0	3	61	66	34,530	34,506	0,08809	0,08797
1	1	2	100	100	36,389	36,409	0,09750	0,09760
2	0	0	56	48	45,619	45,643	0,15029	0,15044
1	0	5	42	38	49,818	49,833	0,17739	0,17749
2	1	1	42	22	52,214	52,252	0,19364	0,19391
2	1	3	44	49	58,491	58,454	0,23868	0,23841
2	1	5	46	42	69,873	69,870	0,32795	0,32792
3	1	2	55	53	78,275	78,285	0,39839	0,39848
				0			0	
tetragonal I :			a = 3,9	72(1) Å	c = 10,298(6) Å			

Tabelle 57: Pulverdiffraktogramm von GdAlFeSi₂

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{calc.}$
1	0	1	68	34	24,266	24,274	0,04418	0,04421
1	0	3	71	56	35,271	35,266	0,09179	0,09176
1	1	2	100	100	36,920	36,927	0,10026	0,10030
2	0	0	78	48	46,065	46,060	0,15308	0,15305
1	0	5	53	28	51,223	51,225	0,18685	0,18687
2	1	3	59	43	59,321	59,311	0,24489	0,24481
tetragonal I :			a = 3,938(1) Å			c = 9,991(2) Å		

Tabelle 58: Pulverdiffraktogramm von GdFe₂Si₂

Tabelle 59:	Pulverdiffraktogramm v	ہon Tm₄Zn₄Ge
		- 4 5 - 6

h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
0	0	2	13	2	11,661	11,700	0,01032	0,01039
1	1	0	16	10	21,679	21,711	0,03537	0,03547
0	0	4	11	5	23,491	23,524	0,04144	0,04155
1	1	3	16	16	28,046	28,077	0,05871	0,05884
0	6	0	9	8	29,092	29,077	0,06308	0,06302
0	4	4	14	15	30,559	30,585	0,06945	0,06956
0	2	5	14	14	31,138	31,114	0,07204	0,07193
1	3	3	13	8	31,339	31,317	0,07295	0,07285
1	1	4	53	37	32,244	32,226	0,07711	0,07702
1	5	1	28	31	32,853	32,876	0,07997	0,08008
1	5	2	21	16	34,467	34,486	0,08777	0,08787
1	3	4	23	28	35,122	35,120	0,09104	0,09103
0	0	6	20	22	35,597	35,610	0,09343	0,09350
1	5	3	100	100	37,042	37,033	0,10090	0,10086
0	6	4	12	11	37,752	37,735	0,10467	0,10458
0	8	1	5	4	39,564	39,580	0,11454	0,11463
1	5	4	23	21	40,359	40,365	0,11900	0,11903
1	1	6	20	11	42,071	42,092	0,12884	0,12897
2	0	0	52	62	43,124	43,092	0,13506	0,13487
1	7	3	12	11	44,439	44,417	0,14300	0,14287

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$sin^2 \Theta_{obs.}$	$sin^2\Theta_{calc.}$
0	8	4	5	6	46,459	46,146	0,15556	0,15359
0	6	6	7	10	46,586	46,610	0,15637	0,15652
1	7	4	14	14	47,358	47,320	0,16129	0,16105
0	0	8	5	4	48,131	48,121	0,16629	0,16622
1	3	7	12	12	49,757	49,719	0,17698	0,17673
1	9	2	7	3	51,069	51,082	0,18581	0,18590
0	4	8	4	4	52,326	52,299	0,19442	0,19423
0	10	3	16	25	52,946	52,904	0,19872	0,19842
2	4	4	12	11	53,785	53,762	0,20459	0,20443
1	3	8	12	22	55,368	55,346	0,21585	0,21569
2	0	6	11	18	57,091	57,094	0,22835	0,22837
2	2	6	6	6	58,075	58,045	0,23560	0,23537
2	6	4	9	10	58,601	58,593	0,23950	0,23944
1	7	7	6	3	59,557	59,570	0,24666	0,24676
1	11	2	5	5	60,810	60,780	0,25615	0,25592
2	2	7	14	10	62,493	62,501	0,26907	0,26913
2	8	4	6	6	64,931	64,970	0,28815	0,28845
2	6	6	6	10	65,289	65,340	0,29098	0,29138
1	3	10	7	6	67,583	67,566	0,30933	0,30919
2	10	1	5	7	67,973	67,978	0,31248	0,31252
1	7	9	9	12	70,118	70,107	0,32996	0,32987
0	4	11	8	7	71,590	71,611	0,34209	0,34227
1	7	10	6	8	76,012	76,020	0,37914	0,37921
1	15	0	7	18	81,673	81,672	0,42759	0,42758
0	16	4	5	8	88,796	88,818	0,48949	0,48969
orthorhombisch C : $a = 4,195(1)$ Å			b = 18,411(3) Å		c = 15,115(2) Å			

