

- [1] Für neuere Beispiele sequenzspezifischer DNA-alkylierender Verbindungen siehe: a) E. A. Lukhtanov, I. V. Kutyavin, V. V. Gorn, M. W. Reed, A. D. Adams, D. D. Lucas, R. B. Meyer, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6214–6225; b) K. Nakatani, A. Okamoto, I. Saito, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2881–2883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2794–2797; c) K. Nakatani, J. Shirai, S. Sando, I. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7625–7635; d) J. A. Hartley, *Molecular Basis of Specificity in Nucleic Acid-Drug Interaction* (Hrsg.: B. Pullman, J. Jortner), Kluwer, Dordrecht, **1990**, S. 513–530; e) B. F. Baker, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8266–8268.
- [2] a) D. L. Boger, D. S. Johnson, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1542–1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1438–1474; b) D. L. Boger, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 20–29; c) D. L. Boger, D. S. Johnson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 3642–3649; d) H. Sugiyama, M. Hosoda, I. Saito, A. Asai, H. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 7197–7200.
- [3] H. Sugiyama, K. Ohmori, K. L. Chan, M. Hosoda, A. Asai, H. Saito, I. Saito, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2179–2182.
- [4] K. Yamamoto, H. Sugiyama, S. Kawanishi, *Biochemistry* **1993**, *32*, 1059–1066.
- [5] H. Sugiyama, C. Lian, M. Isomura, I. Saito, A. H.-J. Wang, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, *93*, 14405–14410.
- [6] a) Für aktuelle Übersichten siehe: a) D. E. Wemmer, P. B. Dervan, *Curr. Opin. Struct. Biol.* **1997**, *7*, 355–361; b) P. E. Nielsen, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 505–508; siehe auch: c) J. M. Turner, E. E. Baird, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7636–7644; d) R. P. Lamamie-de Clairac, B. H. Geierstanger, M. Mrksinch, P. B. Dervan, D. E. Wemmer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7909–7916; e) S. E. Swalley, E. E. Baird, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6953–6961; f) X. Chen, B. Ramakrishnan, M. Sundaralingam, *J. Mol. Biol.* **1997**, *267*, 1157–1170; g) M. L. Kapla, D. S. Goodsell, G. W. Han, T. K. Chiu, J. W. Lown, R. E. Dickerson, *Structure* **1997**, *5*, 1033–1046; h) S. E. Swalley, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1600–1607; i) C. L. Kielkopf, E. E. Baird, P. B. Dervan, D. C. Rees, *Nat. Struct. Biol.* **1998**, *5*, 104–109.
- [7] a) S. White, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Chem. Biol.* **1997**, *4*, 569–578; b) S. White, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Biochemistry* **1996**, *35*, 12532–12537.
- [8] T. Yasuzawa, K. Muroi, M. Ichimura, I. Takahashi, T. Ogawa, K. Takahashi, H. Sano, Y. Saitoh, *Chem. Pharm. Bull.* **1995**, *43*, 378–391.
- [9] E. E. Baird, P. B. Dervan, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6141–6146.
- [10] Die Alkylierungen durch Heterodimere wurden direkt mit Elektrospray-Ionisations-MS nachgewiesen: **9a**/Dist/ODN 1: gef. (ber.): 5863.2 (5863.3); **9b**/Dist/ODN 2: gef. (ber.): 5860.8 (5861.4).
- [11] Eine nachfolgende Behandlung mit heißem Piperidin (90 °C, 20 min) ergab keine weitere Steigerung der Intensität der Fragmentbanden, so daß die gewählten Bedingungen für die Hitzebehandlung für eine vollständige Spaltung alkylierter DNA ausreichend sein sollten.
- [12] a) A. Abu-Daya, P. M. Brown, K. R. Fox, *Nucleic Acids Res.* **1995**, *23*, 3385–3392; b) C. M. Nun, E. Garman, S. Neidle, *Biochemistry* **1997**, *36*, 4792–4799; c) D. L. Boger, T. Ishizaki, H. Zarrinmayeh, S. A. Munk, P. A. Kitos, O. Suntornwat, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8961–8971.
- [13] a) J. W. Trauger, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Nature* **1996**, *382*, 559–561; b) S. White, J. W. Szewczyk, J. M. Turner, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Nature* **1998**, *391*, 468–471.
- [14] J. M. Gottesfeld, L. Neely, J. W. Trauger, E. E. Baird, P. B. Dervan, *Nature* **1997**, *387*, 202–205.

