

**Synthese, strukturelle und physikalische Charakterisierung
von Seltenerdcarbiden**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Derk Wandner
aus Wetzlar

Köln 2007

Berichtersteller:

Prof. Dr. Uwe Ruschewitz

Prof. Dr. Gerd Meyer

Tag der mündlichen Prüfung:

06.06.2007

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden
von Februar 2004 bis Dezember 2006 am
Institut für Anorganische Chemie
der Universität zu Köln
unter Anleitung von
Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz danke ich herzlich für die Stellung des Themas und die wissenschaftliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Kurzzusammenfassung

Es wurden die Seltenerdcarbide SEC_2 (mit SE = Eu, Yb, Sm, Tb, Gd, Nd) oxidfrei synthetisiert und das temperaturabhängige Phasenverhalten mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Diese Verbindungen kristallisieren mit Ausnahme des EuC_2 bei Raumtemperatur im tetragonalen CaC_2 -Typ ($I4/mmm$; $Z = 2$). Für Europiumdicarbid wurde bei Raumtemperatur eine in der Literatur bislang unbekannte monokline Phase erhalten, die im ThC_2 -Typ ($C2/c$, $Z = 4$) kristallisiert. Bei 638 K kommt es bei der Europiumverbindung zu einem Phasenübergang in eine tetragonale Modifikation ($I4/mmm$, $Z = 2$) und bei 648 K in eine kubische Hochtemperaturmodifikation ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Beide Phasenübergänge verlaufen nach erster Ordnung. Die temperaturabhängige Untersuchung von YbC_2 zeigt bei 1023 K einen Phasenübergang erster Ordnung von der tetragonalen Modifikation ($I4/mmm$, $Z = 2$) in eine, in der Literatur bislang nicht bekannte Hochtemperaturmodifikation ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$).

Außerdem wurden Mischkristallverbindungen des Typs $Sr_{1-x}Eu_xC_2$ dargestellt und mittels Synchrotronstrahlung untersucht. Dabei wurden verschiedene Zusammensetzungsverhältnisse von Strontium zu Europium eingesetzt ($Sr : Eu = 10 : 1, 5 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1$), wobei die Strontiumreichen-Phasen bei Raumtemperatur im tetragonalen CaC_2 -Typ und die Europiumreichen-Phasen im monoklinen ThC_2 -Typ kristallisieren. Die Verbindungen $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ und $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ wurden temperaturabhängig mit Synchrotronstrahlung untersucht und mit dem temperaturabhängigen Phasenverhalten von SrC_2 und EuC_2 verglichen.

Die Valenz des Ytterbiums in YbC_2 von +2 wurde durch magnetochemische Messungen bestimmt. Mößbauer-Messungen und magnetochemische Messungen lassen auch für Europium in EuC_2 eine Valenz von + 2 vermuten. Außerdem zeigt EuC_2 bei Messungen des elektrischen Widerstandes einen ausgeprägten CMR-Effekt. Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten und der Magnetisierung unter erhöhten Drücken lassen für Europiumdicarbid einen kleinen Einfluss auf die Valenz des Europiums bei einem Druck von 10 kbar beobachten.

Versuche zur Darstellung ternärer Seltenerdcarbide des Typs $ASE(III)(C_2)_2$ (mit A = Alkalimetalle) und $EASE(II)(C_2)_2$ (mit EA = Erdalkalimetalle) scheiterten.

Abstract

The rare-earth dicarbides (SE = Eu, Yb, Sm, Tb, Gd, Nd) were synthesised without oxides and the temperature-dependant phase behaviour was investigated through synchrotron radiation. At room temperature these compounds crystallize with the exception of EuC_2 in the tetragonal CaC_2 -type structure ($I4/mmm$, $Z = 2$). A monoclinic phase, not yet known in the literature, was found for the Europiumdicarbide, which crystallizes in the ThC_2 -type structure ($C2/c$, $Z = 4$) at room temperature. For this Europium compound there is a phase transition into the tetragonal modification ($I4/mmm$, $Z = 2$) at 638 K and into the cubic high temperature modification ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) at 648 K. Both are first order transitions.

A temperature-dependant investigation of YbC_2 shows a first order transition from the tetragonal modification into the high temperature modification ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) at 1023 K, which is not yet known in the literature.

Besides solid solutions of the compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{C}_2$ were obtained and analysed through synchrotron radiation. Therefor different composition ratios of Strontium and Europium were used (Sr : Eu = 10 : 1, 5 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1). At room temperature the Strontium rich phases crysallize in the tetragonal CaC_2 -type structure, the Europium rich phases in the monoclinic ThC_2 -type structure.

The compounds $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$ and $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ were examined temperature-dependant through synchrotron radiation and compared to the temperature-dependant phase behaviour of SrC_2 and EuC_2 .

The valence state + 2 of the Ytterbium in the YbC_2 compound was determined by magnetochemistry measurements.

Because of the results of Moessbauer and magnetochemistry measurements a valence state of + 2 for the Europium in EuC_2 is assumed as well. Besides EuC_2 shows a strongly developed CMR-effect for measurements of the electrical resistance.

Only a small effect on the valence state of the Europium in Europiumdicarbide at a pressure of 10 kbar was observed through measurements of magnetic susceptibilities and magnetism under increased pressure.

Attempts to synthesise the ternary rare-earth carbides $\text{ASE(III)(C}_2)_2$ (A = alkaline metals) and $\text{EASE(II)(C}_2)_2$ (EA = alkaline-earth metals) failed.

Inhaltsverzeichnis

1)	<i>Einleitung und Aufgabenstellung</i>	1
1.1)	<i>Einleitung</i>	1
1.2)	<i>Aufgabenstellung</i>	4
2)	<i>Allgemeines zu den Synthesen und Untersuchungsmethoden</i>	5
2.1)	<i>Allgemeines zu den Chemikalien und Materialien</i>	5
2.2)	<i>Verwendete Synthesemethoden</i>	6
2.3)	<i>Verwendete Untersuchungsmethoden</i>	7
2.3.1	Röntgenpulverdiffraktometrie	7
2.3.2	Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung	8
2.3.3	Raman-Spektroskopie	8
2.3.4	Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie	8
2.3.5	Mößbauer-Spektroskopie	8
2.3.6	Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Magnetisierung	10
2.3.7	Wärmekapazität	11
2.3.8	Messungen des elektrischen Widerstandes	11
2.3.9	Rechnerprogramme	11
3)	<i>Ergebnisse und Diskussion</i>	13
3.1)	<i>EuC₂</i>	13
3.1.1)	Darstellung	13
3.1.2)	Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten	14
3.1.3)	DTA/TG	23
3.1.4)	Raman-Spektroskopie	24
3.1.5)	Mößbauer-Spektroskopie	25
3.1.6)	Messung der Wärmekapazität	27
3.1.7)	Magnetochemische Untersuchungen bei Normaldruck	27
3.1.8)	Messungen des Elektrischen Widerstandes	31

3.1.9)	Magnetisierungsmessungen unter erhöhtem Druck	33
3.2)	<i>YbC₂</i>	41
3.2.1)	Darstellung	41
3.2.2)	Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten	42
3.2.3)	DTA/TG	48
3.2.4)	Raman-Spektroskopie	49
3.2.5)	Magnetochemische Untersuchungen	50
3.3)	<i>SmC₂</i>	52
3.3.1)	Darstellung	52
3.3.2)	Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten	53
3.4)	<i>TbC₂</i>	56
3.4.1)	Darstellung	56
3.4.2)	Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten	57
3.5)	<i>Tm₄C₇</i>	60
3.5.1)	Darstellung	60
3.5.2)	Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten	61
3.6)	<i>Mischkristalle im System Sr/Eu/C</i>	67
3.6.1)	Darstellung	67
3.6.2)	Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten	68
3.7)	<i>Sonstige binäre Carbide</i>	81
3.7.1)	Darstellung	81
3.7.2)	Kristallstruktur	82
3.8)	<i>Versuche zur Darstellung ternärer Seltenerdcarbide</i>	83
4)	<i>Zusammenfassung und Ausblick</i>	87
5)	<i>Experimenteller Teil</i>	91
5.1)	<i>Chemikalien</i>	91
5.2)	<i>Allgemeine Synthesevorschriften</i>	92
5.2.1)	Synthesevorschrift zur Darstellung von EuC ₂	92
5.2.2)	Synthesevorschrift zur Darstellung von YbC ₂	93
5.2.3)	Synthesevorschrift zur Darstellung von SmC ₂	93

5.2.4) Synthesevorschrift zur Darstellung von TbC_2	94
5.2.5) Synthesevorschrift zur Darstellung von GdC_2	94
5.2.6) Synthesevorschrift zur Darstellung von NdC_2	95
5.2.7) Synthesevorschrift zur Darstellung von Tm_4C_7	95
5.2.8) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$	96
5.2.9) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,67}\text{Eu}_{0,33}\text{C}_2$	96
5.2.10) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{C}_2$	97
5.2.11) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,83}\text{Eu}_{0,17}\text{C}_2$	97
5.2.12) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$	98
6) <i>Literatur</i>	99
<i>Anhang A) Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen</i>	102

1) Einleitung und Aufgabenstellung

1.1) Einleitung

Als Carbide bezeichnet man Verbindungen, bei denen der Kohlenstoff die elektronegativere Komponente darstellt. Betrachtet man binäre Carbide, so kann man, je nach Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Elemente, in kovalente, metallische und ionische Carbide unterteilen.

Die kovalenten Carbide zeichnen sich durch eine geringe Elektronegativitätsdifferenz und einen hohen kovalenten Bindungsanteil aus. Wichtige Vertreter dieser Klasse sind Siliciumcarbid SiC und Borcarbid B₄C, welche sich sowohl durch eine hohe Härte als auch durch hohe chemische und thermische Beständigkeit auszeichnen, weswegen sie als Hochtemperaturwerkstoffe in der Technik eine wichtige Rolle spielen^[1].

