

Neue ternäre RE–Silber–Aluminide (RE ≡ La, Ce, Pr, Yb) mit gewellten Silber–Aluminium Kagomé Netzen

Gerhard Cordier, Gregor Dörsam und Rainer Henseleit

Eduard-Zintl-Institut der TH Darmstadt, Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt (FRG)

Andreas Mehner, Stephan Thies und Christoph Geibel

Institut für Festkörperphysik der TH Darmstadt, Hochschulstraße 8, W-6100 Darmstadt (Germany)

(Eingegangen am 1. Februar 1992)

Abstract

The crystal structures of the ternary phases $(RE)_2(Ag, Al)_{17}$ (RE ≡ La, Ce, Pr, Yb) contain puckered Kagomé nets of silver and aluminium which are stacked identically along the [001] direction. $La_2Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 7.3$), $Ce_2Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 8.2$), $Pr_2Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 7$) and $Yb_2Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 8$) crystallize as a ternary variant of the Th_2Zn_{17} structure type (space group $R\bar{3}m$; lattice constants in the range $a = 940.0$ – 945.1 pm; $c = 1366.1$ – 1372.7 pm; $Z = 3$) which contains channels resulting from the sharing of common basal faces by hexagonal prisms of silver and aluminium atoms. Two-thirds of these prisms are occupied by RE atoms and one-third by Ag_2 pairs.

$La_{1.8}Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 10.5$), $Ce_{1.8}Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 10.5$), $Pr_{1.8}Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 10.5$) and $Yb_{1.8}Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 10$) form ternary variants of the Th_2Ni_{17} structure type (space group $P6_3/mmc$; $a = 933.2$ – 940.4 pm; $c = 911.0$ – 915.3 pm; $Z = 3$) with one-third of the channels being occupied by RE atoms and the remaining two-thirds alternately by Ag_2 pairs and RE atoms. A correlation between electron concentration and the various elements which occupy the hexagonal prismatic channels will be discussed.

Zusammenfassung

In den ternären Seltenerd–Silber–Aluminium-Verbindungen bilden Aluminium- und Silberatome gewellte, in Richtung [001] identisch gestapelte Kagomé Netze. $La_2Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 7.3$), $Ce_2Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 8.2$), $Pr_2Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 7$) und $Yb_2Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 8$) kristallisieren in ternären Varianten des Th_2Zn_{17} -Strukturtyps, Raumgruppe $R\bar{3}m$. Die Gitterkonstanten liegen im Bereich von $a = 940.0$ – $945,1$ pm; $c = 1366.1$ – 1372.7 pm; $Z = 3$. Zwei von drei Zentren der über gemeinsame Basisflächen zu Kanälen verknüpften hexagonalen Prismen werden von RE-Atomen, die verbleibenden Lücken von Ag_2 -Paaren besetzt.

Die Kristallstrukturen von $La_{1.8}Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 10.5$), $Ce_{1.8}Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 10.5$), $Pr_{1.8}Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 10.5$) und $Yb_{1.8}Ag_{17-x}Al_x$ ($x = 10$) stellen ternäre Varianten des Th_2Ni_{17} -Strukturtyps dar (Raumgruppe $P6_3/mmc$; $a = 933.2$ – 940.4 pm; $c = 911.1$ – 915.3 pm; $Z = 3$) in dem ein Drittel der hexagonalen Kanäle von RE-Atomen, die verbleibenden zwei Drittel abwechselnd von RE-Atomen und Ag_2 -Paaren besetzt werden. Eine Korrelation von Elektronenkonzentration und Besetzung der hexagonalen Kanäle wird diskutiert.

1. Einleitung

Im Bereich intermetallischer Phasen der Zusammensetzung $\text{RE}_2(\text{T}, \text{X})_{17}$ (RE, Seltenerdelement; T, Übergangselement; X, Element der 3. Hauptgruppe) [1, 2] sind die Strukturtypen $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ und $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ [3] seit langem bekannt. Eingehende strukturelle Untersuchungen zu den Atomverteilungen in Systemen, in denen beide Strukturtypen nebeneinander auftreten, sind in der Literatur nur vereinzelt zu finden [4]. Untersuchungen an ternären Systemen RE–Ag–Al (RE \equiv La, Ce, Pr, Yb), über die im folgenden berichtet werden soll, zeigen eine Abhängigkeit von der Silber–Aluminium-Zusammensetzung und dem Auftreten dieser Strukturtypen.

2. Darstellung und Charakterisierung

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte aus den Elementen in Korundtieglern unter Schutzgas (Argon). Die Proben wurden mit $150\text{--}300 \text{ K h}^{-1}$ auf 1425 K aufgeheizt, eine Stunde bei dieser Temperatur belassen und mit $50\text{--}150 \text{ K h}^{-1}$ auf Raumtemperatur abgekühlt. Die silberhell glänzenden, metallischen Reguli sind gegen Feuchtigkeit und verdünnte Säuren stabil und lösen sich erst bei Einwirkung konzentrierter Mineralsäuren unter heftiger Gasentwicklung. $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$ und $\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$ konnten aus Mischungen der Elemente in stöchiometrischen Anteilen dargestellt werden. Die Röntgenpulveraufnahmen (Röntgenpulverdiffraktometer, Stoe-Powder Diffraction System, ortsempfindlicher Detektor) zeigten jeweils ausschließlich Reflexe der entsprechenden Verbindung, Fremdlinien wurden nicht beobachtet. $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8.8}\text{Al}_{8.2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{La}_2\text{Ag}_{9.7}\text{Al}_{7.3}$ wurden jeweils als Hauptprodukte beim Einsatz der Elemente in den molaren Verhältnissen Ce(Pr):Ag:Al = 1:6:5 bzw. La:Ag:Al = 1:9:4 erhalten. Röntgenpulveraufnahmen dieser Proben zeigten in allen Fällen neben den Interferenzen der über Einkristalluntersuchungen charakterisierten Verbindungen zusätzliche, bisher nicht in diezierbare Reflexe. Die Verbindungen $\text{La}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Ce}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$ und $\text{Pr}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$ konnten als Bruchstücke in Form hexagonaler Bipyramiden und Säulen aus Proben der molaren Bruttozusammensetzungen La:Ag:Al = 1:4:7 und 1:4:8 (Cer bzw. Praseodym) isoliert werden. Von $\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$ wurde die Dichte von unter der Stereolupe ausgelesenen Kristallen pyknometrisch zu 7.34 g cm^{-3} bestimmt und atomabsorptionsspektroskopisch eine chemische Analyse durchgeführt. Von der in Salpetersäure gelösten Verbindung wurde für Yb (Angaben in Gew.%, in Klammern die röntgenographisch bestimmten Werte) 23.0% (23.3%), Ag 57.1% (56.5%) und Al 20.3% (20.2%) gefunden. Die Zusammensetzungen der verbleibenden Verbindungen wurden aus den röntgenographischen Strukturbestimmungen an Einkristallen erhalten. Die Grenzen etwaiger Phasenbreiten, die in diesen Verbindungen nicht auszuschließen sind, wurden in dieser Arbeit nicht untersucht. Differenzthermoanalytische Untersuchungen bis 1270 K ergaben keine Hinweise auf metastabile Phasen.