(Fortsetzung Tabelle	59)
----------------------	-----

					-		4 3 0	
h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
0	4	1	14	4	20.179	20.219	0.03069	0.03081
1	1	0	17	11	21,744	21,779	0,03558	0.03569
0	4	2	8	1	22,671	22,681	0,03863	0,03867
0	0	4	11	5	23,605	23,624	0,04184	0,04190
1	1	3	20	16	28,163	28,179	0,05920	0,05926
0	6	0	15	9	29,170	29,175	0,06341	0,06343
0	6	1	10	2	29,777	29,784	0,06602	0,06605
0	4	4	16	15	30,688	30,705	0,07002	0,07010
0	2	5	16	14	31,227	37,906	0,07244	0,10549
1	5	0	61	26	32,412	32,430	0,07789	0,07798
1	5	1	29	31	32,965	32,985	0,08050	0,08059
1	5	2	21	16	34,577	34,604	0,08832	0,08845
1	3	4	27	28	35,236	35,252	0,09161	0,09169
0	0	6	16	22	35,729	35,764	0,09411	0,09428
1	5	3	69	100	37,153	37,164	0,10149	0,10155
0	8	1	7	4	39,728	39,715	0,11546	0,11538
1	5	4	24	21	40,529	40,515	0,11996	0,11988
1	1	6	12	11	42,257	42,264	0,12993	0,12997
2	0	0	100	61	43,232	43,232	0,13571	0,13571
1	3	6	14	4	44,600	44,613	0,14399	0,14407
0	8	4	7	6	46,334	46,318	0,15477	0,15467
1	7	4	11	12	47,490	47,490	0,16214	0,16214
1	3	7	15	11	49,932	49,926	0,17815	0,17811
0	4	8	6	4	52,520	52,527	0,19576	0,19581
0	10	3	20	25	53,078	53,097	0,19964	0,19977
2	2	5	23	10	54,337	54,300	0,20849	0,20823
2	0	6	12	18	57,324	57,315	0,23006	0,22999
0	10	5	11	0	58,888	58,892	0,24164	0,24167
1	9	6	13	4	62,728	62,733	0,27089	0,27093
0	8	9	11	4	69,524	69,501	0,32509	0,32490
3	3	3	10	2	71,906	71,914	0,34471	0,34478
1	1	11	9	8	72,853	72,870	0,35259	0,35273
1	13	4	13	1	75,374	75,357	0,37375	0,37360
3	3	6	6	2	80,269	80,272	0,41549	0,41551
1	15	0	14	17	82,011	81,995	0,43051	0,43037
.1				00(1) Å	1 10	051(0) Å	15.050	

Tabelle 60: Pulverdiffraktogramm von Lu₄Zn₅Ge₅

orthorhombisch C : a = 4,182(1) Å b = 18,351(2) Å c = 15,052(2) Å

h	k	l	I _{obs.}	Icalc.	$2\Theta_{ m obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \Theta_{\text{calc.}}$
1	1	0	18	6	15,381	15,380	0,01791	0,01791
2	0	0	8	3	21,797	21,817	0,03575	0,03581
2	1	1	25	14	25,635	25,620	0,04922	0,04916
2	0	2	13	2	26,735	26,720	0,05345	0,05339
0	0	4	21	15	30,753	30,756	0,07031	0,07032
2	1	3	10	6	33,751	33,762	0,08427	0,08432
1	1	4	22	10	34,570	34,559	0,08828	0,08823
2	2	2	42	18	34,790	34,756	0,08938	0,08921
3	1	2	100	100	38,208	38,207	0,10711	0,10711
2	1	5	63	58	46,314	46,324	0,15465	0,15471
3	2	3	89	74	46,525	46,519	0,15598	0,15594
0	0	6	17	16	46,884	46,879	0,15826	0,15823
3	3	0	23	13	47,324	47,336	0,16107	0,16115
1	1	6	16	11	49,642	49,629	0,17622	0,17613
4	2	0	21	12	50,044	50,068	0,17890	0,17906
4	1	3	9	7	51,961	51,940	0,19190	0,19176
4	0	4	12	17	55,022	55,050	0,21337	0,21357
2	2	6	7	8	57,300	57,296	0,22988	0,22985
5	1	0	10	12	57,701	57,693	0,23283	0,23277
4	2	4	11	13	59,918	59,918	0,24938	0,24938
4	4	0	12	16	64,698	64,722	0,28631	0,28649
1	1	8	8	7	66,298	66,322	0,29901	0,29920
5	1	4	8	7	66,861	66,809	0,30352	0,30310
3	3	6	9	14	68,820	68,824	0,31935	0,31938
5	2	5	12	17	74,900	74,872	0,36975	0,36951
6	3	1	11	16	79,314	79,313	0,40729	0,40728
4	0	8	9	24	81,289	81,320	0,42427	0,42454
6	2	4	12	25	81,783	81,771	0,42854	0,42844
7	1	2	8	12	85,997	86,012	0,46510	0,46523