Zu den ionischen Carbiden gehören die Verbindungen der Alkali-, Erdalkalimetalle und des Aluminiums. Sie sind vorwiegend farblos, elektrische Isolatoren und hydrolyseinstabil. Die Kohlenstoffatome kommen hierbei in C_n-Baueinheiten mit n = 1, 2, 3 vor. Dabei handelt es sich formal um das Methanid- C⁴⁻, das Acetylid- C₂²⁻ und das Allenid-Anion C₃⁴⁻. Die Bezeichnungen Methanid, Acetylid und Allenid leiten sich von dem bei der Hydrolyse als Hauptprodukt entstehenden Kohlenwasserstoff ab.

Die Carbide der Alkali- und der Erdalkalimetalle liegen überwiegend als Acetylide des Typs M^I₂C₂ mit M^I = Li-Cs und M^{II}C₂ mit M^{II} = Mg-Ba vor. Von Magnesium ist zusätzlich ein Allenid der Zusammensetzung Mg₂C₃ bekannt. Die bis jetzt einzigen bekannten Methanide sind Verbindungen von Beryllium und Aluminium mit der Zusammensetzung Be₂C und Al₄C₃^[2]. Auf das Vorhandensein von Li₄C gibt es bis jetzt noch keine gesicherten Hinweise.

Die metallischen Carbide nehmen eine Zwischenposition bezüglich der Elektronegativitätsdifferenz der beteiligten Komponenten ein. Sie können nochmals in Carbide der Übergangsmetalle und der 4f- bzw. 5f-Elemente unterteilt werden. Die Übergangsmetallcarbide lassen sich als Einlagerungcarbide mit isolierten Kohlenstoffatomen auffassen. Die Radien der Metallatome sollten hierbei mindestens 130 pm betragen, damit eine dichteste oder dichte Packung der Metalle mit in oktaedrischen oder trigonal-prismatischen Lücken eingelagerten Kohlenstoffatomen entstehen kann. TiC und NbC sind Beispiele für Carbide mit Kohlenstoffatomen in oktaedrischen Lücken und WC und MoC für

trigonal-prismatisch besetzte Lücken. Weiterhin gibt es nicht stöchiometrische Phasen der Zusammensetzung MC_{1-x} und Phasen mit geordneten Defektstrukturen wie Ti_2C oder Nb_6C_5 . Die Metallcarbide der Seltenerdmetalle und der 5f-Elemente ähneln strukturell häufig den Metallcarbiden der Übergangsmetalle. MC (ThC, UC) oder auch geordnete Defektstrukturen des Typs M_3C (Y_3C , Gd_3C) sind Beispiele für solche Zusammensetzungen. Es bestehen aber auch einige Ähnlichkeiten zu den Acetylenen der Erdalkalimetalle. So kristallisieren die Dicarbide der Seltenerdmetalle bei Raumtemperatur fast alle ausschließlich im tetragonalen CaC_2 -Typ (I4/mmm, $Z = 2$)^[3]. Lediglich das Europiumdicarbid kristallisiert analog der Dicarbid der 5f-Elemente im monoklinen ThC_2 -Typ (C 2/c, $Z = 4$)^[4]. Beide Strukturtypen unterscheiden sich durch die unterschiedliche Ausrichtung der C_2 -Anionen (siehe *Abbildung 3.1.2-2* und *3.1.2-3*).

Beim Vergleich der C-C-Bindungslängen der Dicarbide der Erdalkalimetalle, der 4f- und der 5f-Elemente lässt sich ein stetiges Ansteigen mit steigender Ladung des entsprechenden Kations beobachten. Im CaC_2 lässt sich eine Bindungslänge von 119 pm, im CeC_2 von 129 pm und im ThC_2 sogar von 132,4 pm angeben^[4, 5, 6]. Diese Tatsache lässt sich vereinfacht in einem lokalen Bild mit Hilfe der MO-Theorie (siehe auch *Abbildung 1-1*) beschreiben und erklärt auch die unterschiedlichen elektrischen Leitungseigenschaften. So sind die Dicarbide der Erdalkalimetalle Isolatoren, der Lanthanoide Halbleiter und der Actinoide elektrische Leiter^[7].

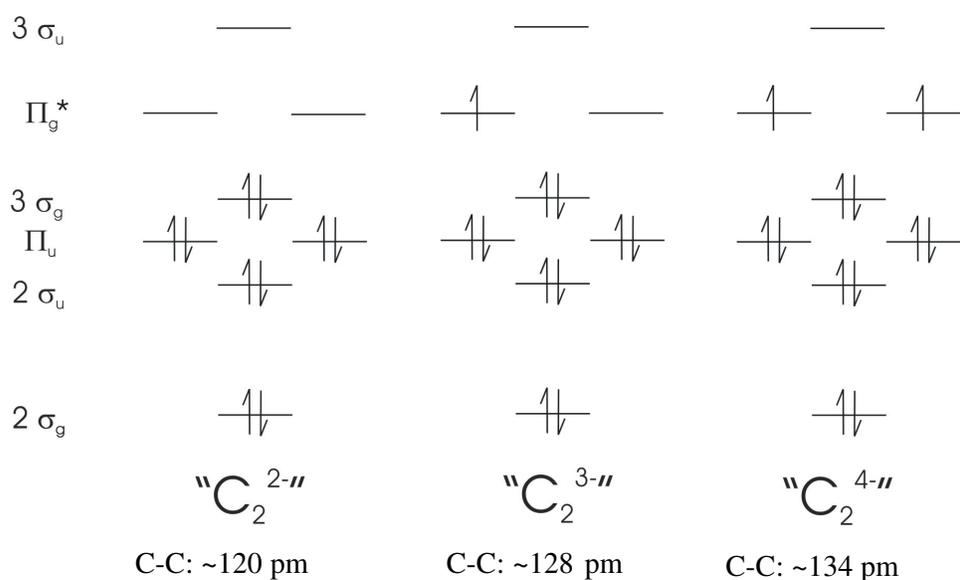


Abbildung 1-1: MO-Schemata für Dicarbide mit 10, 11 und 12 Valenzelektronen. Im Fall von 11 und 12 Valenzelektronen entspräche dies formal einem C_2^{3-} - bzw. einem C_2^{4-} -Anion.

Bei den Erdalkaliverbindungen findet man den Erwartungswert für eine C-C-Dreifachbindung, in den Dicarbiden der Lanthanoide und der Actinoide besetzen die zusätzlichen Elektronen antibindende Niveaus, was zu einer Aufweitung der C-C-Bindung führt. Berechnungen der Bandstruktur von CaC_2 zeigen zwischen der Fermi-Kante und dem nächsten unbesetzten Energieniveau eine Bandlücke von über 2 eV^[8]. Bei den Dicarbiden der 4f- und der 5f-Elemente liegt die Fermi-Kante energetisch höher, so dass die Bandlücken sehr klein sind, beziehungsweise es zu einer Überlappung mit dem nächsten unbesetzten Energieniveaus kommt^[9].

Für die ternären Carbide gelten die Einteilungen der binären Carbide nicht mehr streng. Zum einen sind ternäre Carbide bekannt, die sich als Einlagerungsverbindungen der Übergangsmetalle bzw. der Seltenerdmetalle und der Erdalkalimetalle bzw. des Aluminiums auffassen lassen^[10]. Weiterhin wurden ternäre Seltenerd-Übergangsmetall-Carbide beschrieben, die aus kovalenten polymeren anionischen Übergangsmetall-Kohlenstoffnetzwerken aufgebaut sind^[11]. Ähnliches gilt für ternäre Übergangsmetallacetylide der Alkalimetalle^[12,13,14].

1.2) Aufgabenstellung

Ziel dieser Arbeit war die Synthese sowie die strukturelle und physikalische Charakterisierung von binären Seltenerd dicarbiden. Die Frage nach der Valenz von Europium und Ytterbium in ihren jeweiligen Dicarbiden stand im Vordergrund dieser Arbeit. Die Gitterkonstanten dieser beiden Verbindungen unterscheiden sich deutlich von den übrigen Dicarbiden der Lanthanoide. In *Abbildung 1.2-1* sind die Zellvolumina pro Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle der einzelnen Lanthanoiddicarbide aufgeführt ^[3, 15, 16]. Weiterhin sollten die Dicarbide von Samarium und Thulium aufgrund ihrer Fähigkeit, ähnlich wie Europium und Ytterbium in den Oxidationsstufen +2 und +3 vorliegen zu können, analysiert werden.

Die Ähnlichkeit der Ionenradien von Sr^{2+} und Eu^{2+} sollte in Bezug auf Mischkristallbildung untersucht werden. Es erschien zusätzlich von Interesse ein mit Europium dotiertes Wirtsgitter aus SrC_2 herzustellen und auf Lumineszenzeigenschaften zu prüfen.

Außerdem sollten bislang unbekannte ternäre Seltenerdcarbide des Typs $\text{ASE(III)(C}_2)_2$ (mit A = Alkalimetalle) und $\text{EASE(II)(C}_2)_2$ (mit EA = Erdalkalimetalle) synthetisiert werden.

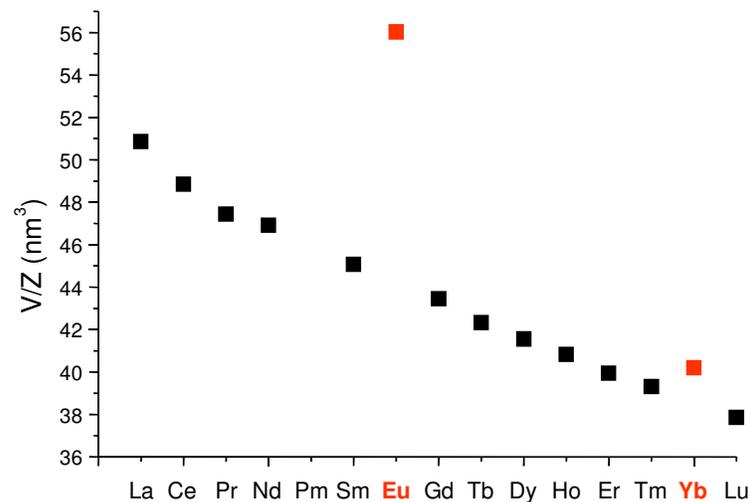


Abbildung 1.2-1: Auftragung der V/Z-Werte der Verbindungen des Typs SEC_2 (SE = Lanthanoid).