3. Kristallstrukturbestimmungen

Aus Einkristallaufnahmen nach Weissenberg (Cu $K\alpha$)- bzw. de Jong–Bouman (Mo $K\alpha$)- und Precessionaufnahmen wurden Kristallsysteme und Interferenzbedingungen bestimmt. Die Gitterkonstanten wurden aus den Winkelwerten von jeweils 25 Reflexen auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer (Philips PW1100; Mo $K\alpha$; Graphitmonochromator) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate optimiert. Mit Ausnahme von $\text{Pr}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$ wurden zur Strukturbestimmung jeweils innerhalb einer Hälfte der Ewaldkugel die Intensitäten aller Reflexe im Winkelbereich $5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ vermessen und nach den Polarisations-, Lorentz- und Absorptionskorrekturen [4] über die symmetrieäquivalenten Reflexe gemittelt.

3.1. $\text{La}_2\text{Ag}_{9.7}\text{Al}_{7.3}$, $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8.8}\text{Al}_{8.2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp)

Die reziproken Gitter von $\text{La}_2\text{Ag}_{9.7}\text{Al}_{7.3}$, $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8.8}\text{Al}_{8.2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$ zeigten trigonale Symmetrie. Neben der Rhomboederbedingung – Reflexe $hkil$ nur vorhanden für $-h+k+l=3n$ – wurden keine weiteren gesetzmäßigen Auslöschungen beobachtet. Damit waren die Raumgruppen $R\bar{3}m$, $R3m$ und $R32$ verträglich. Gitterkonstanten und mögliche Raumgruppen legten eine Isotypie zum $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp nahe. Ausgehend von diesen Atomparametern konnten die Strukturen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [5], bei statistischer Besetzung der Lagen 18f und 18h mit Ag und Al, verfeinert werden. Es ergaben sich beste R -Werte von 0.070, 0.060, 0.069 und 0.071 für die La-, Ce-, Pr- bzw. die Yb-Verbindung, wobei die Differenzfouriersynthesen keine signifikanten Elektronendichten mehr zeigten. Versuche, die Strukturmodelle vollständig geordnet in einer der niedersymmetrischen Raumgruppen zu beschreiben, führten zu keiner signifikanten Verbesserung der R -Werte. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

3.2. $\text{La}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Ce}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Pr}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$ und $\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$ ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Strukturtyp)

Weissenberg(Cu $K\alpha$)- und Precession(Mo $K\alpha$)-Aufnahmen von $\text{La}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Ce}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Pr}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$ und $\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$ zeigten hexagonale Symmetrie der Laueklasse $6/mmm$. Die zonalen Interferenzbedingungen Reflexe $hh2\bar{h}l$ nur vorhanden für $l=2n$ ließen als mögliche Raumgruppen $P\bar{6}_3/mmc$, $P\bar{6}2c$ und $P6_3mc$ zu. Gitterkonstanten, Symmetrien und Intensitätsverläufe der Reflexe wiesen auf Isotypie zu $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ [3]. Ausgehend von den Atomparametern von $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ (Raumgruppe $P\bar{6}_3/mmc$), ließen sich die Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate bei statistischer Verteilung von Ag und Al auf den Ni-Positionen verfeinern [5]. Bei diesem Stand der Verfeinerung ergaben sich ungewöhnlich hohe Auslenkungsparameter für die Seltenerdotope der Lage 2b. Die Freigabe der Besetzungszahlen führte in Übereinstimmung mit der chemischen Analyse (s.o.) zur Unterbesetzung dieser Lage und signifikanten Erniedrigungen der R -Werte von

TABELLE 1

Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $\text{La}_2\text{Ag}_{9,7}\text{Al}_{7,3}$, $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8,8}\text{Al}_{8,2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$

	$\text{La}_2\text{Ag}_{9,7}\text{Al}_{7,3}$	$\text{Ce}_2\text{Ag}_{8,8}\text{Al}_{8,2}$	$\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$	$\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$
Diffraktometer	Vierkreis Philips PW 1100			
Gitterkonstanten	Mo $K\alpha$ Strahlung, Graphitmonochromator			
	Aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares)			
Abtastverfahren	$\theta/2\theta$			
Zahl der Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$)	1813	788	786	1118
Zahl der unabhängigen, zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe	405	397	397	394
Zahl der verfeinerten Parameter	13	13	13	13
Korrekturen	Absorption (empirisch [4]); Polarisation, Lorentz			
$\mu(\text{Mo } K\alpha \text{ cm}^{-1})$	191.10	186.15	204.48	259.81
R-Wert	0.070	0.060	0.069	0.071
Verfeinerung der Struktur	SHELX-76 [6]			
<i>Kristallographische Daten</i>				
Kristallklasse	Trigonal	Trigonal	Trigonal	Trigonal
Raumgruppe	$R\bar{3}m$, Nr. 66	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Gitterkonstanten (pm) a	945.1(3)	940.3(4)	941.7(6)	940.0(2)
c	1372.6(6)	1368.7(7)	1367.3(4)	1366.1(4)
VEZ (10^6 pm^3)	1061.85	1047.36	1049.80	1045.37
Dichte (röntg.) (g cm^{-3})	7.14	6.90	7.35	7.18
Zahl der Formeleinheiten	3	3	3	3
<i>Atomparameter und thermische Auslenkungsparameter</i>				
6 La1, Ce1, Pr1, Yb1 auf 6c 0 0 z	$z=0.3399(1)$ $U=41(5)$	$z=0.3374(1)$ $U=35(4)$	$z=0.3399(1)$ $U=28(6)$	$z=0.3402(1)$ $U=53(4)$
6 Ag1 auf 6c 0 0 z	$z=0.1036(2)$ $U=127(7)$	$z=0.1027(2)$ $U=161(6)$	$z=0.1043(2)$ $U=105(7)$	$z=0.1057(3)$ $U=143(7)$
9 Al1 auf 9d $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	$U=25(15)$	$U=1(12)$	$U=10(16)$	$U=5(15)$
M Ag2 und 18-M Al2 auf 18f x 0 0	$M=14.70(3)$ $x=0.2991(2)$ $U=79(6)$	$M=12.80(3)$ $x=0.2978(2)$ $U=97(5)$	$M=15.60(4)$ $x=0.3015(2)$ $U=67(6)$	$M=14.04(3)$ $x=0.3041(2)$ $U=102(7)$
M Ag3 und 18-M Al3 auf 18h x x z	$M=8.33(27)$ $x=0.4980(2)$ $U=56(8)$	$M=7.60(22)$ $x=0.4969(2)$ $U=69(7)$	$M=8.59(29)$ $x=0.5024(2)$ $U=35(8)$	$M=8.31(28)$ $x=0.4970(2)$ $U=92(10)$

z.B. 0.070 auf 0.060 im Falle der Ytterbiumverbindung. Die Differenz Elektronendichtekarten wiesen keine signifikanten mehr Maxima auf. Entsprechende Unterbesetzungen waren auch von Lueken und Erasme [7] in den im gleichen Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen $\text{Eu}_2\text{Mg}_{17}$ und $(\text{Eu}, \text{Sr})_2\text{Mg}_{17}$ schon früher nachgewiesen worden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