Tabelle 61: Pulverdiffraktogramm von SrCu₉Si₄

tetragonal I:	
---------------	--

a = 8,141(1) Å c = 11,619(2) Å

							5 4	
h	k	l	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{\text{calc.}}$
2	2	0	17	7	21,638	21,655	0,03523	0,03529
2	1	1	14	11	25,435	25,426	0,04846	0,04843
2	0	2	20	7	26,495	26,505	0,05251	0,05255
0	0	4	29	15	30,473	30,471	0,06907	0,06906
2	2	0	13	2	30,773	30,813	0,07040	0,07058
2	1	3	9	5	33,451	33,479	0,08282	0,08296
1	1	4	23	14	34,251	34,249	0,08671	0,08670
2	2	2	42	22	34,491	34,481	0,08789	0,08784
3	1	2	100	100	37,909	37,906	0,10551	0,10549
2	1	5	47	46	45,905	45,895	0,15207	0,15201
3	2	3	52	60	46,164	46,138	0,15370	0,15354
4	0	2	12	7	46,925	46,909	0,15852	0,15842
1	1	6	15	13	49,184	49,160	0,17318	0,17303
4	2	0	22	14	49,682	49,676	0,17649	0,17645
4	0	4	15	19	54,582	54,580	0,21023	0,21022
2	2	6	10	10	56,779	56,764	0,22607	0,22596
5	1	0	12	14	57,238	57,232	0,22942	0,22938
4	2	4	12	16	59,401	59,403	0,24549	0,24550
4	4	0	11	15	64,198	64,191	0,28237	0,28231
1	1	8	8	8	65,656	65,654	0,29389	0,29388
4	0	6	9	7	65,996	65,988	0,29660	0,29654
5	1	4	9	9	66,218	66,227	0,29837	0,29844
3	3	6	9	14	68,159	68,184	0,31398	0,31419
6	3	1	8	13	78,613	78,618	0,40128	0,40133
4	0	8	8	23	80,491	80,490	0,41740	0,41739
6	2	4	10	26	81,032	81,020	0,42206	0,42196
4	2	8	8	14	84,541	84,569	0,45243	0,45268

Tabelle 62: Pulverdiffraktogramm von BaCu_sSi₄

tetragonal I: a = 8,201(1) Å c = 11,725(1) Å

h	k	1	I _{obs.}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs.}$	$2\Theta_{\text{calc.}}$	$\sin^2 \Theta_{obs.}$	$\sin^2\Theta_{calc.}$
1	1	0	22	14	15,121	15,131	0,01731	0,01733
2	2	0	8	4	30,533	30,535	0,06933	0,06934
2	2	2	34	18	34,150	34,119	0,08621	0,08606
2	0	4	40	52	37,169	37,168	0,10157	0,10157
3	1	2	63	94	37,510	37,514	0,10338	0,10340
2	1	5	100	99	45,225	45,229	0,14784	0,14786
3	2	3	80	96	45,624	45,622	0,15032	0,15031
4	1	1	56	100	45,824	45,817	0,15157	0,15152
3	3	0	27	33	46,505	46,530	0,15585	0,15601
4	0	4	13	28	53,901	53,924	0,20541	0,20557
2	2	6	9	9	55,899	55,924	0,21967	0,21985
3	3	4	12	14	56,358	56,345	0,22300	0,22290
3	1	6	8	10	58,260	58,290	0,23697	0,23719
5	1	2	8	10	58,938	58,946	0,24202	0,24208
4	4	0	7	17	63,561	63,558	0,27738	0,27735
5	1	4	9	16	65,459	65,449	0,29233	0,29225
6	1	1	6	4	69,501	69,497	0,32490	0,32487
4	1	7	11	29	72,818	72,808	0,35230	0,35221
5	2	5	8	24	73,197	73,247	0,35546	0,35588
2	1	9	8	20	76,336	76,349	0,38189	0,38200
5	4	3	7	20	77,617	77,642	0,39278	0,39299
4	0	8	8	19	79,189	79,194	0,40622	0,40626
6	2	4	16	46	80,070	80,048	0,41378	0,41359
5	5	0	6	13	82,369	82,342	0,43360	0,43337
4	2	8	8	16	83,215	83,228	0,44093	0,44104
4	1	9	12	37	88,420	88,396	0,48621	0,48600
7	2	3	10	39	89,641	89,656	0,49687	0,49700