Ln₂Al₃Si₂ (Ln = Ho, Er, Tm): neue Silicide aus Aluminiumschmelzen – Bestimmung der Al/Si-Verteilung mit Neutronenkristallographie und metamagnetische Übergänge**

Xian-Zhong Chen, Bradley Sieve, Robert Henning, Arthur J. Schultz, Paul Brazis, Carl R. Kannewurf, Jerry A. Cowen, Richard Crosby und Mercuri G. Kanatzidis*

Silicide haben sowohl wissenschaftliche als auch technologische Bedeutung und wurden in den letzten Jahrzehnten eingehend untersucht.^[1] Es gibt eine Vielzahl von Beiträgen und Übersichtsartikeln über ihre Herstellung, Eigenschaften, Kristallchemie,^[2] Thermodynamik,^[3] Anwendungen in der Siliciumtechnologie^[4] und Eignung als Materialien für fortgeschrittene Technologien.^[5] Die Silicide werden gewöhnlich durch direkte Reaktion der auf > 1000 °C erhitzten Elemente synthetisiert, wobei häufig ein Bogenschweißgerät oder ein Induktionsofen verwendet werden muß. Zwar können durch Tempern oder Abschrecken des Produkts zuweilen Einkristalle erhalten werden, doch sind mit diesen herkömmlichen Methoden meistens nur Pulverproben zugänglich. Dies kann die Strukturbestimmung erschweren und schränkt die Möglichkeiten der Charakterisierung ein. Vor kurzem haben wir in Arbeiten zur Synthese von Siliciden in geschmolzenen Metallen gezeigt, daß dabei viele neue Aluminiumsilicide entstehen, die meisten davon mit neuartigen Strukturtypen.^[6] Gewöhnlich zersetzen sich diese Verbindungen rasch beim Kontakt mit Säure, doch lassen sie sich leicht mit Natronlauge vom überschüssigen Al-Flußmittel abtrennen. Die Produkte bestehen häufig aus vielen, gut ausgebildeten Einkristallen. Wir berichten hier über unsere Ergebnisse mit den Ln-Al-Si-Systemen (Ln = Ho, Er, Tm). Es sind nur wenige Seltenerdmetall-Aluminium-Silicide beschrieben.^[7] Die meisten wurden als Pulver synthetisiert, und ihre Kristallstruktur konnte nicht bestimmt oder verfeinert werden. Für Ho, Er und Tm wurden nur Ln₆Al₃Si (Ln = Ho, Tm)^[8] und Er₄AlSi₃^[9] beschrieben. Wir berichten hier über die neuen Aluminium-

*] Prof. Dr. M. G. Kanatzidis, Dr. X.-Z. Chen, B. Sieve
Department of Chemistry, Michigan State University
East Lansing, Michigan 48823 (USA)
Fax: (+1) 517-353-1793
E-mail: kanatzid@argus.cem.msu.edu

R. Henning, Dr. A. J. Schultz
Argonne National Laboratory, IPNS, Bldg. 360
Argonne, IL 60439-4814

P. Brazis, Prof. C. R. Kannewurf
Department of Electrical Engineering and Computer Science
Northwestern University, Evanston, IL 60208 (USA)

Prof. J. A. Cowen, R. Crosby
Department of Physics and Center for Fundamental Materials Research
Michigan State University, East Lansing, MI 48824-1322

**] M.G.K. ist ein Camille and Henry Dreyfus Teacher Scholar 1993–1998. In dieser Arbeit wurden die SEM-Geräte des Center for Electron Optics der Michigan State University verwendet. Die Arbeit am Argonne National Laboratory wurde vom Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences, unterstützt (W-31-109-ENG-38).

silicide $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), die wir in einer Al-Schmelze synthetisierten.