TABELLE 2

Kristallographische Daten sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturbestimmung von $\text{La}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Ce}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$ und $\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$

	$\text{La}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$	$\text{Ce}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$	$\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$
Diffraktometer	Vierkreis Philips PW 1100		
	Mo $K\alpha$ Strahlung, Graphitmonochromator		
Gitterkonstanten	Aus den Winkelwerten von 25 ausgewählten, zentrierten Reflexen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares)		
Abtastverfahren	$\theta/2\theta$		
Zahl der Reflexe ($5^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$)	1781	2134	2181
Zahl der unabhängigen, zur Verfeinerung herangezogenen Reflexe	426	419	422
Zahl der verfeinerten Parameter	29	28	29
Korrekturen	Absorption (empirisch [4]); Polarisation, Lorentz		
$\mu(\text{Mo } K\alpha)$ (cm^{-1})	145.37	154.56	266.74
R-Wert	0.069	0.088	0.060
Verfeinerung der Struktur	SHELX-76 [6]		
<i>Kristallographische Daten</i>			
Kristallklasse	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
Raumgruppe	$P6_3/mmc$, Nr. 194	$P6_3/mmc$	$P6_3/mmc$
Gitterkonstanten (pm) a	940.4(6)	933.2(8)	935.0(2)
c	915.3(4)	912.9(5)	911.1(2)
VEZ (10^6 pm^3)	701.0	688.5	698.8
Dichte (röntg.) (g cm^{-3})	5.82	6.00	7.38
Zahl der Formeleinheiten	2	2	2
<i>Atomparameter und thermische Auslenkungsparameter</i>			
$M \text{ RE1 auf } 2b \ 0 \ 0 \ \frac{1}{2}$	$M = 1.6(1)$ $U_{11} = U_{22} = 47(10)$ $U_{33} = 125(15)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 24(5)$ $U_{\text{eq}} = 73(12)$	$M = 1.6(1)$ $U_{11} = U_{22} = 5(10)$ $U_{33} = 63(16)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 3(5)$ $U_{\text{eq}} = 24(12)$	$M = 1.7(1)$ $U_{11} = U_{22} = 85(8)$ $U_{33} = 128(12)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 42(4)$ $U_{\text{eq}} = 100(9)$
$2 \text{ RE2 auf } 2d \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}$	$U_{11} = U_{22} = 64(8)$ $U_{33} = 37(10)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 32(4)$ $U_{\text{eq}} = 55(9)$	$U_{11} = U_{22} = 22(9)$ $U_{33} = 1(13)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 11(4)$ $U_{\text{eq}} = 15(11)$	$U_{11} = U_{22} = 82(7)$ $U_{33} = 73(9)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 41(4)$ $U_{\text{eq}} = 78(8)$
$M \text{ Ag1 und } 4-M \text{ Al1 auf } 4f \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ z$	$M = 1.5(1)$ $z = 0.1047(5)$ $U_{11} = U_{22} = 162(17)$ $U_{33} = 96(22)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 81(9)$ $U_{\text{eq}} = 140(18)$	$M = 1.5(2)$ $z = 0.1034(6)$ $U_{11} = U_{22} = 55(16)$ $U_{33} = 6(23)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 27(8)$ $U_{\text{eq}} = 39(18)$	$M = 1.75(8)$ $z = 0.0992(5)$ $U_{11} = U_{22} = 134(1)$ $U_{33} = 100(21)$ $U_{23} = U_{13} = 0$ $U_{12} = 67(8)$ $U_{\text{eq}} = 123(18)$
$M \text{ Ag2 und } 6-M \text{ Al2 auf } 6g \ \frac{1}{2} \ 0 \ 0$	$M = 3.0(1)$ $U_{11} = 92(11)$	$M = 2.2(2)$ $U_{11} = 33(14)$	$M = 2.15(9)$ $U_{11} = 60(13)$

TABELLE 2 (fortsetzung)

	La _{1.8} Ag _{6.5} Al _{10.5}	Ce _{1.8} Ag _{6.5} Al _{10.5}	Yb _{1.8} Ag ₇ Al ₁₀
	$U_{22} = 169(15)$	$U_{22} = 122(23)$	$U_{22} = 212(21)$
	$U_{33} = 135(13)$	$U_{33} = 31(17)$	$U_{33} = 131(18)$
	$U_{23} = -13(12)$	$U_{23} = 2(19)$	$U_{23} = 25(16)$
	$U_{13} = -6(6)$	$U_{13} = 1(9)$	$U_{13} = 13(8)$
	$U_{12} = 85(8)$	$U_{12} = 61(11)$	$U_{12} = 106(11)$
	$U_{\text{eq}} = 123(12)$	$U_{\text{eq}} = 52(17)$	$U_{\text{eq}} = 117(16)$
<i>M</i> Ag ₃ und 12- <i>M</i> Al ₃ auf 12j <i>x y</i> †	$M = 3.3(2)$	$M = 4.0(3)$	$M = 4.59(15)$
	$x = 0.3296(3)$	$x = 0.3299(4)$	$x = 0.3290(3)$
	$y = 0.9604(4)$	$y = 0.9603(5)$	$y = 0.9670(4)$
	$U_{11} = 63(13)$	$U_{11} = 11(14)$	$U_{11} = 203(16)$
	$U_{22} = 126(14)$	$U_{22} = 61(16)$	$U_{22} = 68(12)$
	$U_{33} = 51(11)$	$U_{33} = 12(12)$	$U_{33} = 59(10)$
	$U_{23} = U_{13} = 0$	$U_{23} = U_{13} = 0$	$U_{23} = U_{13} = 0$
	$U_{12} = 11(11)$	$U_{12} = -3(13)$	$U_{12} = 50(11)$
	$U_{\text{eq}} = 96(11)$	$U_{\text{eq}} = 37(12)$	$U_{\text{eq}} = 118(11)$
<i>M</i> Ag ₄ und 12- <i>M</i> Al ₄ auf 12k <i>x 2x z</i>	$M = 5.1(2)$	$M = 5.1(2)$	$M = 5.63(15)$
	$x = 0.1629(1)$	$x = 0.1623(2)$	$x = 0.1624(2)$
	$z = 0.9791(2)$	$z = 0.9770(3)$	$z = 0.9772(3)$
	$U_{11} = 59(7)$	$U_{11} = 16(9)$	$U_{11} = 98(8)$
	$U_{22} = 109(10)$	$U_{22} = 42(13)$	$U_{22} = 136(12)$
	$U_{33} = 109(10)$	$U_{33} = 56(13)$	$U_{33} = 147(12)$
	$U_{23} = -1(8)$	$U_{23} = -15(11)$	$U_{23} = -9(9)$
	$U_{13} = -1(4)$	$U_{13} = -7(6)$	$U_{13} = -4(4)$
	$U_{12} = 54(5)$	$U_{12} = 21(7)$	$U_{12} = 68(6)$
	$U_{\text{eq}} = 87(9)$	$U_{\text{eq}} = 35(11)$	$U_{\text{eq}} = 123(9)$