Tabelle 63: Pulverdiffraktogramm von SrCu₉Ge₄

tetragonal I : $a = 8,274(1) \text{ Å} \quad c = 11,913(2) \text{ Å}$

h	k	1	I _{obs}	I _{calc.}	$2\Theta_{\rm obs}$	$2\Theta_{\rm calc}$	$\sin^2 \Theta_{obs}$	$\sin^2\Theta_{calc}$
9	0	2	24	0	25 075	25 083	0.05051	0.05054
2	2	ñ	19	5 7	20,273	20,000	0,05051	0,05054
2 1	د 1	1	26	26	30,273	33 120	0,00010	0,00024
2	2	- - 2	30 47	20 24	33,412	33,425	0,08265	0,00272
2	~ 1	õ	40	26	33 952	33 964	0.08525	0,00400
2	0	4	67	~0 55	36 829	36 827	0,00020	0,00001
~ 3	1	2	96	100	37 189	37 197	0 10168	0,00070
2	1	$\tilde{\overline{5}}$	78	82	44 805	44 804	0 14525	0 14524
$\tilde{3}$	2	3	100	81	45.244	45.224	0.14796	0.14783
4	1	1	74	84	45,445	45,433	0,14920	0.14913
3	3	Ō	25	22	46.144	46,140	0.15358	0,15355
1	1	6	21	16	47,923	47.900	0.16494	0.16479
3	3	2	20	14	48.724	48.695	0.17016	0.16997
4	2	2	8	1	51,263	51,249	0.18713	0,18703
4	0	4	20	31	53,443	53,437	0,20219	0,20215
2	2	6	10	12	55,361	55,385	0,21580	0,21597
3	3	4	13	16	55,822	55,835	0,21912	0,21921
5	1	0	9	11	56,182	56,193	0,22172	0,22180
3	1	6	11	13	57,720	57,728	0,23297	0,23303
4	2	4	12	14	58,139	56,166	0,23607	0,22161
5	1	2	11	14	58,401	58,428	0,23801	0,23822
0	0	8	8	10	61,621	61,656	0,26235	0,26262
4	4	0	11	17	62,998	62,997	0,27299	0,27298
4	0	6	8	8	64,437	64,633	0,28425	0,28579
5	1	4	11	16	64,840	64,844	0,28743	0,28746
5	3	0	11	9	65,140	65,171	0,28980	0,29004
3	3	6	10	13	66,618	66,581	0,30157	0,30127
6	0	0	9	7	67,296	67,307	0,30701	0,30710
4	1	7	13	23	72,077	72,072	0,34613	0,34609
6	1	3	10	19	72,876	72,851	0,35278	0,35257
2	1	9	10	16	75,536	75,526	0,37511	0,37503
5	4	3	11	16	76,912	76,902	0,38678	0,38669
4	0	8	9	19	78,390	78,359	0,39938	0,39911
6	2	4	25	45	79,267	79,267	0,40688	0,40688
3	3	8	13	4	80,312	80,349	0,41586	0,41618
1	1	10	7	3	81,623	81,652	0,42716	0,42741
5	3	6	8	16	82,826	82,850	0,43756	0,43777
6	4	0	12	3	83,527	83,523	0,44363	0,44360
1	Z	1	y 10	15	84,962	84,978	0,45609	0,45623
4	1	y o	12	29	81,454	87,410	0,47779	0,47741
1	L	3	13	31	88,775	88,740	0,48931	0,48906
tetrage	onal I:		a = 8,3	40(1) Å	c = 12	2,025(1) Å		