2) *Allgemeines zu den Synthesen und Untersuchungsmethoden*

2.1) *Allgemeines zu den Chemikalien und Materialien*

Im Rahmen dieser Arbeit konnten bei der Verwendung der eingesetzten Chemikalien und Materialien unterschiedliche Qualitäten festgestellt werden. Als Edukte wurden vorwiegend Metalle eingesetzt. Hierbei erwies sich die Qualität der Firma Chempur als am besten, von der Metallpulver mit einer Reinheit von 99,9% und destillierte Metallstücke mit einer Reinheit von 99,99% bezogen wurden. Beim Einsatz der Metallpulver erhielt man je nach Kohlenstoffgehalt des Reaktionsgemisches oxidische Verunreinigungen des Produktes von bis zu 8%. Bei anderen Herstellern waren diese Verunreinigungen das Hauptprodukt. Die Verwendung von destillierten Metallstücken der Reinheit 99,99% erwies sich als die einzige Möglichkeit, um phasenreine Produkte zu erhalten. Diese wurden mittels Metallfeilen zerkleinert und anschließend sorgfältig, mit dem vorher bei 850°C über einen Zeitraum von mindestens 48 Stunden unter dynamischem Vakuum ausgeheizten Graphit, vermengt.

Bei der Auswahl des Ampullenmaterials haben sich die Produkte der Firma Plansee als sehr gut geeignet erwiesen. Es wurden gezogene Tantal- und Niobrohre mit einer Reinheit von 99,99% verwendet. Diese zeigten auch nach kurzzeitiger Reinigung in einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure, konzentrierter Salpetersäure und 40%iger Flußsäure (Verhältnis 2:1:1) eine hohe Festigkeit und Duktilität. Die so gereinigten Metallampullen überstanden auch extreme Reaktionsbedingungen, wie Metallschmelzen bei Reaktionstemperaturen bis zu 1650°C, über mehrere Stunden im Argonstrom. Sie waren danach recht spröde und brüchig, aber weiterhin geschlossen. Tantalampullen anderer Hersteller zeigten bei diesen Reaktionsbedingungen Materialschwächen und brachen auf. Die nach der Reaktion erhaltenen Produkte waren stark oxidisch verunreinigt. Die Verwendung von Argon der Reinheit 99,999% ist ohne weitere Vorreinigung für diese Bedingungen nicht mehr geeignet.

Bei Reaktionsumsetzungen von in Quarzglas eingeschweißten Tantalampullen zeigten sich nur geringe Unterschiede bezüglich der unterschiedlichen Tantalmaterialien. Reaktionen dieser Art wurden aufgrund des Erweichungspunktes von Quarzglas nur bis 1250°C durchgeführt. Beide Tantalmaterialien sind bei diesen Reaktionsbedingungen noch silbermetallisch-glänzend und geschlossen. Einzig die etwas höhere Sprödigkeit der Tantal-

Ampullen schlechterer Qualität fällt auf. Für das Ummanteln der Tantal-Ampullen erwies sich Quarzrohr der Firma Saint Gobain mit einem Innendurchmesser von 16 mm und einem Außendurchmesser von 19 mm als am besten geeignet. Die Wandstärke ist für das Abschmelzen unter dynamischem Vakuum hoch genug und für das Fließen des Quarzglas noch ausreichend. Quarzrohre mit größerem Innen- und auch Außendurchmesser sind nicht zu empfehlen, aber in Bezug auf Niob-Ampullen und deren größeren Abmessungen unerlässlich. Die Reinigung des Argons an den Schlenk-Linien wurde mittels einer Reinigungspatrone (OXYSORB, Messer Griesheim) durchgeführt. Die dadurch erhaltene Reinheit des verwendeten Schutzgases reichte für Reaktionen mit Seltenerdcarbiden nicht aus. Führt man Temperversuche in einem Argonstrom über ein oder zwei Tage durch, so waren schon bei mittleren Temperaturen von etwa 400°C starke oxidische Verunreinigungen zu beobachten. Deshalb sollte das verwendete Schutzgas über eine Reinigungskaskade mit Molekularsieb und Cu-BTS (feinverteiltes Kupfer auf einem Silikatträger) geleitet werden. Noch besser eignet sich die Verwendung eines geheizten Titan-Schwammes.

2.2) *Verwendete Synthesemethoden*

Die hergestellten Produkte wurden mittels Festkörperreaktionen aus den Elementen dargestellt. Dazu wurden sämtliche Präparationsschritte aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der metallischen Edukte und der Produkte unter inerten Bedingungen in einem Handschuhkasten (MB 200B, Firma Braun) durchgeführt.

Dabei wurden die verwendeten Edukte in einem Achatmörser und anschließend in einer Kugelmühle mit einem Kugelmühlenbecher aus Achat innig vermengt. Manche Reaktionsgemenge wurden mit einer Handpresse oder einer Presse für IR-Presslinge zu Pillen gepresst. Danach wurden die Reaktionsmischungen in Tantal- oder Niob-Ampullen gefüllt, in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen und je nach der Höhe der späteren Reaktionstemperatur zusätzlich noch in eine Quarzglasampulle eingeschweißt. Bei Temperaturen bis 1250°C wurden Quarzglasampullen verwendet, bei noch höheren Temperaturen wurde aufgrund des Erweichungspunktes von Quarzglas eine Durchströmungsapparatur aus Korund benutzt. Hierbei wurde ein einseitig geschlossenes Korundrohr, welches mittels einer Klemmdichtung mit einer Schlenkapparatur verbunden war

und unter einem ständigen leichten Argonüberdruck stand, verwendet. Die Reaktionen wurden in selbstgebauten Röhrenöfen (mit Ni/Cr-Ni-Thermoelementen und Steuerelementen des Typs 3416 der Firma Eurotherm) oder in Hochtemperaturöfen (HTRH, Firma GERO Hot Solutions) durchgeführt. Je nach Ansatz wurden Aufheizraten zwischen 50 und 500 °C/Stunde, Heizdauerperioden von einer Stunde bis zu 500 Stunden und Abkühlraten zwischen 2 und 1000 °C/Stunde angewendet. Einige Ansätze in Quarzglasampullen wurden von der Reaktionstemperatur auf Raumtemperatur oder auf -196 °C in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

Teilweise wurden erhaltene Produkte erneut gemörsert und als Pulver oder gepresst als Pillen nochmals in Tantal- oder Niobampullen umgesetzt. Andere Produkte wurden zu Pillen gepresst und unter dynamischem Vakuum in einem Quarzrohr getempert, um kristalline und phasenreine Produkte zu erhalten.

2.3) *Verwendete Untersuchungsmethoden*

2.3.1 **Röntgenpulverdiffraktometrie**

Zur Untersuchung der erhaltenen Produkte wurden diese im Handschuhkasten in einem Achatmörser fein verrieben und unter Argonatmosphäre in Glaskapillarröhrchen aus Lindemann-Glas gefüllt ($\varnothing = 0,3$ mm für Messungen mit Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung und $\varnothing = 0,1$ mm für Messungen mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung; teilweise wurden für Messungen mit Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung die zu untersuchenden Produkte mit Glaspulver aus Lindemann-Glas noch zusätzlich verdünnt, Firma Müller). Es wurden zwei Pulverdiffraktometer verwendet:

- 1) Pulverdiffraktometer G670 (Firma Huber) mit Image-Plate-Detektor und Ge-Monochromator. Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Standardmesszeit von 12 Stunden.
- 2) Pulverdiffraktometer G670 (Firma Huber) mit Image-Plate-Detektor und Ge-Monochromator. Mo- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Standardmesszeit von 1 Stunde.

2.3.2 Pulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

Beugungsuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung wurden am Pulverdiffraktometer der Beamline B2 am Hasylab (Hamburg) durchgeführt (direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI)) ^[17, 18]. Zusätzlich wurde eine Messung unter Hochofauflösung durchgeführt. Für temperaturabhängige Messungen wurde ein Kryostat bis zu Temperaturen von 10 K und ein Ofen für Temperaturen bis zu 1073 K eingesetzt. Die zu untersuchenden Proben befanden sich in Glaskapillarröhrchen aus Lindemann- oder Quarz-Glas für HT-Messungen ($\varnothing = 0,3$ mm, Firma Müller). Die Wellenlängen der benutzten Strahlung betragen zwischen 47,02 und 78,96 pm.

2.3.3 Raman-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Raman-Spektren wurden die pulverförmigen Produkte in Schmelzpunktbestimmungsröhrchen ($\varnothing = 1$ mm, Füllhöhe: ca. 2 cm, Firma Müller) gefüllt und abgeschmolzen. Es wurde auf dem Gerät IFS 66v/S (Firma Bruker) mit dem Aufsatz FRAU 106/S und Nd-YAG-Laser ($\lambda = 1064$ nm, 75-80 mW) gemessen.

2.3.4 Differenzthermoanalyse und Thermogravimetrie

Zur Untersuchung der pulverförmigen Proben wurden diese in Mengen von 10 – 30 mg in kleine Porzellan-Tiegel mit Deckel eingewogen und anschließend in das DTA-TG-Gerät (Thermische Analyse Modell STA 409, Firma Netzsch) überführt und gemessen.

2.3.5 Mößbauer-Spektroskopie

Zur Aufnahme der Mößbauer-Spektren wurde die pulverförmige Probe mit etwa der doppelten Menge getrocknetem Al_2O_3 versetzt und in einen Probenträger aus Polyethylen

gefüllt, der mit Lithelen-Schliff fett (Firma Leybold) gedichtet wurde, gegeben. Bei einer weiteren Probenpräparation wurde das Gemisch aus EuC_2 und Al_2O_3 mit einem Zweikomponentenkleber (UHU Endfest 300, Firma UHU) in einer Form zu einer Pille gegossen. Diese Methode erwies sich jedoch als unbrauchbar, da die Substanz mit dem Klebstoff reagierte und so hauptsächlich Eu^{3+} detektiert wurde.

Die Messungen wurden mit einem ^{151}Sm Mutterkern als Strahlungsquelle durchgeführt. Hierbei wurde ein Kryostat, der mit flüssigem Helium bis zu einer Temperatur von 4,2 K gekühlt wird, verwendet.