4. Kristallstrukturbeschreibungen

Gemeinsames Strukturmerkmal der hier vorgestellten Verbindungen sind leicht gewellte Kagomé Netze aus Ag- und Al-Atomen (Schläflisymbol 3.6.3.6.). Die Auslenkung der Atome aus den Netzebenen beträgt 12 pm in den im Th₂Zn₁₇- und 13–14 pm in den im Th₂Ni₁₇-Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen. Vier der die Sechsecke bildenden Atome liegen in einer Ebene, die beiden verbleibenden Atome sind aus diesen Ebenen herausgerückt und transständig. Die beobachteten Dihedralwinkel sind mit 11.84°–13.35° sehr gleichmäßig und betragen 11.84°–12.07° für die im Th₂Zn₁₇-Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen. Gegenüber denen im Th₂Ni₁₇-Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen sind sie mit 12.19°–13.35° nur geringfügig kleiner. Die Kagomé Netze sind in Richtung [001] identisch gestapelt (Abb. 1–3). Es resultieren hexagonale und trigonale Prismen, die über gemeinsame Basisflächen zu Kanälen in Richtung [001] verknüpft sind. Die hexagonalen Prismen werden von Seltenerd-Atomen und Paaren von Ag- bzw. (Ag/Al)-Atomen, die trigonalen Prismen von Ag- bzw. Ag/Al-Atomen besetzt. Beide

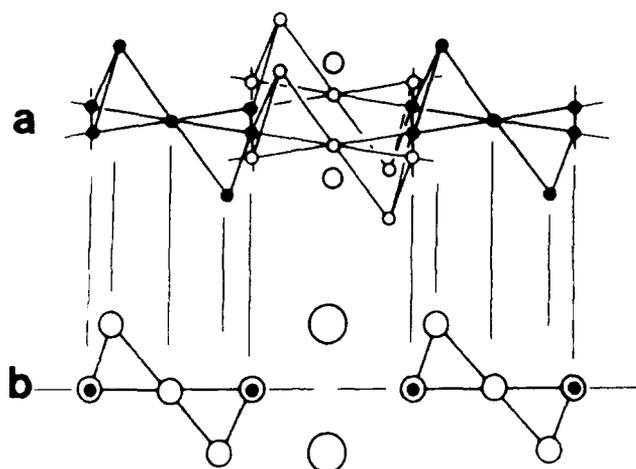


Abb. 1. (a) Kagomé Netz in perspektivischer Ansicht. Schwarze Kreise: Atome, die in der Projektion abgebildet werden. (b) Projektion eines Ausschnitts eines Kagomé Netzes in Richtung [110] zur Verdeutlichung der Strukturverwandtschaft des $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ - und $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyps in Abb. 2 und Abb. 3.

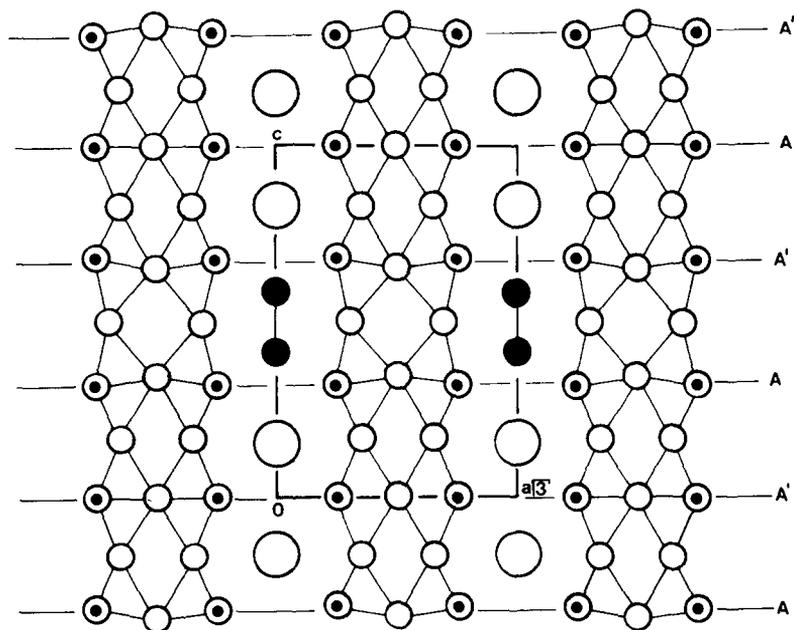


Abb. 2. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{La}_2\text{Ag}_{9.7}\text{Al}_{7.3}$, $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8.8}\text{Al}_{8.2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp) in einer Projektion in Richtung [110]. Kleine schwarze Kreise: Ag-Atome; kleine Kreise: Al- und Al/Al-Atome; große leere Kreise: La-, Ce-, Pr-, Yb-Atome.

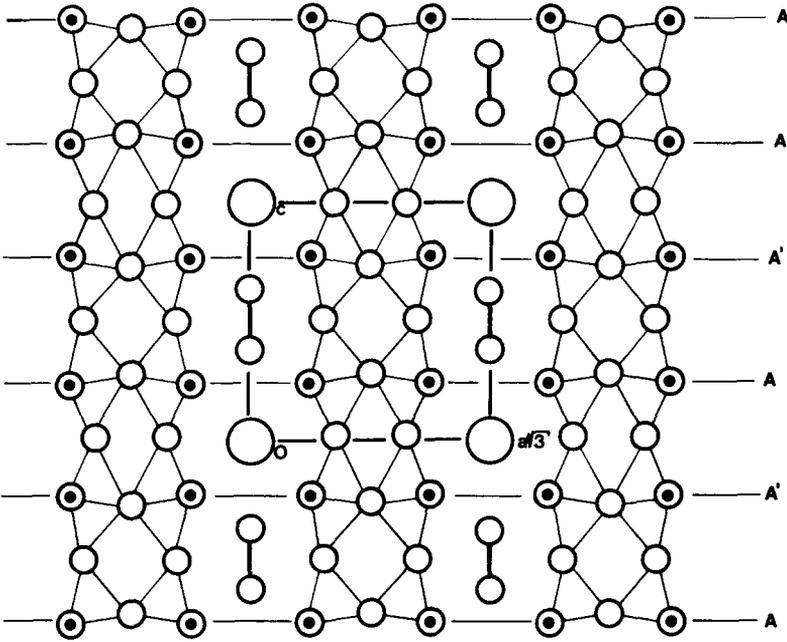


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $\text{La}_{1,8}\text{Ag}_{6,5}\text{Al}_{10,5}$, $\text{Ce}_{1,8}\text{Ag}_{6,5}\text{Al}_{10,5}$, $\text{Pr}_{1,8}\text{Ag}_{6,5}\text{Al}_{10,5}$ und $\text{Yb}_{1,8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$ ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Strukturtyp) in einer Projektion in Richtung $[110]$. Kleine Kreise: Al/Ag-Atome; große leere Kreise: La-, Ce-, Pr-, Yb-Atome.

Strukturvarianten unterscheiden sich im Aufbau der Kagomé Netze und der Art der Besetzung der hexagonalen und trigonalen Lücken.