Tabelle 64: Pulverdiffraktogramm von BaCu₉Ge₄

Anhang B

Anhang B: Literaturverzeichnis

- 1 R. HOFFMANN Solid and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures Verlag Chemie (VCH), Weinheim 1988
- R. DRONSKOWSKI, P. BLÖCHL Crystal Orbital Hamiltonian Population (COHP) Energy-resolved visualization of chemical bonding in solid states based on density-functional calculations J. Phys. Chem. 97, 8617 (1993)
- K. R. ANDRESS, E. ALBERTI
 Röntgenographische Untersuchung der Legierungsreihe Aluminium–Barium Z. Metallkd. 27(6), 126 (1935)
- 4 Z. BAN, M. SIKIRICA The Crystal Structure of Ternary Silicides ThM₂Si₂ Acta Cryst. **18**, 594 (1965)
- 5 E.I. GLADYSHEVSKII, P.I. KRYJAKEVICH, O.I. BODECK Crystal Structure of the Compound CaAl₂Si₂ and its Analogs Ukrainian Physics Journal **12(3)**, 447 (1967)
- $\begin{array}{ll} 6 & P. \ KL \ddot{U} FERS, \ A. \ MEWIS \\ & \ AB_2 X_2 \ Verbindungen \ im \ CaAl_2 Si_2 \ Typ \ III. \\ & \ Zur \ Struktur \ der \ Verbindungen \ CaZn_2 P_2, \ CaCd_2 P_2, \ CaZn_2 As_2 \ und \ CaZn_2 As_2 \\ & \ Z. \ Naturforsch. \ 32b, \ 753 \ (1977) \end{array}$
- 7 P. KLÜFERS, A. MEWIS, H.-U. SCHUSTER AB_2X_2 -Verbindungen im CaAl₂Si₂-Typ IV: Zur Struktur von ThCu₂P₂, YbZn₂P₂ und YbZnCuP₂ sowie den verwandten Verbindungen YbCu₃P₂ und YbCu₂P₂ Z. Kristallogr. **149**, 221 (1979)
- P. KLÜFERS, A. MEWIS AB₂X₂-Verbindungen mit CaAl₂Si₂-Struktur X: Zur Struktur neuer ternärer Erdalkaliphosphide und –arsenide Z. Kristallogr. 169, 135 (1984)
- R. NESPER, H.G. VON SCHNERING, J. CURDA
 GdAl₂Si₂, eine unerwartete Verbindung im CaAl₂Si₂-Typ
 Z. Naturforsch. 37b, 1514 (1982)

- 10 D. JOHRENDT Ternäre Palladiumverbindungen der 5. Hauptgruppe und Untersuchungen in den Systemen Seltenerdmetall–Aluminium–Germanium Dissertation, Universität zu Köln (1993)
- 11 C. KRANENBERG Untersuchungen zum Existenzgebiet des CaAl₂Si₂-Strukturtyps Diplomarbeit Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (1997)
- 12 C. KRANENBERG, D. JOHRENDT, A. MEWIS Untersuchungen zum Existenzgebiet des CaAl₂Si₂-Strukturtyps bei ternären Siliciden Z. Anorg. Allg. Chem. 625, 1787 (1999)
- G.M. SHELDRICK
 Structure Determination System
 Release 4.21/V
 Siemens Analytical X-ray Instruments
 Madison, WI, USA, 1990
- 14 XRED 1.09 STOE Data Reduction Program STOE & Cie GmbH Darmstadt, 1997
- 15 G.M. SHELDRICK SHELX-97, Crystal Structur Refinement Universität Göttingen (1997)
- 16 W. KRAUS, G.NOLZE Powdercell, Version 2.3 für Windows Bundesamt für Materialforschung, Berlin
- 17 K. BRANDENBURG Diamond, Version 2.1 Crystal Impact GbR
- R. HOFFMANN An Extended Hückel Theory I. Hydrocarbons J. Chem. Phys. 39, 1397 (1963)
- 19 H.L. SHRIVER The LMTO Method Springer-Verlag, Berlin (1984)

- 20 P. HOHENBERG UND W. KOHN Inhomogeneous Electron Gas Phys. Rev. **B136**, 864 (1964)
- 21 W. KOHN UND L.J. SHAM Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects Phys. Rev. A140, 1133 (1965)
- J. KORRINGAOn the calculation of the energy of a block wave in a metal Physica 13, 392 (1947)
- W. KOHN, N. ROSTOKER
 Solution of the Schrödinger Equation in Periodic Lattices with an Application to Metallic Lithium Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- 24 O.K. ANDERSEN, O. JEPSEN, G. KRIER, A. BURKHARDT The TB-LMTO-ASA program Max-Planck-Institut für Festkörperforschung (1994-96)
- P.E. BLÖCHL, O. JEPSEN, O.K. ANDERSEN
 Improved tetrahedon method for Brillouin-zone integrations Phys. Rev. B, 49, 16223 (1994)
- 26 KEITHLEY Low Level Measurements 5th Edition
- 27 C. KRANENBERG Leitmess, Version 2.5 Programm zur Steuerung von Leitfähigkeitsmessungen Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unveröffentlicht
- B. EISENMANN, N. MAY, W. MÜLLER, H. SCHÄFER
 Eine neue strukturelle Variante des BaAl₄-Typs: Der CaBe₂Ge₂-Typ
 Z. Naturforsch. 27b, 1155 (1972)
- 29 P. SCHOBINGER-PAPAMANTELLOS, F. HULLIGER The magnetic structure of EuAl₂Si₂ J. Less-Common Met., **146**, 327 (1989)