2.3.6 Messungen der magnetischen Suszeptibilität und der Magnetisierung

Die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten und der Magnetisierung der Proben bei Normaldruck wurden in Quarzglasröhrchen ($\varnothing_{\text{außen}} = \text{max. } 3 \text{ mm}$) in einem VSM-Magnetometer (Physical Property Measurement System, Firma Quantum Design) durchgeführt. Für die Magnetisierungsmessungen wurden äußere Felder von bis zu 7 Tesla angelegt.

Die Messungen unter erhöhtem Druck wurden in einem Teflon-Zylinder (mit Hydraulik-Öl als Druckmedium) in einer Druckzelle aus Kupfer durchgeführt. Es wurde ein Squid-Magnetometer (MPMS XL 7, Firma Quantum Design) verwendet. Bei der Untersuchung des Magnetisierungsverhaltens unter Druck wurden äußere Felder von bis zu einem Tesla angelegt.

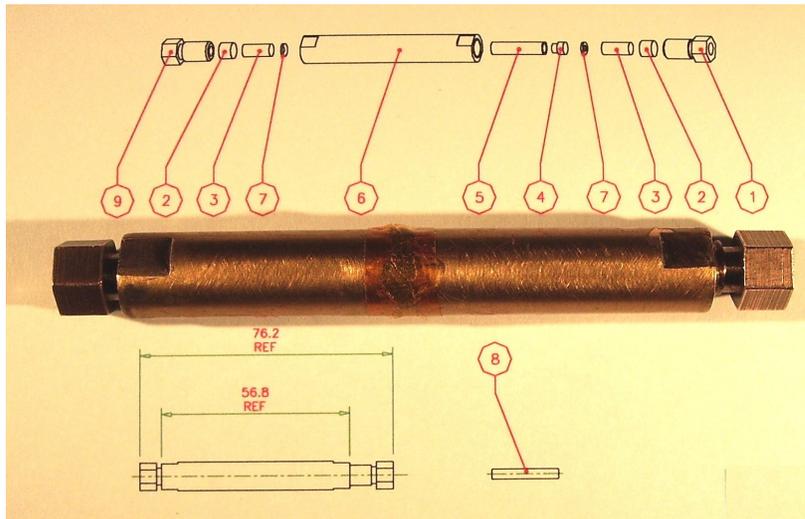


Abbildung 2.3.6-1: Schematischer Aufbau der für die druckabhängigen Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen verwendeten Druckzelle. Hiermit können Drücke bis zu 10 kbar erreicht werden. In Teflonzylinder 5 wird die Probe samt einem Stückchen Blei und dem Druckmedium Hydrauliköl gefüllt. In der Mitte der äußeren Ummantelung der Druckzelle ist ein Stückchen Blei aufgeklebt, welches zusammen mit dem Stückchen Blei in Teflonzylinder 5 zur Druckbestimmung dient.

2.3.7 Wärmekapazität

Zur Untersuchung der Wärmekapazität wurden die Substanzen zu Pillen gepresst und getempert. Die Kontaktierung erfolgte über Apiezon N Tieftemperaturhochvakuumfett. Die Messungen wurden in einem Messgerät (Physical Property Measurement System, Firma Quantum Design) mit unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern von bis zu 14 Tesla durchgeführt.

2.3.8 Messungen des elektrischen Widerstandes

Zur Untersuchung des Widerstandsverhaltens wurden die Substanzen zu Pillen gepresst und getempert. Die Kontaktierung erfolgte über Kupferdrähte und Silber-Kontaktspray. Die Messungen wurden in einer Messzelle (Eigenentwicklung des II. Physikalischen Instituts der Universität zu Köln kombiniert mit Messgeräten der Firma Keithley) mit unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern von bis zu 14 Tesla durchgeführt.

2.3.9 Rechnerprogramme

Zur graphischen Darstellung der Meßergebnisse wurde das Programm *Origin*^[19] verwendet. Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm *Diamond*^[20] erstellt. Mit dem Programmpaket *WinXPow*^[21] konnten die Diffraktogramme datentechnisch bearbeitet werden. Die Phasenanalysen wurden mit dem Programm *Match!*^[22] durchgeführt. Zudem erfolgte die Bestimmung von Reflexlagen, die Simulation von Diffraktogrammen und die Indizierung von Reflexen mit den enthaltenen Indizierungsprogrammen *Treor*^[23], *Ito*^[24] und *Dicvol*^[25]. Die Rietveldverfeinerungen wurden mit dem Programm *GSAS*^[26] durchgeführt. Dieses liefert am Ende der Verfeinerung drei Residualwerte, die wie folgt definiert sind:

$$R_p = \frac{\sum |y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})|}{\sum y_i(\text{obs})}$$

$$wR_p = \sqrt{\frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{\sum w_i [y_i(\text{obs})]^2}}$$

$$R_B = \frac{\sum |I_i(\text{obs}) - I_i(\text{calc})|}{\sum I_i(\text{obs})}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum w_i [y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc})]^2}{N - P}$$

$y_i(obs)$:	Ordinate des gemessenen Datenpunkts an der Abszissenposition i
$y_i(calc)$:	Ordinate des berechneten Datenpunkts an der Abszissenposition i nach dem verwendeten Strukturmodell
$w_i=1/\sigma_i^2$:	Gewichtungsfaktor (σ_i : Standardabweichung)
$I_i(obs)$:	Intensität des Reflexes i aus dem gemessenen Diffraktogramm
$I_i(calc)$:	Berechnete Intensität des Reflexes i nach dem zugrunde liegenden Strukturmodell
N :	Anzahl der Reflexe
P :	Anzahl der Parameter

3) Ergebnisse und Diskussion

3.1) EuC_2

3.1.1) Darstellung

Zur Darstellung von Europiumdicarbid wurde der in der Literatur angegebene Syntheseweg modifiziert ^[27]. Dabei wurden Europiummetallstücke mit einer Metallfeile zu möglichst kleinen Spänen gefeilt, welche dann sorgfältig mit vorher bei 850 °C über 48 Stunden unter dynamischem Vakuum ausgeheiztem Graphitpulver vermischt wurden. Hierbei wurde ein leichter Graphitüberschuss (Verhältnis Eu : C = 1 : 2,2) verwendet, um die Bildung von Europium(II)-oxid zu unterdrücken und den Verlust von Graphit durch Wandreaktionen mit Tantal des Ampullenmaterials auszugleichen. Das Reaktionsgemenge wurde anschließend in eine vorher in einem Säuregemisch (zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure, ein Teil konzentrierte Salpetersäure und ein Teil 40%ige Flußsäure) gereinigte Tantal-Ampulle gefüllt, in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen und in einem einseitig geöffneten Korundrohr unter ständigem leichten Argonüberdruck in einem Hochtemperaturofen geheizt. Es wurde mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1400 °C aufgeheizt, dann mindestens 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit einer Kühlrate von maximal 100 °C/Stunde bis auf Raumtemperatur herunter gekühlt. Um die Kristallinität des erhaltenen Produktes zu verbessern, wurden längere Reaktionszeiten von bis zu 96 Stunden und Abkühlraten von bis zu 14 °C/Stunde verwendet. Je höher die Temperatur war und je länger die Reaktionszeiten waren, desto freier war das erhaltene Produkt von oxidischen Verunreinigungen. Bei den Umsetzungen wurde ein homogenes, schwarz-graues, leicht verkrustetes mikrokristallines Pulver erhalten.

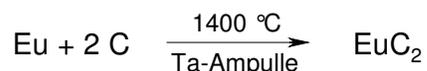


Abbildung 3.1.1-1: Reaktionsgleichung für die Synthese von EuC_2 .

3.1.2) Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten

Die Kristallstruktur des Europiumdicarbids konnte mittels Pulverdiffraktion mit Synchrotronstrahlung gelöst und verfeinert werden. Es wurde bei Raumtemperatur eine monokline Phase, die im ThC_2 -Typ ($C2/c$, $Z = 4$) kristallisiert, erhalten. Dies steht im Widerspruch zu der in der Literatur beschriebenen bei Raumtemperatur stabilen tetragonalen Modifikation, die im CaC_2 -Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$) kristallisiert ^[3]. Zwar wurde in einer Literaturstelle von zusätzlichen Reflexen berichtet, diese konnten jedoch nicht indiziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten in einem Temperaturbereich von 10 bis 1073 K untersucht, und es konnten ausgehend von der monoklinen Phase zwei Phasenübergänge beobachtet werden. Bei 638 K kommt es zu einem Übergang der monoklinen Phase ($C2/c$, $Z = 4$) in die in der Literatur beschriebene tetragonale Phase ($I4/mmm$, $Z = 2$) und bei 648 K in die ebenfalls in der Literatur beschriebene kubische Hochtemperaturmodifikation ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). In den folgenden *Abbildungen* (3.1.2-1 bis 3.1.2-3) sind die temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme und die Kristallstrukturen der monoklinen und der tetragonalen Modifikation dargestellt. Die kubische Modifikation besitzt fehlgeordnete C_2^{2-} -Hanteln.

Die Ergebnisse der aus der temperaturabhängigen Pulverdiffraktometrie mit Synchrotrondaten erhaltenen Rietveld-Verfeinerungen sind in den *Tabellen* 3.1.2-1 bis 3.1.2-4 und im Anhang A aufgeführt.