4.1. $\text{La}_2\text{Ag}_{9,7}\text{Al}_{7,3}$, $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8,8}\text{Al}_{8,2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp)

In diesen Verbindungen werden die Kagomé Netze in teilweise geordneter Verteilung von Al (Al1 auf 9d) und Ag/Al-Atomen (Ag3/Al3 auf 18h) aufgebaut. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur in einer Projektion auf die Ebene (110). Die Atomabstände sind in Tabelle 3 zusammengestellt (Der Zusammenhang zwischen einer perspektivischen Darstellung und der Projektion von Kagoménetzen ist in Abb. 1 verdeutlicht). Die Al-Atome nehmen in c -Richtung aufeinander folgend alle drei möglichen Positionen der Dreiecksmaschen ein, so daß nach drei Netzen die Identität in der Abfolge erreicht wird. Die resultierenden trigonal prismatischen Lücken werden von Ag- und Al-Atomen (Ag2/Al2) in statistischer Verteilung besetzt. Die hexagonalen Prismen werden von RE-Atomen und Ag_2 -Paaren besetzt, wobei in Richtung $[001]$ jeweils zwei RE-Atome mit zwei Ag-Atomen abwechseln. Beim Austausch von Lanthan gegen Cer bzw. Praseodym bzw. Ytterbium werden die Abstände $d(\text{Al1}-\text{Ag3/Al3})$ weder innerhalb der Kagomé Netze noch zu den Ag2/Al2-Atomen (in Klammern) in den trigonal prismatischen Lücken beeinflusst: in der Lanthanverbindung betragen diese Abstände 275.1(6) pm (270.4(6) pm), in der Cerverbindung 274.6(5) pm (269.2(5) pm), in der Praseodymverbindung

TABELLE 3

Wichtige Atomabstände (pm) in den Kristallstrukturen der Verbindungen $\text{La}_2\text{Ag}_{9,7}\text{Al}_{7,3}$, $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8,8}\text{Al}_{8,2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$

Atome	Abstände				Hfk KZ
	$\text{La}_2\text{Ag}_{9,7}\text{Al}_{7,3}$	$\text{Ce}_2\text{Ag}_{8,8}\text{Al}_{8,2}$	$\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$	$\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$	
RE1–Ag1	324.1(5)	321.2(4)	322.1(6)	318.9(4)	
RE1–Ag2/Al2	332.5(6)	331.3(5)	330.0(7)	328.1(4)	6 × 20
RE1–Ag3/Al3	336.2(6)	335.0(5)	334.5(7)	333.3(3)	3 ×
RE1–Ag3/Al3	352.4(6)	349.8(5)	351.6(7)	351.7(3)	3 ×
RE1–Ag3/Al3	359.9(6)	359.7(5)	358.1(7)	357.1(3)	3 ×
RE1–Al1	361.9(7)	358.1(6)	360.5(7)	359.9(2)	3 ×
RE1–RE1	439.5(5)	445.1(4)	437.9(6)	436.7(3)	
Ag1–Al1	286.2(8)	285.1(6)	284.9(10)	283.6(3)	3 × 14
Ag1–Ag1	284.4(8)	281.1(6)	285.2(7)	290.3(7)	
Ag1–Ag3/Al3	295.5(8)	296.3(6)	294.7(7)	294.3(3)	3 ×
Ag–Ag2/Al2	316.4(8)	313.2(6)	317.7(7)		6 ×
Ag1–RE1	324.1(5)	321.2(4)	322.1(6)	318.9(4)	
Al1–Ag2/Al2	270.4(7)	269.2(6)	269.7(7)	269.9(3)	4 × 12
Al1–Ag3/Al3	275.1(7)	274.6(6)	274.5(7)	274.5(4)	4 ×
Al1–Ag1	286.2(8)	285.1(6)	284.9(10)	283.6(3)	2 ×
Al1–RE1	361.9(7)	385.1(6)	360.6(7)	359.9(2)	2 ×
Ag2/Al2–Al1	270.4(7)	269.2(6)	269.7(7)	269.9(3)	2 × 12
Ag2/Al2–Ag3/Al3	282.7(5)	279.9(5)	280.6(4)	278.5(2)	2 ×
Ag2/Al2–Ag2/Al2	283.1(5)	282.4(5)	283.9(4)	285.8(4)	2 ×
Ag2/Al2–Ag3/Al3	286.8(5)	286.2(5)	286.1(4)	286.3(2)	2 ×
Ag2/Al2–Ag1	316.4(8)	313.2(6)	317.7(7)	320.6(2)	2 ×
Ag2/Al2–RE1	332.5(6)	331.3(5)	330.0(7)	328.1(4)	2 ×
Ag3/Al3–Ag3/Al3	272.2(5)	269.1(5)	270.5(4)	269.1(3)	2 × 12
Ag3/Al3–Al1	275.1(7)	274.6(6)	274.5(7)	274.4(4)	2 ×
Ag3/Al3–Ag2/Al2	283.1(5)	282.4(5)	280.6(4)	278.5(2)	2 ×
Ag3/Al3–Ag2/Al2	286.8(5)	286.2(5)	286.1(4)	286.3(2)	2 ×
Ag3/Al3–Ag1	295.5(8)	296.3(6)	294.7(7)	294.3(3)	
Ag3/Al3–RE1	336.2(6)	335.0(4)	334.5(6)	333.3(3)	
Ag3/Al3–RE1	352.4(6)	349.8(4)	351.6(6)	351.7(3)	
Ag3/Al3–RE1	359.9(6)	359.7(4)	358.1(6)	357.1(3)	

274.5(6) pm (269.7(4) pm) und in der Ytterbiumverbindung 274.5(4) pm (269.9(3) pm).

Die Seltenerd-Atome sind nahezu hexagonal prismatisch von drei Al1- und neun Ag3/Al3-Atomen koordiniert. Über den Viereckflächen dieser hexagonalen Prismen sind sechs zusätzliche Ag2/Al2-, über den Basisflächen je ein gleichnamiges Atom, sowie ein Ag1-Atom positioniert. Damit ergibt sich für das RE1-Atom die Koordinationszahl (KZ) 20. Die Al1-Atome werden verzerrt ikosaedrisch von Yb1-Atomen, zwei Ag1- und acht Ag/Al-Atomen koordiniert. Die Ikosaeder um die Ag3/Al3-Atome der Lage 18h werden von drei Yb1-Atomen, einem Silberatom, vier Ag2/Al2-Atomen, zwei Al1- und zwei gleichnamigen Atomen gebildet (zu den Atomabständen vgl. Tabelle 3). Die Ag–Ag-Abstände in den Ag-Paaren betragen 284.4(8) pm in der Lanthan-

verbindung und wachsen innerhalb der Lanthanidenreihe stetig von 281.1(7) pm in $Ce_2Ag_{8.8}Al_{8.2}$ pm über 285.2(7) in $Pr_2Al_{10}Al_7$ bis 290.3(7) in $Yb_2Ag_9Al_8$.