Die schwarzen Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ ^[10] ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) sind an der Luft, in Wasser und in Natronlauge stabil, zersetzen sich jedoch in Salzsäure sofort unter Freisetzung eines Gases, das sich beim Kontakt mit Luft entzündet. Laut den Massenspektren enthält das Gas Disilan (Si_2H_6) und eine kleine Menge an SiH_4 ; Trisilane oder höhere Silane wurden nicht nachgewiesen. Die Lanthanoiden Ho, Er und Tm verhalten sich anders als andere Metalle der Reihe: La, Ce, Pr, Nd sowie Sm geben z. B. LnAlSi ^[11] und La, Sm, Tb sowie Yb LnAl_2Si_2 ^[11]. Bei Ho, Er und Tm wurde bisher keiner dieser beiden Verbindungstypen gefunden, hier scheinen die Familien $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ und LnAl_2Si ^[12] stabiler zu sein.

Die drei $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ -Verbindungen sind isostrukturell zueinander ($\text{Y}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ -Typ^[13]); sie weisen ein $[\text{Al}_3\text{Si}_2]^{6-}$ -Gerüst auf, das mit Seltenerdmetall-Kationen gefüllt ist (Abbildung 1). Die Lagen von Al und Si, die allein auf der Grundlage der Röntgenbeugungsdaten fast nicht zu bestimmen sind, wurden

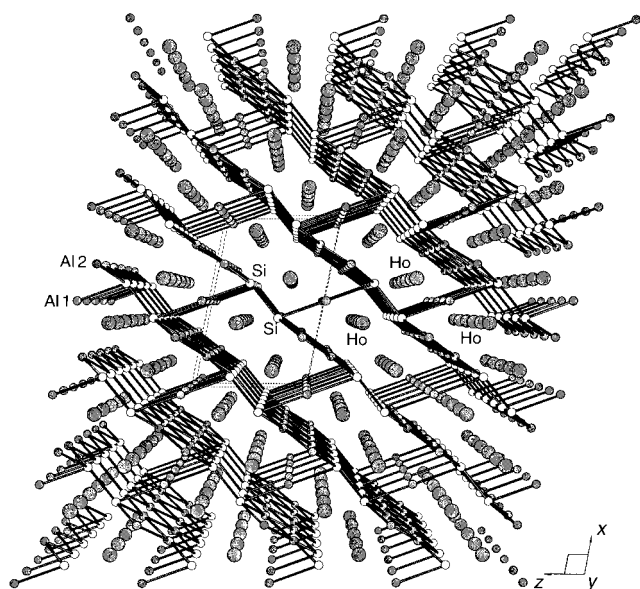


Abbildung 1. Perspektivische Ansicht der Struktur von $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$).

anhand plausibler Bindungslängen um Al und Si herum ermittelt. Die Zuordnung wurde durch die Ergebnisse einer Neutronenbeugungsuntersuchung bestätigt (siehe unten). Im $[\text{Al}_3\text{Si}_2]^{6-}$ -Gerüst sind entlang der b -Richtung verlaufende parallele Al-Al-Zickzack-Ketten (von Al2) durch Si-Si-Dimere verbrückt, so daß Al_2Si_2 -Schichten senkrecht zur ac -Ebene vorliegen (Abbildung 2 A). Die Al2-Al2-, Al2-Si- und Si-Si-Abstände betragen 2.768, 2.600 bzw. 2.369 Å. Innerhalb der Al_2Si_2 -Schicht lassen sich auch sesselartige Sechsringe aus Si- und Al2-Atomen erkennen, die entlang der b -Richtung kantenverknüpft sind. Diese Schichten sind durch Al1-Atome über lineare Si-Al-Si-Bindungen mit einem Si-Al-Abstand von 2.721 Å miteinander verknüpft, so daß eine dreidimensionale Struktur entsteht. Das Raumnetz weist parallele Kanäle entlang der b -Richtung auf, und in jedem dieser Kanäle befinden sich zwei Reihen von