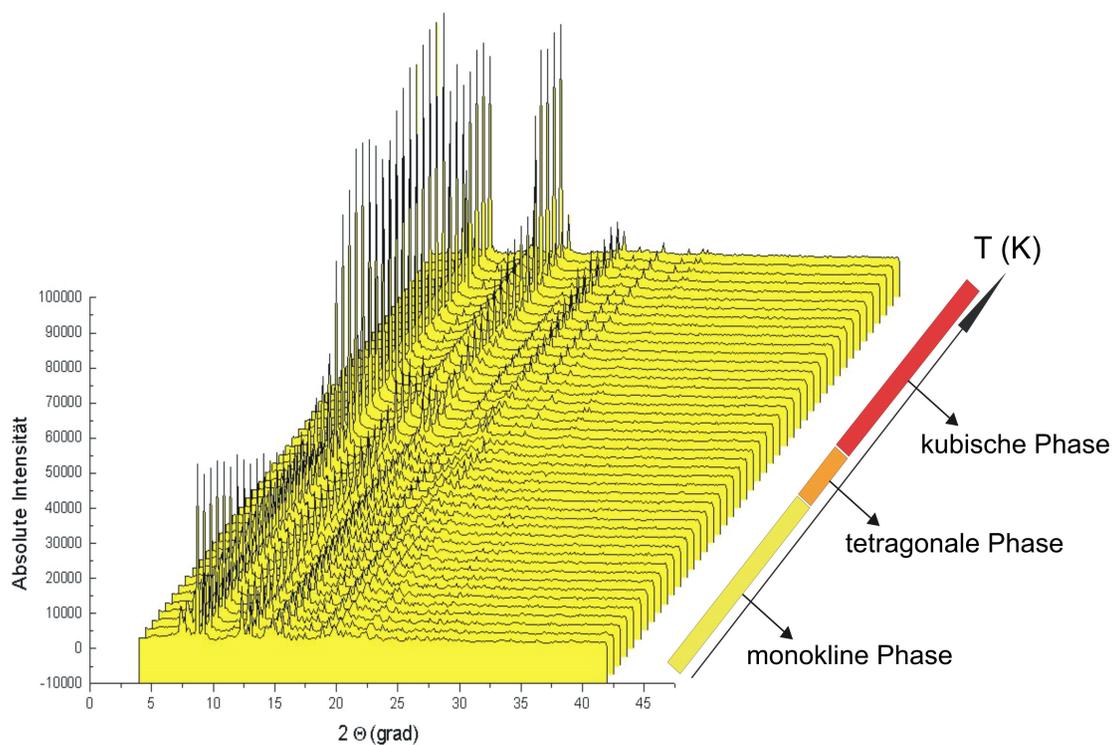


Abbildung 3.1.2-1: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von EuC_2 mit Synchrotron-Strahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, HASYLAB Hamburg) im Bereich von 293 bis 1073 K für den Aufheizprozess. Bei 638 K kommt es zum Übergang von der monoklinen zu der tetragonalen Modifikation und oberhalb von 648 K kommt es dann zum Übergang in die kubische Modifikation.

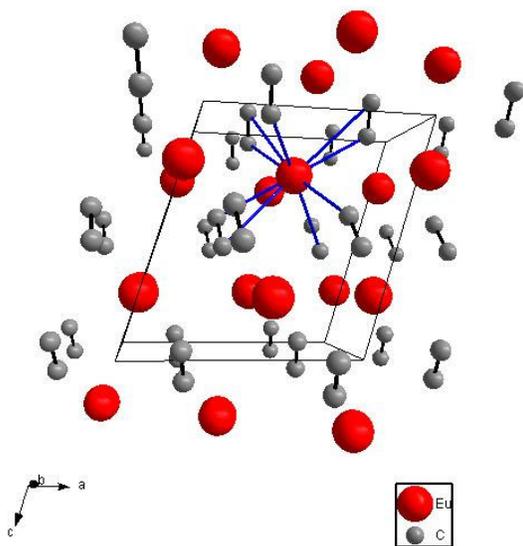


Abbildung 3.1.2-2: Monokline Modifikation von EuC_2 ($C2/c$, $Z = 4$). Jedes Europiumatom ist 10-fach koordiniert. Dabei ist jedes Europiumatom viermal side-on und zweimal end-on von C_2 -Hanteln koordiniert.

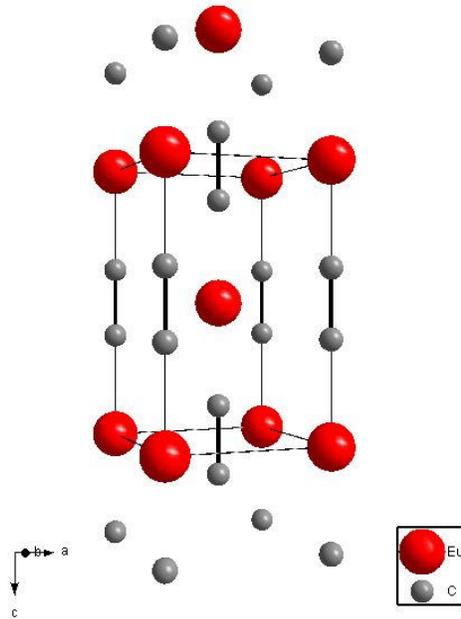


Abbildung 3.1.2-3: Tetragonale Modifikation von EuC_2 ($I4/mmm$, $Z = 2$). Jedes Europiumatom ist jeweils vierfach side-on und zweifach end-on koordiniert (Koordinationszahl = 10).

Tabelle 3.1.2-1: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an EuC_2 mit Synchrotronstrahlung bei 298 K.

EuC_2 (monoklin)	T = 298 K
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4
a (pm)	700,54(2)
b (pm)	441,85(1)
c (pm)	758,71(2)
β (°)	106,887(2)
V (nm ³)	0,22421(1)
Eu auf 4e	0 0,1839(2) 0,25
U_{iso} (pm ²)	10 (fix)
C auf 8f	0,274(3) 0,182(3) 0,042(1)
U_{iso} (pm ²)	250 (fix)
Abstände (pm)	
Eu-C	281,8(1) (2x); 288,9(1) (2x); 290,0(2) (2x); 296,0(2) (2x); 313,1(1) (2x)
C-C	119,7(1)
Anzahl der Reflexe	204
R_p ; wR_p	0,0476; 0,0625
R_B	0,0853
Anzahl der verfeinerten Parameter	32

Tabelle 3.1.2-2: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an EuC_2 mit Synchrotronstrahlung (Hochauflösung) bei 298 K.

EuC_2 (monoklin)	T = 298 K
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4
a (pm)	700,85(1)
b (pm)	441,01(1)
c (pm)	759,28(1)
β (°)	106,917(2)
V (nm ³)	0,22453(1)
Eu auf 4e	0 0,1843(2) 0,25
U_{iso} (pm ²)	89(6)
C auf 8f	0,283(2) 0,175(3) 0,046(1)
U_{iso} (pm ²)	500 (fix)
Abstände (pm)	
Eu-C	283,2(1) (2x); 285,1(2) (2x); 289,2(2) (2x); 298,8(2) (2x); 312,0(2) (2x)
C-C	97,7(2) ^a
Anzahl der Reflexe	117
R_p ; wR_p	0,0527; 0,0768
R_B	0,0611
Anzahl der verfeinerten Parameter	23

^a Dieser Wert weicht bei freier Verfeinerung signifikant von dem erwarteten Wert für eine C≡C-Bindung ab. Das verwendete Verfeinerungsmodell beschreibt die Messdaten nicht ganz optimal (siehe auch Anhang A).

Tabelle 3.1.2-3: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an EuC_2 mit Synchrotronstrahlung bei 638 K.

EuC_2 (tetragonal)	T = 638 K
Raumgruppe, Z	I4/mmm (Nr. 139), 2
a (pm)	414,94(1)
c (pm)	662,61(3)
V (nm ³)	0,11408(1)
Eu auf 2a	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	200 (fix)
C auf 4e	0 0 0,441(2)
U _{iso} (pm ²)	319 (fix)
Abstände (pm)	
Eu-C	292,7(15) (2x); 296,0(2) (8x)
C-C	116,9(1)
Anzahl der Reflexe	40
R _p ; wR _p	0,0745; 0,1025
R _B	0,0965
Anzahl der verfeinerten Parameter	49

Tabelle 3.1.2-4: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an EuC_2 mit Synchrotronstrahlung bei 648 K.

EuC_2 (kubisch)	T = 648 K
Raumgruppe, Z	$\overline{\text{Fm}}\overline{3m}$ (Nr. 225), 4
a (pm)	613,78(3)
V (nm ³)	0,23123(4)
Eu auf 2a	0 0 0
U_{iso} (pm ²)	490(7)
C auf 4e	0,5 0,5 0,5
U_{iso} (pm ²)	570(40)
Anzahl der Reflexe	21
$R_p; wR_p$	0,0768; 0,0988
R_B	0,1196
Anzahl der verfeinerten Parameter	26

Betrachtet man die C_2 -Einheiten in der monoklinen Modifikation, so sind diese geringfügig in Richtung der Oktaederflächen ausgelenkt (siehe *Abbildung 3.1.2-4*). Die Richtungen der Auslenkungen variieren innerhalb der einzelnen Schichten der C_2 -Einheiten, so dass in jeder zweiten Schicht die C_2 -Einheiten gleichsinnig ausgerichtet sind (siehe auch *Abbildung 3.1.2-2*). Bei Erhöhung der Temperatur richten sich die C_2^{2-} -Hanteln beim Übergang in die tetragonale Modifikation entlang der c-Achse aus. Bei weiterer Temperaturerhöhung folgt durch eine einsetzende Fehlordnung dieser Hanteln der Phasenübergang in die kubische Hochtemperaturmodifikation. In der Literatur werden zwei unterschiedliche Fehlordnungsmechanismen diskutiert ^[28]. Das Frenkel-Modell beschreibt eine statistische Ausrichtung dieser Einheiten entlang ausgezeichneter Richtungen im Eu_6 -Oktaeder. Das Pauling-Modell geht von einer isotropen Rotation der C_2 -Hanteln um ihren Schwerpunkt aus ^[29].

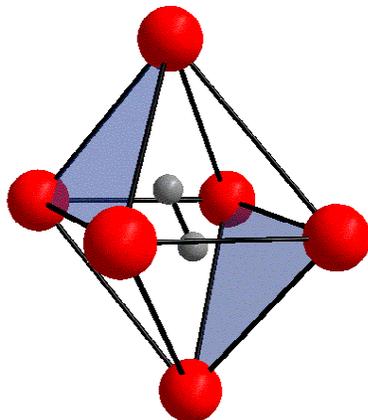


Abbildung 3.1.2-4: Umgebung einer C_2 -Einheit in der monoklinen Modifikation des EuC_2 ($C 2/c$, $Z = 4$) und deren Auslenkung von den Oktaederspitzen hin zu den Oktaederflächen.

Es ist für die Dicarbide noch ungeklärt, ob es sich bei diesem Prozess um ein dynamisches oder statisches Phänomen handelt. Aus ^{13}C -MAS-NMR-spektroskopischen Daten von Alkalimetallacetylidien gibt es Anhaltspunkte, dass es sich hierbei um einen dynamischen Prozess handelt ^[30].