4.2. $La_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$, $Ce_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$, $Pr_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$ und $Yb_{1.8}Ag_7Al_{10}$
(Th_2Ni_{17} -Strukturtyp)

In den Kristallstrukturen dieser Verbindungen werden die in Richtung [001] identisch gestapelten Kagomé Netze, von Ag/Al-Atomen in statistischer Verteilung (Ag/Al2-Atome der Lage 6g und Ag/Al4-Atomen der Lage 12k)

TABLE 4

Wichtige Atomabstände (pm) in den Kristallstrukturen der Verbindungen $La_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$, $Ce_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$ und $Yb_{1.8}Ag_7Al_{10}$

Atome	Abstände			Hfk	KZ
	$La_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$	$Ce_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$	$Yb_{1.8}Ag_7Al_{10}$		
RE1–Ag3/Al3	330.2(4)	328.0(6)	324.0(3)	6 ×	20
RE1–Ag4/Al4	338.1(4)	334.3(6)	334.7(2)	6 ×	
RE1–Ag4/Al4	363.1(4)	361.8(6)	361.9(2)	6 ×	
RE1–RE1	457.7(1)	456.5(1)		2 ×	
RE2–Ag1/Al1	324.7(4)	322.6(6)	318.2(4)	2 ×	20
RE2–Ag3/Al3	335.1(4)	332.5(6)	329.9(2)	6 ×	
RE2–Ag4/Al4	348.0(4)	345.5(6)	345.5(2)	6 ×	
RE2–Ag2/Al2	355.0(4)	353.1(6)	353.2(0)	6 ×	
Ag1/Al1–Ag1/Al1	266.0(8)	267.7(9)	274.7(8)		14
Ag1/Al1–Ag2/Al2	287.9(8)	285.4(9)	284.6(1)	3 ×	
Ag1/Al1–Ag4/Al4	300.6(8)	299.6(9)	298.2(3)	3 ×	
Ag1/Al1–Ag3/Al3	308.2(8)	306.4(9)	314.5(3)	6 ×	
Ag1/Al1–RE2	324.7(4)	322.6(6)	318.2(4)		
Ag2/Al2–Ag3/Al3	271.0(8)	269.8(9)	271.1(4)	4 ×	12
Ag2/Al2–Ag4/Al4	275.3(8)	273.8(9)	274.2(4)	4 ×	
Ag2/Al2–Ag1/Al1	287.9(8)	285.4(9)	284.6(1)	2 ×	
Ag2/Al2–RE2	355.0(4)	353.1(6)	353.2(0)	2 ×	
Ag3/Al3–Ag2/Al2	271.0(8)	269.8(9)	271.1(4)	2 ×	12
Ag3/Al3–Ag3/Al3	272.7(8)	270.8(9)	276.8(5)		
Ag3/Al3–Ag3/Al3	283.2(8)	280.4(9)	277.3(3)		
Ag3/Al3–Ag4/Al4	284.4(8)	281.8(9)	286.1(3)	2 ×	
Ag3/Al3–Ag4/Al4	285.2(8)	286.0(9)	289.1(5)	2 ×	
Ag3/Al3–Ag1/Al1	308.1(8)	306.4(9)	314.5(3)	2 ×	
Ag3/Al3–RE1	330.2(1)	328.0(1)	324.0(3)		
Ag3/Al3–RE2	335.1(1)	332.5(1)	329.9(2)		
Ag4/Al4–Ag4/Al4	268.0(8)	265.7(9)	266.3(3)	2 ×	12
Ag4/Al4–Ag2/Al2	275.3(8)	273.8(9)	274.2(4)	2 ×	
Ag4/Al4–Ag3/Al3	284.4(8)	281.8(9)	277.3(3)	2 ×	
Ag4/Al4–Ag3/Al3	285.2(8)	286.0(9)	286.1(3)	2 ×	
Ag4/Al4–Ag1/Al1	300.6(8)	299.6(9)	298.3(3)		
Ag4/Al4–RE1	338.1(8)	334.3(9)	334.7(2)		
Ag4/Al4–RE2	348.0(1)	345.5(1)	345.5(2)		
Ag4/Al4–RE1	363.1(1)	361.8(1)	361.9(2)		

gebildet. Abbildung 3 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur in Richtung $[1\bar{1}0]$, die Atomabstände sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Seltenerd-Atome (RE1) der statistisch unterbesetzten Lage 2b nehmen die Zentren der hexagonalen Prismen bei $0,0,\frac{1}{4}$ und $0,0,\frac{3}{4}$ ein, während die Zentren bei $\frac{1}{3},\frac{2}{3},z$ im Verhältnis 1:1 von den RE2-Atomen und Ag1/Al1-Paaren besetzt werden, so daß ein Drittel der hexagonalen Kanäle von Re-Atomen eingenommen werden und sich in den verbleibenden Kanälen RE-Atome und (Ag/Al)₂-Paare abwechseln. Bedingt durch den projizierten Ausschnitt aus der Kristallstruktur sind in Abb. 3 die ausschließlich von RE-Atomen besetzten Kanäle nicht dargestellt. Die RE1-Atome werden von 12 Ag4/Al4-, die RE2- von sechs Ag/Al2- und sechs Ag/Al4- und die Ag1/Al1-Atome von sechs Ag3/Al3, drei Ag4/Al4- und drei Ag2/Al2-Atomen hexagonal prismatisch koordiniert (zu den Atomabständen vgl. Tabelle 4). Über den Vierecksflächen der die RE-Atome umgebenden Prismen sind sechs weitere Ag3/Al3-Atome angeordnet. Zusätzlich sind die Sechseckflächen aller Prismen mit je einem Atom überkappt, so daß für die Seltenerd-Atome die KZ 20, für die Ag1/Al1-Atome die KZ 14 resultiert. Die trigonal prismatischen Lücken werden von den Ag3/Al3-Atomen (Lage 12j) eingenommen. Zur Koordinationssphäre der Ag3/Al3-Atome gehören neben den sechs Ag/Al-Atomen des hexagonalen Prismas vier weitere Ag/Al- sowie zwei Seltenerd-Atome, so daß die KZ 12 resultiert. Die Ag2/Al2-Atome und die Ag4/Al4-Atome werden von zehn gleichnamigen und zwei Seltenerd- bzw. neun gleichnamigen und drei Seltenerd-Atomen verzerrt ikosaedrisch koordiniert.

Durch den Austausch von Lanthan gegen Cer werden die Abstände der Kagomé Netze bildenden Atome untereinander und zu den Ag/Al3-Atomen bzw. Ag/Al1-Hanteln nur wenig beeinflusst. Dagegen wachsen die Ag1/Al1–Ag1/Al1 Abstände der Ag/Al-Paare stetig von 266.0(9) pm in der La-Verbindung über 267.7(11) pm in der Ce- und 274.7(8) pm in die Yb-Verbindung.

5. Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten χ von Yb_{1.8}Ag₇Al₁₀, Yb₂Ag₉Al₇ und Ce_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5} wurden mit einem SQUID-Magnetometer bestimmt. Yb_{1.8}Ag₇Al₁₀ zeigt eine nahezu temperaturunabhängige diamagnetische Suszeptibilität von $-5 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$, die unterhalb 50 K von einem Curie-Weiss-Anteil überlagert ist. Dieser Anteil entspricht einem Anteil von ca. 3% (Yb)³⁺-Verunreinigungen (z.B. Yb₂O₃). Das Fehlen eines Extraktionssignals bei 4.2 K in Yb₂Ag₉Al₇ deutet auf ein sehr kleines χ hin, so daß nach diesen Messungen in beiden Verbindungen Ytterbium in dem unmagnetischen (Yb)²⁺ Valenzzustand vorliegt. Die Suszeptibilität von Ce_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5} folgt oberhalb von 10 K einem Curie-Weiss-Gesetz mit einem effektiven Moment von $2.1 \mu_B$ und einer paramagnetischen Curie-Temperatur von -11 K . Unterhalb 10 K nimmt χ stärker zu und zeigt bei 3.2 K einen ferromagnetischen Phasenübergang. Damit ist Ce in dieser Verbindung dreiwertig, wobei die Abweichung des effektiven Moments vom Ce³⁺-Wert ($2.5 \mu_B$) mit großer Wahrscheinlichkeit auf Fremdphasen oder Kristallfeldeffekte zurückzuführen ist.

6. Diskussion

In den Verbindungen $\text{La}_2\text{Ag}_{9.7}\text{Al}_{7.3}$, $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8.8}\text{Al}_{8.2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp) und $\text{La}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Ce}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Pr}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$ und $\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$ ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Strukturtyp) bilden identisch gestapelte Kagomé Netze aus Ag/Al-Atomen das herausragende Strukturelement. Beide Strukturtypen leiten sich nach Florio *et al.* [3] vom CaCu_5 -Typ durch Ersatz eines Drittels der RE-Atome durch Ag- bzw. Ag/Al-Paare ab, wobei eine leichte Wellung der Kagomé Netze einhergeht. In den im $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Typ kristallisierenden Verbindungen wechseln Kanäle basisverknüpfter hexagonaler Prismen, deren Zentren zur Hälfte mit Ag_2 -Paaren und Seltenerdmetallen besetzt sind, mit Kanälen ab, deren Zentren ausschließlich mit Seltenerdmetallen besetzt sind, wobei diese eine Unterbesetzung von etwa 20 Atomprozent aufweisen. Damit sind die Kristallstrukturen dieser Verbindungen dem CaCu_5 -Strukturtyp näher verwandt, als die im $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyps kristallisierenden, in denen alle Kanäle von Seltenerdmetallen und Ag_2 -Hanteln besetzt werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen $\text{RE}_2(\text{Ag,Al})_{17}$ vom $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Strukturtyp werden bei deutlich höheren Aluminiumgehalten als die zum $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp isotypen Verbindungen gebildet. Wegen der vergleichbaren Radien ($r_{\text{Al}} = 142.9$ pm und $r_{\text{Ag}} = 144.2$ pm [8]) und Pauling'schen Elektronegativitätswerte von ($E_{\text{Al}} = 1.61$ und $E_{\text{Ag}} = 1.93$) von Silber und Aluminium [9] können Radien- oder Elektronegativitätsunterschiede für die Änderungen in den Kristallstrukturen kaum verantwortlich gemacht werden. Dagegen lassen sich die Strukturänderung mit der Elektronenkonzentration korrelieren. Bei formaler Rechnung von einem Valenzelektron (VE) für Ag, drei VE für Al, La, Ce, Pr und zwei Valenzelektronen für Yb liegen die Valenzelektronenkonzentrationen (VEK) der im $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ kristallisierenden Phasen jeweils deutlich unter denen der im $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Strukturtyp kristallisierenden Verbindungen (Tabelle 5).

Den gleichen Befund beobachtet man im ternären System Gd–Cu–Al, in dem die Verbindung $\text{Gd}_2\text{Cu}_6\text{Al}_{11}$ [10] bei einer VEK von 2.36 im $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ - und die Verbindung $\text{Gd}_2\text{Cu}_7\text{Al}_{10}$ [11] bei einer VEK von 2.26 im $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp kristallisiert (Tabelle 5, Abb. 4).

In den ternären Verbindungen des Galliums mit Mangan (zwei VE) und den Seltenerdmetallen Tb, Dy, und Er dagegen wird der $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp bei höheren und der $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Strukturtyp bei niederen Elektronenkonzentrationen gebildet (Tabelle 5, [2]).

Die Verbindungen $\text{La}_2\text{Ag}_{9.7}\text{Al}_{7.3}$, $\text{Ce}_2\text{Ag}_{8.8}\text{Al}_{8.2}$, $\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$ und $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp) und $\text{La}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Ce}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$, $\text{Pr}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$ und $\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$ ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Strukturtyp) gehören zu einer Strukturfamilie, die von den Lavesphasen mit der Bruttozusammensetzung 1:2 in $\text{YbAg}_{0.3}\text{Al}_{1.7}$ [12] (MgCu_2 -Strukturtyp) über $\text{YbAg}_{0.7}\text{Al}_{2.3}$ [12] (PuNi_3 -Strukturtyp) bzw. $\text{YbAg}_{1.3}\text{Al}_{1.7}$ [12] (CeNi_3 -Strukturtyp), $\text{CaAg}_{2.2}\text{Al}_{2.8}$ [13] (CaCu_5 -Strukturtyp) zu $\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$ ($\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Strukturtyp, diese Arbeit) und $\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$ ($\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -Strukturtyp, diese Arbeit) reicht. In diesen Verbindungen werden die molaren Verhältnisse von RE:(Ag, Al) von 1:2, 1:3, 1:5 und schließlich 1:8.5 (= 2:17)

TABELLE 5
Valenzelektronenkonzentrationen (VEK) von Verbindungen im $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ - und $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -Typ

$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$	x	VEK	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$	x	VEK	Lit.
$\text{La}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$		2.31	$\text{La}_2\text{Ag}_{9.7}\text{Al}_{7.3}$		1.97	a
$\text{Ce}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$		2.31	$\text{Ce}_2\text{Ag}_{8.9}\text{Al}_{8.2}$		2.07	a
$\text{Pr}_{1.8}\text{Ag}_{6.5}\text{Al}_{10.5}$		2.31	$\text{Pr}_2\text{Ag}_{10}\text{Al}_7$		1.94	a
$\text{Yb}_{1.8}\text{Ag}_7\text{Al}_{10}$		2.15	$\text{Yb}_2\text{Ag}_9\text{Al}_8$		1.94	a
$\text{Tb}_2\text{Mn}_{17-x}\text{Ga}_x$	$1.9 \leq x \leq 3.8$	2.21–2.20	$\text{Tb}_2\text{Mn}_{17-x}\text{Ga}_x$	$5.3 \leq x \leq 6.6$	2.28–2.34	[2]
$\text{Dy}_2\text{Mn}_{17-x}\text{Ga}_x$	$2.8 \leq x \leq 4.9$	2.15–2.26	$\text{Dy}_2\text{Mn}_{17-x}\text{Ga}_x$	$5.7 \leq x \leq 6.6$	2.30–2.34	[2]
$\text{Er}_2\text{Mn}_{17-x}\text{Ga}_x$	$4.2 \leq x \leq 5.3$	2.22–2.28	$\text{Er}_2\text{Mn}_{17-x}\text{Ga}_x$	$6.6 \leq x \leq 7.6$	2.35–2.40	[2]
$\text{Gd}_2\text{Cu}_9\text{Al}_{11}$		2.36	$\text{Gd}_2\text{Cu}_7\text{Al}_{10}$		2.26	[10, 11]

*Diese Arbeit.