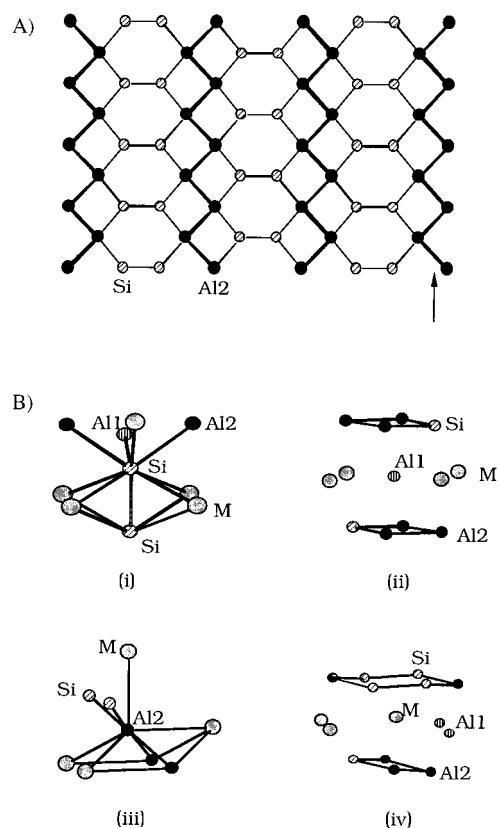


Abbildung 2. A) Struktur der Al_2Si_2 -Schicht mit Atomnummerierungsschema. Die Al-Zickzack-Ketten sind mit einem Pfeil markiert. B) Koordinationsumgebungen jedes Atoms in $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$).

Seltenerdmetall-Atomen. Innerhalb der Kanäle betragen die Ln-Ln-Abstände 4.027 ($\text{Ln} = \text{Ho}$), 4.018 ($\text{Ln} = \text{Er}$) bzw. 4.005 Å ($\text{Ln} = \text{Tm}$) in jeder Reihe und 3.765 ($\text{Ln} = \text{Ho}$), 3.754 ($\text{Ln} = \text{Er}$) bzw. 3.749 Å ($\text{Ln} = \text{Tm}$) zwischen den beiden Reihen. Die kürzesten Ln-Ln-Abstände von 3.670, 3.648 und 3.628 Å für $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}$ bzw. Tm findet man jedoch zwischen Ln-Atomen, die sich in benachbarten Kanälen und genau oberhalb und unterhalb der Si-Si-Dimere befinden. Das Vorliegen von Si-Si-Dimeren steht mit massenspektrometrischen Befunden im Einklang, denen zufolge bei der Behandlung mit Säure Disilan Si_2H_6 freigesetzt wird. Trisilane oder höhere Silane wurden nicht nachgewiesen. Die Koordinationsumgebungen der einzelnen Atome sind in Abbildung 2 B gezeigt.

Um die korrekten Lagen von Al und Si zweifelsfrei zu bestimmen, führten wir mit $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ eine Einkristall-Neutronenbeugungsanalyse durch.^[14] Die Neutronen-Streuquerschnitte von Al und Si unterscheiden sich um ca. 25 %; dies ist ausreichend, um sie voneinander zu unterscheiden.^[15] Tabelle 1 und 2 zeigen die Atomkoordinaten bzw. ausgewählte Bindungslängen, die bei dieser Analyse erhalten wurden; sie

Tabelle 1. Durch Neutronenbeugung bestimmte Atomlagen von $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$.

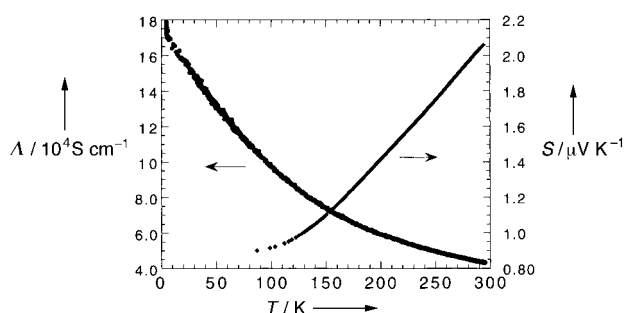
Atom	x	y	z	$U/U_e \times 100$
Ho	0.61981(8)	0	0.32319(12)	0.46
Si	0.90690(16)	0	0.36033(23)	0.75
Al1	0	0	0	1.19
Al2	0.30502(21)	0	0.13414(29)	0.97

Tabelle 2. Durch Neutronenbeugung bestimmte, ausgewählte Bindungslängen [Å] von $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$.

Ho-Ho	3.6667(16)	Si-Si	2.3706(30)
Ho-Ho	3.7543(13)	Si-Al1	2.7129(15)
Ho-Si	2.8708(18)	Si-Al2	2.5983(15)
Ho-Si	2.9934(13)	Al1-Al2	3.0471(20)
Ho-Si	2.9459(12)	Al1-Al2	3.0646(15)
Ho-Al1	3.0117(7)	Al2-Al2	2.7688(25)
Ho-Al2	3.5077(20)		
Ho-Al2	3.1628(16)		

stehen ausgezeichnet mit den durch Röntgenbeugung erhaltenen im Einklang. Dies läßt vermuten, daß die Verwendung der zu erwartenden Bindungslängen als Kriterium für die Zuordnung der Si- und Al-Lagen für die meisten Aluminiumsilicide geeignet ist, während dieses Kriterium wahrscheinlich versagt, wenn Metalle mit höheren Koordinationszahlen (>6) beteiligt sind.