Bei den Phasenübergängen im Europiumdicarbid handelt es sich um Phasenübergänge erster Ordnung, die eine leichte Hysterese zeigen. Im Folgenden sind die quantitativen Phasenanalysen aus den Rietveld-Verfeinerungen für den Aufheiz- und den Abkühlvorgang aufgeführt (*Abbildung 3.1.2-5*).

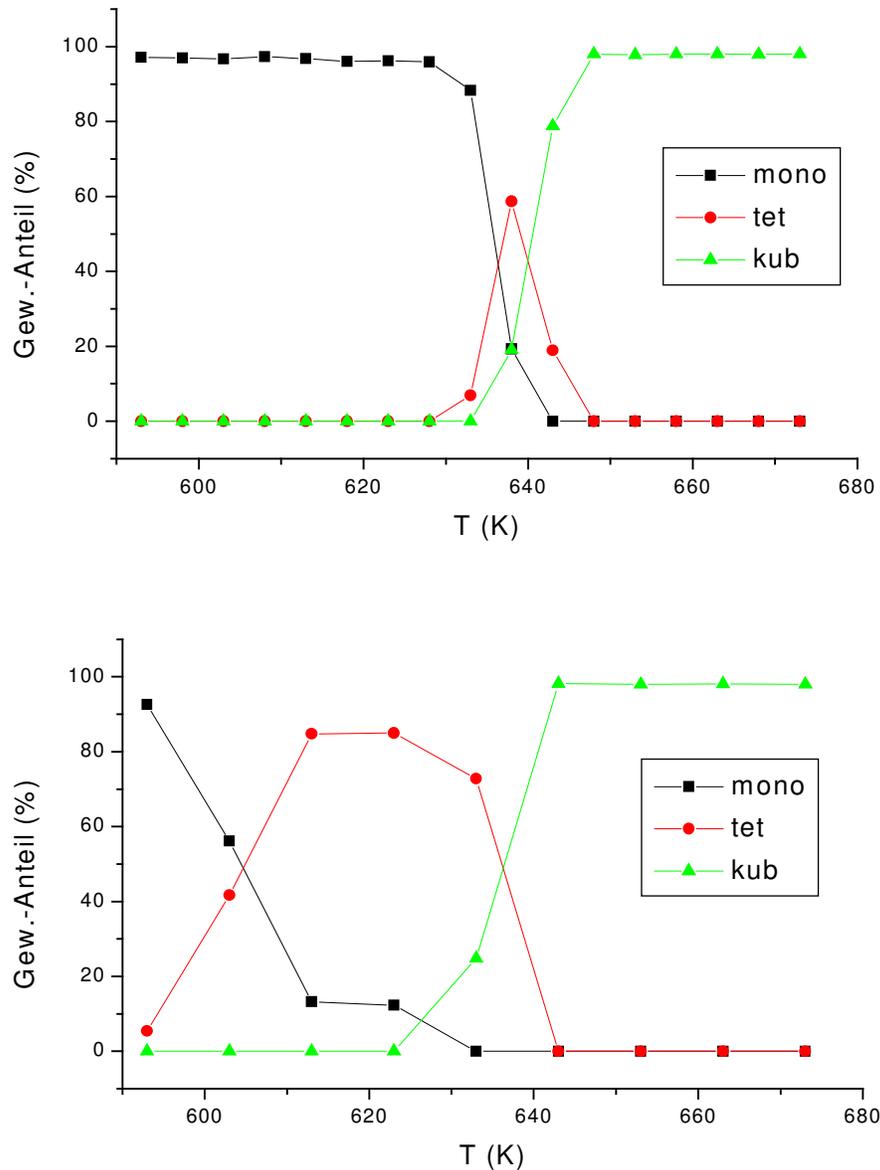


Abbildung 3.1.2-5: *Quantitative Phasenanalyse von EuC_2 aus den Daten der Rietveld-Verfeinerungen. Das obere Bild zeigt die Daten des Aufheiz- und das untere Bild die des Abkühlprozesses.*

Beim Abkühlprozess ist die tetragonale Phase über einen breiteren Temperaturbereich von etwa 40 K, beim Aufheizen lediglich über einen Bereich von etwa 10 K stabil. Außerdem liegt die Phasenumwandlungstemperatur beim Abkühlen tiefer als beim Aufheizen. Dieses Ergebnis wird ebenfalls durch die Daten der Differenzthermoanalyse bestätigt.

3.1.3) DTA/TG

Die Differenzthermoanalyse zeigt bei 633 K für den Aufheizprozess ein endothermes und bei 618 K für den Abkühlprozess ein exothermes Signal (siehe *Abbildung 3.1.3-1*). Diese beiden Signale stellen den Phasenübergang der monoklinen in die tetragonale Phase und umgekehrt dar. Vergleicht man die Ergebnisse mit den erhaltenen Daten der Synchrotronmessungen, so zeigen diese, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Heiz- und Abkühlraten für die DTA- und Pulverdiffraktions-Messungen, eine gute Übereinstimmung (siehe auch Abschnitt 3.1.2). Das ausgeprägte Signal bei 1100 K beim Abkühlvorgang konnte nicht gedeutet werden. Für einen Übergang der Schmelze in den festen Zustand ist die vermeintliche Schmelztemperatur zu niedrig. Weiterhin ist kein Signal beim Aufheizen zu beobachten. Erste Annahmen, dass es sich um ein Artefakt handelt, konnten nicht bestätigt werden, da sich die Messung reproduzieren ließ. Leider konnten bis in diesen Temperaturbereich keine Pulverdiffraktionsdaten aufgenommen werden, da die maximale Temperatur des Ofens am Hasylab 1073 K beträgt. Die TG-Messung zeigt keinerlei Massenverlust an.

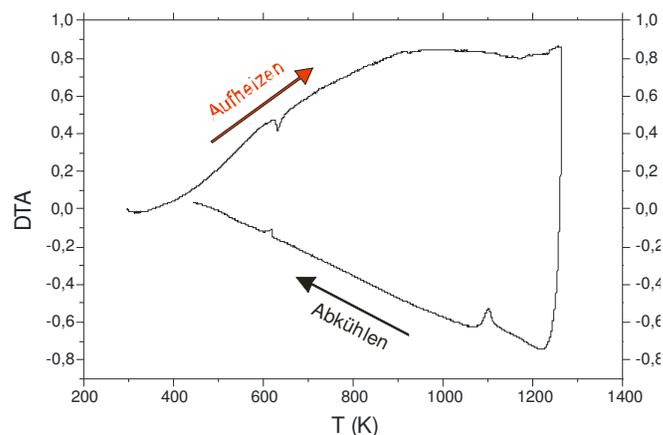


Abbildung 3.1.3-1: DTA-Kurve von EuC₂ für den Aufheiz- und Abkühlprozess.

3.1.4) Raman-Spektroskopie

Die Wellenzahl für die C-C-Streckschwingung im EuC_2 liegt im Bereich der Werte der Erdalkalimetalldicarbide von Ca, Sr und Ba (siehe *Abbildung 3.1.4-1* und *Tabelle 3.1.4-1*)^[31], was die Vermutung nahe legt, dass es sich in der Verbindung um eine C-C-Dreifachbindung mit einer Bindungslänge von etwa 120 pm analog zu den Verbindungen CaC_2 , SrC_2 und BaC_2 handelt. Dieses Ergebnis stellt einen ersten Hinweis auf das Vorhandensein von Europium der Valenz +2 in EuC_2 dar (siehe auch Abschnitt 1.1 und *Abbildung 1.1-1*). Um genauere Angaben über den Valenzzustand des Europiums machen zu können, wurden unter anderem Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen und Suszeptibilitäts- und Magnetisierungs-Messungen durchgeführt. Diese Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten aufgeführt und diskutiert.

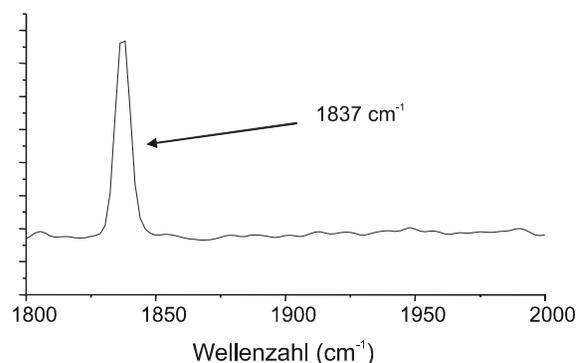


Abbildung 3.1.4-1: Ausschnitt aus dem Raman-Spektrum von EuC_2 .

Tabelle 3.1.4-1: Wellenzahlen der C-C-Streckschwingung in EuC_2 und Erdalkalimetallcarbiden^[31].