- 30 A.A. MURAVEVA, O.S. ZARECHNYUK, E.I. GLADYSHEVSKII The systems Y-Al-Si(Ge, Sn) in the range of 0-33,3 At% Y Inorganic Materials, **7(1)**, 34 (1971)
- H. FLANDORFER, D. KACZOROWSKI, J. GÖBNER, P. ROGL, R. WOUTERS, C. GODART, A. KOSTIKAS
 The Systems Ce-Al-(Si, Ge): Phase Equilibria and Physical Properties
 J. Solid State Chem. 137, 191 (1998)
- V.V. NEMOSHKALENKO, V.YA. NAGORNYI, B.P. MAMKO, P.K. NIKOLYUK,
 P.V. GEL. R.V. LUTSIV, M.D. KOTERLIN
 Electron structure of ternary intermetallic compounds of RAl₂Si₂ type
 Ukrain. Fiz. Zh., 26, 1381 (1981)
- V.V. NEMOSHKALENKO, V.YA. NAGORNYI, P.K. NIKOLYUK, V.A. YATSNEKO,
 B.P. MAMKO, A.I. SENKEVICH, P.V. GEL, M.D. KOTERLIN, R.V. LUTSIV
 Electronic structure of intermetallic compounds of RAl₂Si₂ type
 Metallofizika (Akad. Nauk. Ukr. SSR., Otd. Fiz.), 7(3), 22 (1985)
- 34 O.S. ZARECHNYUK, A.O. MURAVIOVA, E.I. GLADYSHEVSKII New Intermetallic Compounds (Lanthanium-Aluminium-Germanium and Cerium-Aluminium-Germanium Systems) of La₂O₂S-Type Structure Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR., Ser. A32, 753 (1970)
- 35 J.T. ZAHO, H. BORRMANN, S. PASCHEN, W. SCHNELLE UND YU. GRIN Crystal structure of ytterbium-dialuminium-digermanium, YbAl₂Ge₂ Z. Kristallogr, NCS **215**, 200 (2000)
- 36 T.I. JANSON, M.B. MANYAKO, O.I. BODAK Monoclinic $Y_2Al_3Si_2$ with a new structure type Acta Cryst., **C50**, 1377 (1994)
- 37 C. KRANENBERG, A.MEWIS
 Darstellung und Kristallstrukturen von Ln₂Al₃Si₂ und Ln₂AlSi₂ (Ln: Y, Tb-Lu)
 Z. Anorg. Allg. Chem., 626, 1448 (2000)
- 38 D. JOHRENDT, A. MEWIS, K. DRESCHER, S. WASSER, G.MICHELS Y_2AlGe_2 eine supraleitende metallische Zintl-Verbindung Z. Anorg. Allg. Chem., **622**, 589 (1996)
- 39 L. PAULING
 Die Natur der chemischen Bindung
 S. 379, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1976

- E.V. SAMPATHKUMARAN, K.H. FRANK, G. KALKOWSKI, G. KAINDL,
 M. DOMKE, G. WORTMANN
 Valence instability in YbPd₂Si₂:
 Magnetic susceptibility, x-ray absorption and photoemission studies
 Phys. Rev. B, 29, 5702 (1984)
- R. PÖTTGEN, P.E. ARPE, C. FELSER, D. KUßMANN, R. MÜLLMANN, B.D. MOSEL, B KÜNNEN, G. KOTZYBA
 Structure and Properties of YbZnSn, YbAgSn and Yb₂Pt₂Pb
 J. Solid State Chem. 145, 668 (1999)
- K. KATOH, T. TAKABATAKE, A. MINAMI, I. OGURO, H. SAWA Crystal growth of Yb-T-X (T = Cu, Ag, Pt, Au; X = Sn, Sb) and the magnetic transport properties J. Alloys Comp. 261, 32 (1997)
- 43 D. KUßMANN, R. PÖTTGEN, R. KÜNNEN, B. KOTZYBA, R. MÜLLMANN Dimorphic YbPdSn with ZrNiAl and TiNiSi type structure Z. Kristallogr. **213**, 356 (1998)
- 44 K. DELLER, B. EISENMANN Ternäre Erdalkali-Element(V)-Verbindungen AMg_2B_2 mit A = Ca, Sr, Ba und B = As, Sb, Bi Z. Naturforsch. **32b**, 612 (1977)
- P. KLÜFERS
 Kristallchemische Untersuchungen an ternären Phosphiden und Arseniden mit CaAl₂Si₂- oder verwandter Struktur
 Dissertation, Universität zu Köln (1978)
- 46 M.D. KOTERLIN, R.N. KRIPJAKEVICH, O.I. BODAK Some Electrophysical Properties of CaAl₂Si₂ Monocrystals Fiz. Elektron. 14, 68 (1977)
- A. MEWIS AB₂X₂-Verbindungen im CaAl₂Si₂-Typ, IV Zur Struktur der Verbindungen CaZn₂Sb₂, CaCd₂Sb₂, SrZn₂Sb₂ und SrCd₂Sb₂ Z. Naturforsch. 33b, 382 (1978)
- H. FLANDORFER, P. ROGL
 The Crystal Structure of Two Novel Compounds: CeAlSi₂ and Ce₃Al₄Si₆
 J. Solid State Chem. 127, 308 (1996)