Die an Einkristallen der Verbindungen gewonnenen Daten der elektrischen Leitfähigkeit und der Thermospannung weisen bei allen drei Verbindungen auf ein metallisches Verhalten des p-Typs hin (Daten für $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ siehe Abbildung 3). Die Leitfähigkeit aller Verbindungen bei Raumtemperatur ist mit ca. 40000 Scm^{-1} sehr hoch, während die

Abbildung 3. Temperaturabhängige Vier-Sonden-Daten der elektrischen Leitfähigkeit A und der Thermospannung S für einen Einkristall von $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$.

entsprechende Thermospannung kleiner $+3 \mu\text{VK}^{-1}$ ist. Die Daten der magnetischen Suszeptibilität für $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ sind in Abbildung 4A gezeigt. $\text{Tm}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ und $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ zeigen einen antiferromagnetischen (AF) Übergang mit einer Néel-Temperatur $T_N = 7 \text{ K}$. Oberhalb dieser Temperatur folgen die Daten beider Verbindungen dem Curie-Weiss-Gesetz mit Curie-Temperaturen $\theta = -10.5$ und 4 K für $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ bzw. $\text{Tm}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$. Der AF-Übergang von $\text{Er}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ erfolgt bei $<4 \text{ K}$. Das gemessene effektive magnetische Moment bei 300 K beträgt $11.2 \mu_B$ für $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ und $7.58 \mu_B$ für $\text{Tm}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$; dies liegt nahe bei dem theoretischen μ_{eff} -Wert für Ln^{3+} ($10.61 \mu_B$ für Ho^{3+} und $7.56 \mu_B$ für Tm^{3+}). Deutlich unterhalb der Temperatur des AF-Übergangs weisen die an Pulverproben der Tm- und der Ho-Verbindung gewonnenen Hysteresekurven, $M(H)$, einen Wendepunkt bei einer kritischen Feldstärke von etwa 6 kG auf, wobei die Steigung bei höheren Feldstärken zunimmt. Ein solches Verhalten ist charakteristisch für den „Spin-flop“-Übergang bei einem Antiferromagneten, wenn das Feld entlang der Richtung der Untergitter-Magnetisierung angelegt wird. Die Magnetisie-

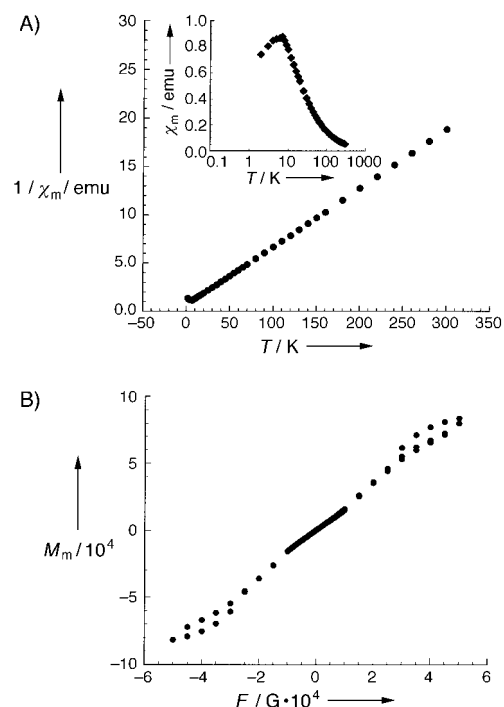


Abbildung 4. A) Auftragen der molaren magnetischen Suszeptibilität χ_m [emu mol^{-1}] und von $1/\chi_m$ [mol emu^{-1}] von $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ gegen die Temperatur [K]. Einschub: Vergrößerung des AF-Übergangs ($\lg T$ -Skala). B) Molare Magnetisierung M_m von $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ als Funktion der Feldstärke F (Hysteresis bei 2.5 K). Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden an geschliffenen Kristallen mit einem SQUID-Magnetometer von Quantum Design bei Temperaturen zwischen 2 und 300 K gemessen.