	$\tilde{\nu} \text{ C}\equiv\text{C} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
CaC_2 (I4/mmm)	1858
SrC_2 (I4/mmm)	1852
BaC_2 (I4/mmm)	1833
EuC_2 (C2/c)	1837

3.1.5) Mößbauer-Spektroskopie

Um genauere Angaben zur Valenz des Europiums in EuC_2 machen zu können wurden Mößbauer-Untersuchungen durchgeführt. Hierbei wurde temperaturabhängig in einem Temperaturbereich von 300 bis 4,2 K gemessen. Im folgenden ist das erhaltene Spektrum bei 300 und bei 4,2 K abgebildet (*Abbildung 3.1.5-1*). Da es sich bei der Messung der Isomerieverschiebung von ^{151}Eu um eine Relativgröße handelt, wurde Eu_2O_3 als Referenzsubstanz verwendet. Es wurde eine Isomerieverschiebung von -11,6 mm/s für das Eu^{2+} erhalten, was auf einen hohen ionischen Bindungscharakter im EuC_2 deutet. Dies steht im Widerspruch zu den in der Literatur angegebenen Ergebnissen ^[32]. Das Verhältnis von 77% Eu^{2+} zu 23% Eu^{3+} kann, aufgrund des bei 300 K relativ zum Debye-Waller-Faktors des Eu^{3+} zu wenig berücksichtigten Debye-Waller-Faktors des Eu^{2+} , nicht als Absolutwert angenommen werden. Da der temperaturabhängige Debye-Waller-Faktor bei $T = 0$ am größten ist (aufgrund der Nullpunktsschwingungen am absoluten Nullpunkt gilt aber weiterhin $f < 1$) und der Wert für Eu^{2+} bei tiefen Temperaturen besser berücksichtigt ist, stellt das Verhältnis von 89% Eu^{2+} zu 11% Eu^{3+} bei 4,2 K den verlässlicheren Wert dar. Die Frage nach dem Ursprung des Eu^{3+} -Signales lässt sich nicht endgültig klären. Da in der Verbindung nur eine kristallographische Europiumlage vorliegt und keine Valenzfluktuationen zu beobachten sind (siehe auch unten), kann es keine gemischtvalente Verbindung sein. Es könnte sich hierbei um eine durch die Präparation in die Probe gelangte Verunreinigung durch Reaktion mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit handeln, welches zu einer partiellen Oxidation der Substanz geführt und somit den Gehalt an Eu^{3+} begründen könnte. Vergleicht man jedoch die Ergebnisse der Mößbauer-Spektroskopie mit den durchgeführten Suszeptibilitäts- und Magnetisierungs-Messungen so erscheint die Möglichkeit des Vorhandenseins eines gewissen Anteils an Eu^{3+} möglich. Das Phänomen der Valenzfluktuationen kann aufgrund der temperaturabhängigen Messungen ausgeschlossen werden ^[33, 34]. Es kommt zwar zu einer Änderung des $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ -Verhältnisses, diese scheint aber wohl nur durch die stärkere Gewichtung des Debye-Waller-Faktors des Eu^{2+} bedingt zu sein, da sich die Isomerieverschiebung für die beiden Europiumsignale praktisch nicht verändert. Es könnte sich hierbei um eine leichte Fehlordnung von Europium in der Verbindung handeln, so dass es zu Fehlstellen und einen Ladungsausgleich durch Eu^{3+} kommt.

Die Aufspaltung der Mößbauer-Linie in ein Sechs-Linienspektrum bei 4,2 K zeigt die magnetische Hyperfeinfeldaufspaltungen, die durch einen ferromagnetischen Übergang zustande kommt.

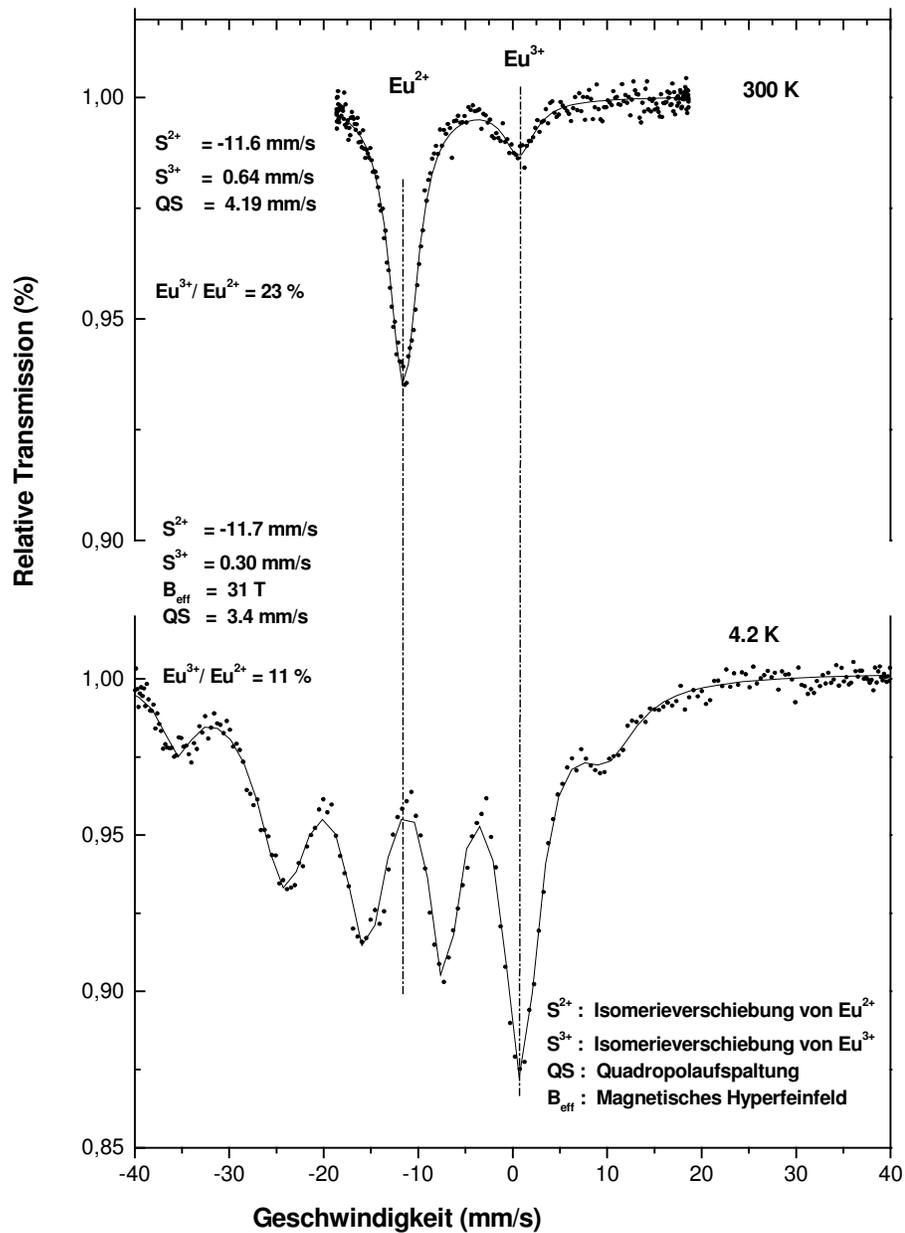


Abbildung 3.1.5-1: Mößbauer-Spektrum von EuC_2 bei 300 und 4,2 K.

3.1.6) Messung der Wärmekapazität

Um weitere Phasenübergänge detektieren zu können, wurden Wärmekapazitätsmessungen durchgeführt. Im folgenden ist die magnetfeldabhängige Messung der Wärmekapazität abgebildet (Abbildung 3.1.6-1). Bei einer Temperatur von 12 K ist ein ferromagnetischer Übergang zu beobachten, der sich in Abhängigkeit des äußeren Magnetfeldes zu höheren Temperaturen verschieben und bei einem Feld von 14 T unterdrücken lässt. Dieser ferromagnetische Übergang lässt sich auch bei den Suszeptibilitätsmessungen bei etwa 13 K beobachten.

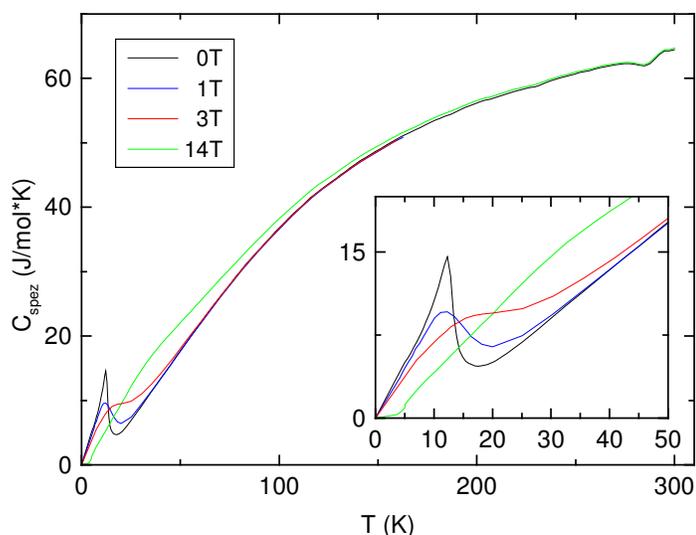


Abbildung 3.1.6-1: Wärmekapazitätsmessung an EuC_2 in Abhängigkeit eines angelegten äußeren Magnetfeldes.

3.1.7) Magnetochemische Untersuchungen bei Normaldruck

Zur Untersuchung der magnetischen Suszeptibilitäten und der Magnetisierung wurden Messungen bei Normaldruck mit einem Vibrationsmagnetometer durchgeführt. Bei der Auftragung der Suszeptibilität gegen die Temperatur sieht man einen ferromagnetischen Übergang bei etwa 13 K (siehe Abbildung 3.1.7-1). Außerdem kann mit Eu(II) -Oxid eine der möglichen Hauptverunreinigungen ausgeschlossen werden, da diese Verbindung eine Curie-Temperatur T_C von 69 K besitzt. Trägt man nun $1/\chi$ gegen die Temperatur

auf (siehe *Abbildung 3.1.7-2*), so zeigt sich ein Curie-Weiss-Verhalten, und man erhält für die Weiss-Konstante Θ_p einen für ferromagnetische Substanzen charakteristischen Wert von 17 K. Bei der Messung der Magnetisierung wurde ein maximales äußeres Feld von 14 T angelegt und man erhält eine Sättigungsmagnetisierung von $5,5 \mu_B$, was deutlich von dem erwarteten Wert abweicht (siehe *Abbildung 3.1.7-3*).

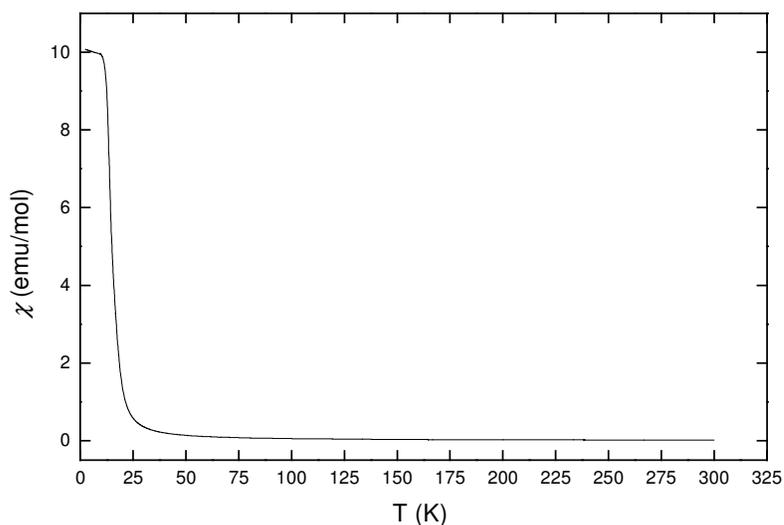


Abbildung 3.1.7-1: EuC_2 : Auftragung der magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur.