- P. VILLARS, L.D. CALVERT
 Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Compounds
 American Society for Metals, Materials Park, OH 44073, 2nd ed. (1991)
- 50 A. RAMAN Structural Data of some rare earth alloys Naturwissenschaften, **54**, 560 (1967)
- L. FRIK, A. MEWIS
 Stapelvarianten aus SrPtSb- und CaAl₂Si₂-analogen Baublöcken
 Z. Anorg. Allg. Chem., 625, 126 (1999)
- 52 X.-Z. CHEN, B. SIEVE, R. HENNIG, A.J. SCHULTZ, P. BRAZIS, C.R. KANNEWURF, J.A. COWEN, R. CROSBY UND M.G. KANATZIDIS $Ln_2Al_3Si_2$ (Ln = Ho, Er, Tm): neue Silicide aus Aluminiumschmelzen Angew. Chem, **111**, 695 (1999)
- W. RIEGER, H. NOWOTNY, F. BENESOVSKY
 Die Kristallstruktur von B₂CoW₂ und isotype Phasen
 Monatshefte für Chemie, 97, 378 (1966)
- 54 W.H. ZACHARIASEN
 Crystal Chemical Studies of then 5f-Series of Elements.
 VIII. Crystal Structure Studies of Uranium Silicides and of CeSi₂, NpSi₂ and PuSi₂
 Acta Cryst., 2, 94 (1949)
- 55 G. STEINBERG, H.-U. SCHUSTER Ternäre Silicide des Lithiums mit Yttrium oder Neodym mit modifizierter U_3Si_2 -Struktur Z. Naturforsch. **34b**, 1237 (1979)
- 56 A.T. TYVANCHUK, T.I. YANSON, B.YA. KOTUR,
 O.S. ZARECHNYUK, M.L. KHARAKTEROVA
 Isothermal Section of the Sc–Al–Si System at 770°K
 Izvest. Akad. Nauk SSSR. Metally. 4, 187 (1988)
- 57 T.I. YANSON, O.I. ZARECHNYUK Crystalline Structure of the Dy₂Al₂Si Compound Vestn. L'vov. Unta. Ser. Chim., **11**, 25 (1984)

- B. EISENMANN, N. MAY, W. MÜLLER, H. SCHÄFER,
 A. WEISS, J. WINTER, G. ZIEGLEDER
 Neue Vertreter des ThCr₂Si₂-Typs und dessen Verwandtschaft
 zum Anti-PbFCl-Gitter
 Z. Naturforsch. 25b, 1350 (1970)
- 59 W. DÖRRSCHEIDT, N. NIESS, H. SCHÄFER Neue Verbindungen AB_2X_2 (A = Erdalkalimetall, B = Übergangselement, X = Element(IV)) im ThCr₂Si₂-Typ Z. Naturforsch. **31b**, 890 (1976)
- A. GRYTSIV, A. LEITHE-JASPER, H. FLANDORFER, P. ROGL,
 K. HIEBL, C. GODART, T. VELIKANOVA
 Novel ytterbium-zinc-silicides and germanides grown from zinc-flux
 J. Alloys Comp. 266, 7 (1998)
- 61 I. MAYER, I. FELNER Europium Silicides and Germanides of the EuM₂X₂ Type J. Phys. Chem. Solids **38**, 1031 (1977)
- 62 W. RIEGER, E. PARTHÉ Ternäre Erdalkali- und Seltene Erdmetall-Silicide und –Germanide mit ThCr₂Si₂-Struktur Monatsh. Chem. **100**, 444 (1969)
- 63 A. MEWIS Ternäre Phosphide mit ThCr₂Si₂-Struktur Z. Naturforsch. **35b**, 141 (1980)
- I. PILCHOWSKI, A. MEWIS Ternäre BaAl₄-Varianten Darstellung und Struktur von CaCu₂As₂, Ca₂Cu₆P₅ und Ba₂Cu₃P₄ Z. Anorg. Allg. Chem. 581, 173 (1990)
- 65 J. DÜNNER Kristallchemische Untersuchungen an ternären Kupferverbindungen mit unedlen Metallen und Elementen der 5. Hauptgruppe Dissertation, Universität zu Köln (1994)
- M. PFISTERER, G. NAGORSEN
 Bindungsverhältnisse und magnetische Eigenschaften ternärer Arsenide ET₂As₂
 Z. Naturforsch. 38b, 811 (1983)