rung von Pulverproben der Ho-Verbindung hat einen ähnlichen Wendepunkt bei etwa 30 kG , der charakteristisch für einen metamagnetischen Übergang ist (Abbildung 4B). Für ein vollständiges Verständnis der magnetischen Eigenschaften dieser isostrukturellen Verbindungen sind Daten von Einkristallproben notwendig.^[16]

Wir haben in geschmolzenem Aluminium die drei neuen Seltenerdmetall-Aluminium-Silicide $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$) synthetisiert.^[17] Die Al-Schmelze wirkt als guter Träger für Si, indem sie dieses in Lösung bringt und für die Reaktion verfügbar macht, ohne eine binäre Al/Si-Verbindung zu bilden. In Abwesenheit von Si ergeben solche Reaktionen eine Vielzahl von neuen Aluminiden.^[18, 19] Alle drei Verbindungen $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ weisen bei tiefer Temperatur einen antiferromagnetischen Übergang und beim Anlegen starker magnetischer Felder einen metamagnetischen „Spin-flop“-Übergang auf.

Experimentelles

Synthese: In einer N_2 -gefüllten Box wurden das Ln-Metall ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$), Si und Al in einem Glasgefäß in mehreren verschiedenen Molverhältnissen mit Al in großem Überschuß miteinander gemischt und in Tonerdebehälter überführt, die im Hochvakuum in Quarzampullen eingeschmolzen wurden. Die Proben wurden 3 d auf 1000°C erhitzt und dann mit -7.3°h^{-1} auf 300°C und schließlich auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Produkte wurden durch Behandlung mit Natronlauge in Form von glänzenden, schwarzen Kristallen isoliert.

Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurden bei Raumtemperatur mit einem Rigaku-Vierkreisdiffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ Å}$) gesammelt. Die Daten wurden einer empirischen Absorptionskorrektur

auf der Grundlage von ψ -Scans unterzogen. Die Strukturen wurden durch Direkte Methoden gelöst. Alle Berechnungen einschließlich Strukturverfeinerungen wurden mit dem Software-Pakets TEXSAN^[20] durchgeführt. Wie bei allen Al- und Si-haltigen Intermetallverbindungen sind Al und Si schwer voneinander zu unterscheiden. Das verwendete Modell ergibt die niedrigsten R -Werte, die besten Temperaturfaktoren und eine Zusammensetzung, die am besten mit der durch Energiedispersive Spektroskopie (EDS) durchgeführten Elementaranalyse im Einklang ist. Wie erwartet, sind die Ln-Si-Abstände (Ln = Ho, Er, Tm) kürzer als die Ln-Al-Abstände, und die Si-Al-Abstände sind länger als der Si-Si-Abstand. Die Bindungslängen führen sogar eindeutig zu den korrekten Lagen von Al und Si; dies wird durch die Ergebnisse der Neutronenbeugungsexperimente gestützt.

Eingegangen am 2. März,
veränderte Fassung am 14. Juli 1998 [Z11541]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 693–696

Stichwörter: Aluminium • Leitfähige Materialien • Lanthanoide • Magnetische Eigenschaften • Silicium