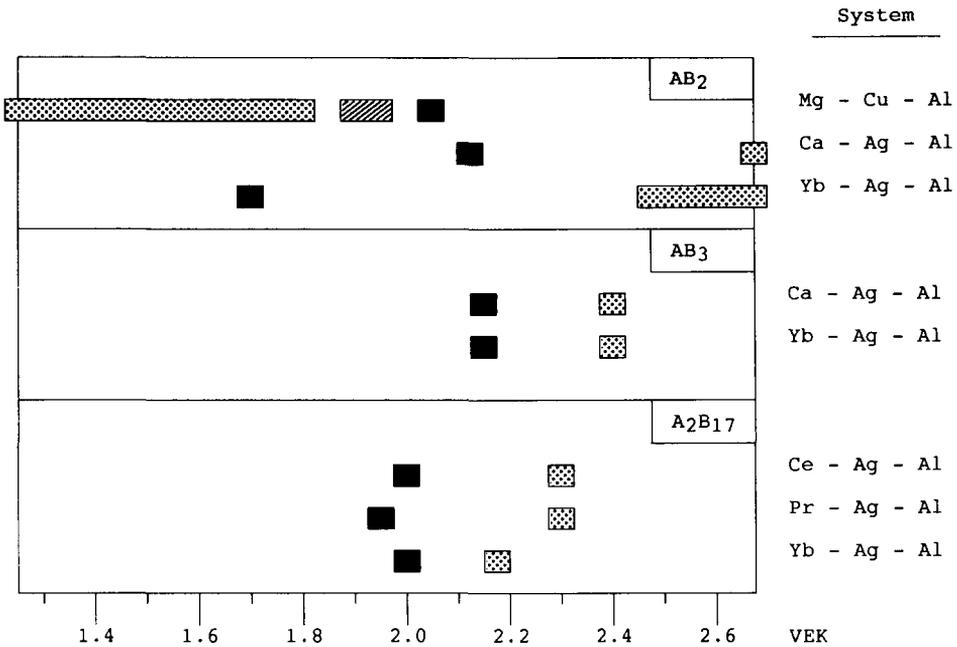


Abb. 4. Vergleich der Elektronenkonzentrationen der MX_2 -, MX_3 - und M_2X_{17} -Cu, Ag-Aluminide des Mg, Ca, Ce, Pr, Yb. □, $MgCu_2$, $PuNi_3$, Th_2Ni_{17} ; ◻, $MgZn_2$, $CeNi_3$, Th_2Zn_{17} ; ◻, $MgNi_2$.

erreicht. In den Lavesphasenabkömmlingen werden die Kagomé Netze alternierend ...ABC... oder ...ABAB... gestapelt, die resultierenden großen Lücken (Kasperpolyeder) von Yb-Atomen besetzt. Durch eine Stapelung ...AABB... oder ...AABBCC... wie im $CeNi_3$ - bzw. $PuNi_3$ -Strukturtyp reduziert sich die Zahl der großen Lücken zugunsten kleinerer, trigonal prismatischer Lücken, die zusätzlichen von Ag-Atomen besetzt werden. Die bei der identischen Stapelfolge resultierenden hexagonal prismatischen Lücken sind geringfügig größer als die Kasper-Polyeder. Im $CaCu_5$ -Strukturtyp schließlich werden die Kagomé Netze identisch ...AA... gestapelt. Es treten nur noch hexagonal prismatische und trigonal prismatische Lücken auf, so daß mit dieser Kristallstruktur das maximale Verhältnis von kleinen, die Kagomé Netze bildenden Atome, zu großen, die hexagonalen Lücken besetzenden Atomen erreicht wird.

In den Verbindungen $La_2Ag_{9.7}Al_{7.3}$, $Ce_2Ag_{8.8}Al_{8.2}$, $Pr_2Ag_{10}Al_7$, $Yb_2Ag_9Al_8$, $La_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$, und $Ce_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$, $Pr_{1.8}Ag_{6.5}Al_{10.5}$, $Yb_{1.8}Ag_7Al_{10}$ wird dieses Verhältnis dadurch überschritten, daß Ag- bzw. Ag/Al-Paare ein Drittel der hexagonal prismatischen Lücken einnehmen.

Bei der Stapelung der Kagomé Netze wird zunächst der Anzahl der erforderlichen großen Lücken Rechnung getragen. Unter Beibehalt eines Verhältnisses von großen Atomen (RE- oder z.B. Erdalkaliumatome) zur Gesamtzahl der kleineren (die Kagomé Netze ausbildenden Atome) können darüber hinaus die Kagomé Netze in Abhängigkeit von der VEK unterschiedlich

gestapelt werden. So beobachtet man z.B. im System Yb(Ag, Al)₃ [12] bei einer VEK von 2.3 den CeNi₃-, einer VEK von 2.4 den PuNi₃-Typ. In den pseudo binären Laves Phasen der Systeme Mg–Cu–Zn, Mg–Cu–Ni, Mg–Ni–Zn, Mg–Zn–Ag und Mg–Cu–Al werden gar zwölf verschiedene Polytype als Funktion der Elektronenkonzentration gefunden [14].

In den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen schließlich erfolgt bei identischer Stapelung der Kagomé Netze eine Variation in der Besetzung der hexagonalen Lücken in Abhängigkeit der VEK.

Dank

Herrn Prof. Dr. R. Kniep und Herrn Dr. Y. Grin danken wir für anregende Diskussionen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Sonderforschungsbereich 252 (Darmstadt, Frankfurt, Mainz), der Vereinigung von Freunden der Technischen Hochschule sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

Literatur

- 1 E. I. Gladyshevskij und O. I. Bodak, *Kristallchemie Intermetallischer Verbindungen mit Seltenerdmetallen*, Hochschulverlag der Wirtschaftsuniversität, Lvov, 1982.
- 2 J. N. Grin und R. E. Gladyshevskij, *Gallide*, Metalurgia Verlag, Moskau, 1989.
- 3 J. V. Florio, N. C. Baenzinger und R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.*, 9 (1956) 367–369.
- 4 P. Villars und C. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, American Society for Metals, Metals Park, OH, 1982.
- 5 N. Walker und D. Stuart, DIFABS, An empirical method for correcting diffractometer data for absorption effects, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 39 (1983) 158.
- 6 G. M. Sheldrick, *SHELX-86*, Oxford University Press, 1985, 175.
- 7 H. Lueken und J. Erasme, *J. Less-Common Met.*, 111 (1985) 101–107.
- 8 J. Donohue, *The Structures of the Elements*, Wiley, Ney York, 1974.
- 9 L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- 10 F. Pop, *J. Solid State Chem.*, 26 (1978) 115–120.
- 11 R. Preva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Met.* 6 (1982) 204.
- 12 G. Cordier, E. Czech, G. Dörsam, R. Henseleit, A. Mehner, S. Thies und C. Geibel, *J. Less-Common Met.*, 169 (1991) 55–72.
- 13 G. Cordier und C. Röhr, in Vorbereitung.
- 14 Y. Komura und Y. Kitano, *Acta Crystallogr., Sect. B*, 33 (1977) 2496.