- R. PÖTTGEN, D. JOHRENDT
 Equiatomic Intermetallic Europium Compounds:
 Syntheses, Crystal Chemistry, Chemical Bonding and Physical Properties
 Chem. Mater. 12, 875 (2000)
- R. HOFFMANN, C. ZHENG
 Making and Breaking Bonds in the Solid States: The ThCr₂Si₂ Structure
 J. Phys. Chem. 89, 4175 (1985)
- D. JOHRENDT, C. FELSER, O. JEPSEN, O.K. ANDERSEN, A. MEWIS, J. ROUXEL
 LMTO Band Structure Calculations of
 ThCr₂Si₂-Type Transition Metal Compounds
 J. Solid State Chem. 130, 254 (1997)
- B. MALAMAN, G. VENTURINI, R. WELTER, E. RESSOUCHE Neutron diffraction studies of CaMn₂Ge₂ and BaMn₂Ge₂ compounds: first examples of antiferromanetic Mn planes in ThCr₂Si₂-type structure compounds J. Alloys Comp. 210, 209 (1994)
- O.I. BODAK
 Crystal Structure of CeNi_{8,5}Si_{4,5}
 Soviet Physics Crystallography, 24(6), 732 (1979)
- 72 D.P. SHOEMAKER, R.E. MARSH, F.J. EWING, L. PAULING Interatomic Distances and Atomic Valences in NaZn₁₃ Acta Cryst. 5, 637 (1952)
- P.B. BRAUN, J.L. MEIJERING
 The copper-rich part of the copper-barium system
 Recueil des travaux chimiques des pays-bas, 78, 71 (1959)
- 74 W. TANG, J. LIANG, Y. ZHAO, Y. GUO, G. RAO, F. YANG New intermetallic compounds RCo_9Si_4 (R = Pr, Nd) with a tetragonal NaZn₁₃-derivative structure J. Alloys Comp. **226**, 139 (1995)
- Y. ZHAO, J. LIANG, G. RAO, Y. GUO. W. TANG, C. DONG, F. WU Phase relations in th Nd–Co–Si system at 800°C J. Alloys Comp. 241, 191 (1996)

76 I.D. SHEHERBA, Y.K. GORLENKO, N.V. NIKOLIC, V.G. SINYUSHKO, M.M. RISTIC Magnetic properties, electronic structure and X-ray spectra of RCo_9Si_4 (R = Y,Gd,Tb) J. Serb. Chem. Soc. **57(3)**, 179 (1992) Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von Juli 1997 bis März 2000 im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Mewis durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. A. Mewis danke ich sehr herzlich für sein stetes Interesse an dieser Arbeit sowie für viele weiterführende Diskussionen und Anregungen.

Bei Herrn Prof. Dr. D. Mootz möchte ich mich sehr für seine Bereitschaft bedanken, für diese Arbeit als Zweitgutachter zur Verfügung zu stehen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Dirk Johrendt für seine wertvolle Hilfe bei den Bandstrukturrechnungen und die Bereitstellung der dafür notwendigen Computerprogramme. Seine stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft hat sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Den Mitarbeitern des Anorganisch-Chemischen Institutes und des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Münster danke ich für die gute Zusammenarbeit, insbesondere Herrn Prof. Dr. R. Pöttgen für die zahlreichen magnetischen Untersuchungen dieser Arbeit.

Ganz besonders möchte ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen des Institutes für ihre kollegiale Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken.

Allen hier nicht namentlich Erwähnten, die in irgendeiner Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei es durch Gespräche, einzelne Messungen, Hilfe bei Computer- oder sonstigen Problemen, möchte ich ebenfalls herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.