- [1] A. Szytuda, J. Leciejewicz in *CRC Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare Earth Intermetallics*, CRC Press, Boca Raton, FL, **1994**, S. 110, zit. Lit.
- [2] B. Aronsson, T. Lundström, S. Rundqvist in *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London, **1965**.
- [3] a) M. E. Schlesinger, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 607–628; b) T. G. Chart, *A Critical Assessment of Thermochemical Data for Transition Metal-Silicon Systems*, National Physical Laboratory, Teddington (Großbritannien), **1972** (NPL report on Chemistry 18).
- [4] A. H. Reader, A. H. Vanommen, P. J. W. Weijs, R. A. M. Wolters, D. J. Oostra, *Rep. Prog. Phys.* **1993**, 56(11), 1397–1467.
- [5] K. Maex, *Appl. Surf. Sci.* **1991**, 53, 328–337.
- [6] X. Z. Chen, S. Sportouch, B. Sieve, J. Cowen, C. R. Kannewurf, P. Brazis, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3202–3211.
- [7] Es gibt mehrere ältere Berichte über die Herstellung von binären Verbindungen wie LnSi_2 , ThSi_2 , MoSi_2 und WSi_2 unter Verwendung von geschmolzenem Aluminium. Es zeigt sich jedoch, daß es sich bei den meisten dieser Materialien tatsächlich um Metall-Aluminium-Silicide (z. B. LnAlSi) und keine Metallsilicide handelt (X. Z. Chen, B. Sieve, M. Zhuravleva, P. Brazis, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, noch unveröffentlichte Ergebnisse). a) O. Höningsschmid, *Monatshefte Chemie* **1906**, 27, 1069; b) G. Brauer, A. Mitius, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1942**, 249, 325–339; c) G. Brauer, H. Haag, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, 267, 198–212.
- [8] I. S. Dubenko, A. A. Evdokimov, Yu. N. Titov, *Russ. J. Inorg. Chem. Engl. Transl.* **1985**, 30(11), 1707–1708.
- [9] A. Raman, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 973–976.
- [10] Die Einkristall-Röntgenbeugungsdaten wurden bei Raumtemperatur mit einem Rigaku-Vierkreisdiffraktometer mit MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Kristalldaten für $\text{Ln}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ (Ln = Ho, Er, Tm): Kristallgröße $0.10 \times 0.07 \times 0.35$ (Ln = Ho), $0.14 \times 0.08 \times 0.40$ (Ln = Er), $0.10 \times 0.06 \times 0.10$ (Ln = Tm); $a = 10.126(1)$, $b = 4.0266(9)$, $c = 6.5812(8) \text{ \AA}$, $\beta = 100.93(1)^\circ$ und $V = 263.48(7) \text{ \AA}^3$ (Ln = Ho); $a = 10.083(3)$, $b = 4.0175(9)$, $c = 6.566(1) \text{ \AA}$, $\beta = 100.73(2)^\circ$ und $V = 261.3(1) \text{ \AA}^3$ (Ln = Er); $a = 10.043(2)$, $b = 4.0050(8)$, $c = 6.550(3) \text{ \AA}$, $\beta = 100.54(3)^\circ$ und $V = 259.0(1) \text{ \AA}^3$ (Ln = Tm); Raumgruppe $C2/m$, $Z = 2$; $\mu = 30.968$ (Ln = Ho), 33.127 (Ln = Er), 35.204 mm^{-1} (Ln = Tm); Reflexe insgesamt: 1408 (Ln = Ho), 1754 (Ln = Er), 1720 (Ln = Tm); unabhängig: 343 [$R(\text{int}) = 0.036$, Ln = Ho], 434 [$R(\text{int}) = 0.033$, Ln = Er], 430 [$R(\text{int}) = 0.077$, Ln = Tm]; beobachtet ($I > 3\sigma$): 338 (Ln = Ho), 429 (Ln = Er), 418 (Ln = Tm); Indexbereiche $-13 \leq h \leq 13$, $-5 \leq k \leq 5$, $-9 \leq l \leq 9$ (Ln = Ho), $-14 \leq h \leq 14$, $-6 \leq k \leq 6$, $-9 \leq l \leq 9$ (Ln = Er), $-14 \leq h \leq 14$, $-6 \leq k \leq 6$, $-9 \leq l \leq 9$ (Ln = Tm); $R/wR(I > 3\sigma)$ und GOF: 0.039/0.043 bzw. 2.76 (Ln = Ho), 0.027/0.034 bzw. 2.10 (Ln = Er), 0.026/0.032 bzw. 1.43 (Ln = Tm), wobei $R = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$ und $wR = [(\sum w(|F_o| - |F_c|)^2) / \sum wF_o^2]^{1/2}$.
- [11] X. Z. Chen, M. Zhuravleva, P. Small, C. R. Kannewurf, P. Brazis, J. A. Cowen, R. Crosby, M. G. Kanatzidis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] P. Small, M. Zhuravleva, B. Sieve, M. G. Kanatzidis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] T. I. Yanson, M. B. Manyakov, O. I. Bodak, R. E. Gladyshevskii, R. Cerny, K. Yvon, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1377.
- [14] Ein Einkristall ($1 \times 1 \times 2 \text{ mm}^3$) von $\text{Ho}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ wurde auf einem Aluminiumstift montiert und mit dem SCD-Diffraktometer der Intense Pulsed Neutron Source (IPNS) des Argonne National Laboratory vermessen. Ein positionsempfindlicher Flächenzähler wurde verwendet, um Flugzeit-Laue-Daten im Wellenlängenbereich $0.7 - 4.2 \text{ \AA}$ für 25 Einstellungen des Kristalls zu erhalten, so daß zwei Oktanten des reziproken Raums abgedeckt wurden. Die Einzelheiten der Datensammlung und der Analyseverfahren wurden bereits beschrieben.^[14a] Eine wellenlängenabhängige sphärische Absorptionskorrektur wurde angewendet.^[14b] Da die Extinktion stark wellenlängenabhängig ist, wurde nicht über symmetrieäquivalente Reflexe gemittelt. Die Strukturverfeinerung wurde mit dem GSAS-Programm durchgeführt.^[14c] Da die Aluminium- und Siliciumatome zugeordnet werden mußten, wurden mehrere Modelle mit den Anionen in verschiedenen Lagen verfeinert. Der niedrigste R -Wert wurde mit dem ursprünglichen (aus den Bindungslängen bestimmten) Modell erhalten, während der R -Wert um wenigstens 1.5% höher war, wenn die Anionen vertauscht wurden. Die anisotropen thermischen Parameter ließen ebenfalls vermuten, daß das ursprüngliche Modell korrekt war. Die Besetzungszahlen der Aluminium- und der Siliciumlagen wurden ebenfalls in jedem Modell verfeinert, um zu sehen, ob eine Mischung auftritt. Die Al- und Si-Besetzungszahlen im ursprünglichen Modell, das aus der Röntgenbeugung erhalten wurde, konvergierten bei der Verfeinerung innerhalb von 3σ zu 1, während die Besetzungszahlen bei den anderen Modellen mit Aluminium auf einer Siliciumlage zu 0.18(1) und mit Silicium auf einer Aluminiumlage zu 0.82(1) konvergierten. Diese Werte sind mit vollständig besetzten Silicium- und Aluminiumlagen im Einklang. Die Neutronendaten bestätigen, daß das Röntgenbeugungsmodell korrekt ist und daß keine Fehlordnung zwischen den Aluminium- und Siliciumlagen auftritt. a) A. J. Schultz, K. Srinivasan, R. G. Teller, J. M. Williams, C. M. Lukehart, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 999; b) R. A. J. Jacobson, *Appl. Crystallogr.* **1986**, 19, 283; c) A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *GSAS-General Structure Analysis System*, Los Alamos National Laboratory, **1994**.
- [15] Strahlung: Neutronen, $\lambda = 0.7 - 4.2 \text{ \AA}$; Datensammlung nach dem Flugzeit-Laue-Verfahren mit positionsempfindlichem Flächenzähler; $i(\theta) [\text{cm}^{-1}] = 0.195 + 0.550\theta$; Extinktionsparameter $g[\text{rad}^{-1}] = 2.1(1) \times 10^{-5}$; Zahl der Reflexe bei der letzten Kleinste-Quadrat-Verfeinerung mit $F_o^2 > 3\sigma(F_o^2)$ 841; Zahl der unabhängigen Reflexe 728; 48 Variable; minimierte Funktion $\sum w(F_o - F_c)^2$; $R_w(F_o^2) = 0.110$, $R(F^2) = 0.112$, $R_w(F) = 0.054$, $R(F) = 0.064$, GOF = 5.87.
- [16] B. Sieve, J. A. Cowen, M. G. Kanatzidis, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [17] Vor kurzem entdeckten wir, daß $\text{Dy}_2\text{Al}_3\text{Si}_2$ mit den hier beschriebenen Verbindungen isostrukturell ist und ebenfalls einen metamagnetischen Übergang aufweist.
- [18] a) S. Niemann, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 337–341; b) S. Niemann, W. Jeitschko, *Z. Kristallogr.* **1995**, 210, 338–341; c) S. Niemann, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1995**, 116, 131–135; d) S. Niemann, W. Jeitschko, *J. Alloys Compd.* **1995**, 221, 235–239.
- [19] P. C. Canfield, Z. Fisk, *Philos. Mag. B* **1992**, 65, 1117–1123.
- [20] „TEXSAN—TEXRAY Structure Analysis Package“, Molecular Structure Corporation, The Woodlands, TX, **1992**.