Für die 4f-Elemente berechnet sich das magnetische Moment fast ausschließlich aus dem Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung, da aufgrund der Anordnung der 4f-Elektronen tief im Innern der Elektronenhülle unter der abgeschlossenen $5s^25p^6$ -Schale die Beiträge durch Ligandenfeldeffekte vernachlässigbar sind. Die Berechnung des magnetischen Moments ergibt einen Wert von $7,94 \mu_B$ für Eu^{2+} und $0 \mu_B$ für Eu^{3+} [35, 36]. $5,5 \mu_B$ sprechen für ein Verhältnis von 69 % Eu^{2+} und 31 % Eu^{3+} . Dies steht im Widerspruch zu dem in der Literatur erhaltenen Ergebnis [37].

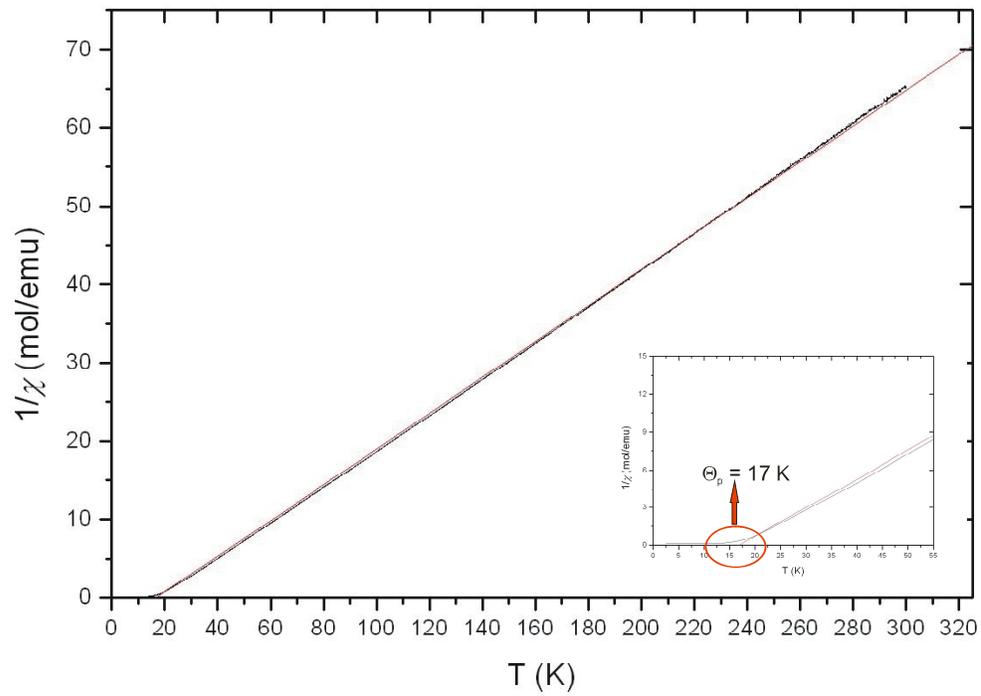


Abbildung 3.1.7-2: EuC_2 : Auftragung der reziproken Suszeptibilitäten gegen die Temperatur.

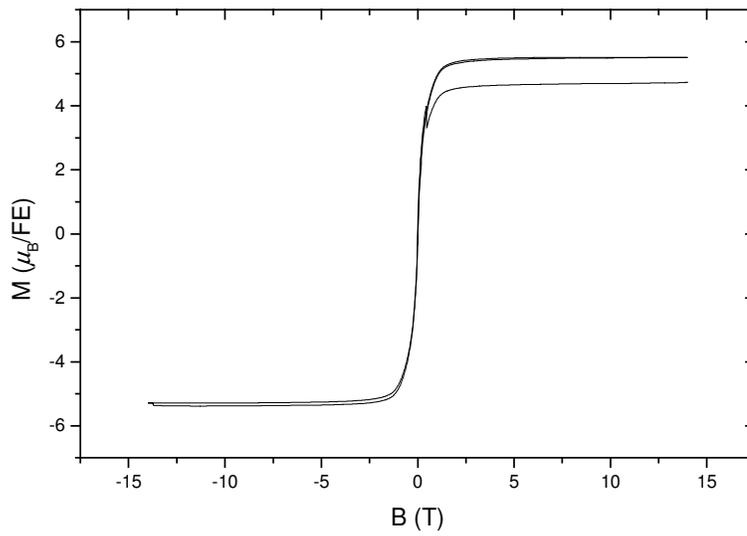


Abbildung 3.1.7-3: Magnetisierungskurve von EuC_2 in einem magnetischen Feld von 14 bis -14 T.

Vergleicht man das erhaltene Verhältnis von Eu^{2+} zu Eu^{3+} mit den Daten aus der Mößbauer-Spektroskopie, so fällt eine deutliche Diskrepanz zu Ungunsten des Eu^{2+} -Gehalts auf. Dies sollte durch eine ungenaue Einwaage der EuC_2 -Probe für magnetochemische Untersuchungen bedingt sein, da eine Analysenwaage mit der geringen Genauigkeit von ± 1 mg verwendet wurde. Bei der verwendeten Einwaage von 7 mg könnte der Eu^{2+} -Anteil um etwa 10% beeinflusst werden. Es lässt sich also auf einen gewissen Anteil von Eu^{3+} , der nicht durch Verunreinigungen in die Probe gelangt ist, schließen. Verunreinigungen von $\geq 5\%$ sollten im erhaltenen Pulverdiffraktogramm von EuC_2 zu sehen sein. Außerdem gibt es bei den Suszeptibilitätsmessungen kein Signal für EuO , welches eine der wichtigsten Hauptverunreinigung darstellt. Kleine Mengen EuO sollten bei der Reaktion und der folgenden Oxidation mit Sauerstoff zu Eu_2O_3 zu beobachten sein.

Die Hystereseschleife in *Abbildung 3.1.7-3* zeigt, dass es sich bei Europiumdicarbid um eine weichmagnetische Substanz handelt.

3.1.8) Messungen des Elektrischen Widerstandes

Bei der Untersuchung des elektrischen Widerstands zeigt sich im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 13 K ein für einen Halbleiter typischer Verlauf (siehe *Abbildung 3.1.8-1*). Dieses Verhalten ist ein Hinweis auf das Vorhandensein von zweiwertigem Europium in EuC_2 . Die Probe sollte analog den Erdalkalidicarbiden Isolatoreigenschaften zeigen, besitzt aber im Vergleich zu diesen eine relativ schmale Bandlücke, welche die Halbleitereigenschaften erklärt (siehe *Abbildung 3.1.8-2*).

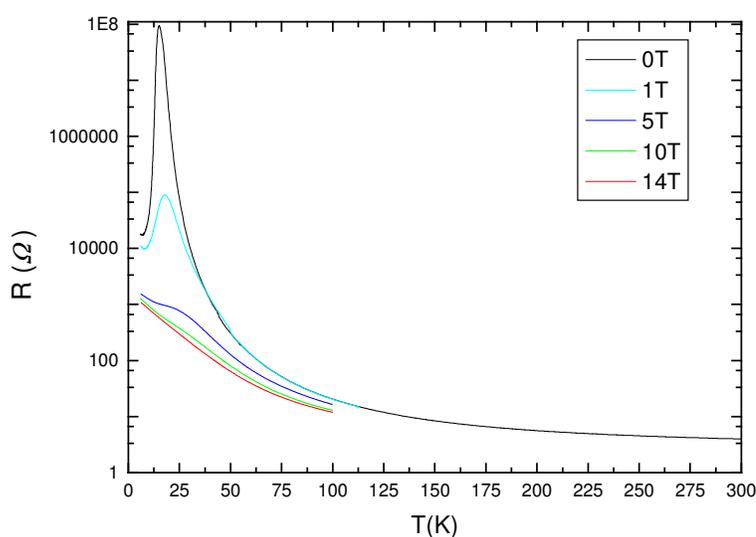


Abbildung 3.1.8-1: Temperaturabhängige Widerstandsmessung von EuC_2 bei unterschiedlichen äußeren Magnetfeldern.

Ab einer Temperatur von 13 K kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des elektrischen Widerstands, welcher bei der gleichen Temperatur wie der ferromagnetische Übergang stattfindet. Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des elektrischen Widerstands vom äußeren Magnetfeld fällt eine starke Abhängigkeit von der Feldstärke auf. Es handelt sich hierbei um einen so genannten „Kollosalen Magnetwiderstandseffekt“ (CMR). Bei einem Feld von einem Tesla sinkt der Widerstand um etwa drei Zehnerpotenzen ab. Ein maximales Absinken des Widerstands um fast sieben Zehnerpotenzen kann bei einem Magnetfeld von 14 T beobachtet werden. Beim Vergleich mit den von *Adachi et al.* an EuC_2 -Proben durchgeführten Messungen fällt ein großer Unterschied bezüglich der Größenordnung des magnetfeldabhängigen Widerstandsverhaltens auf^[37]. In den Arbeiten von *Adachi et al.* wird

nur ein Effekt von ungefähr Faktor 20 beobachtet. Diese großen Unterschiede könnten durch die höhere Reinheit der untersuchten Probe bedingt sein. Da *Adachi et al.* bei der Synthese nur Edukte der Reinheit 99,9% einsetzen und das für die Messungen verwendete Produkt in der tetragonalen Modifikation (I4/mmm, $Z = 2$) vorlag, könnte der Unterschied in den eingesetzten Edukten der Reinheit 99,99% und der erhaltenen monoklinen Phase (C 2/c, $Z = 4$) liegen.

Aus der Auftragung des Widerstands gegen $1/T$ bei einem Nullfeld wurde die direkte Bandlücke mit $\Delta = 265,7$ K errechnet (siehe Abbildung 3.1.8-2). Dieser Wert entspricht einem Halbleiter.

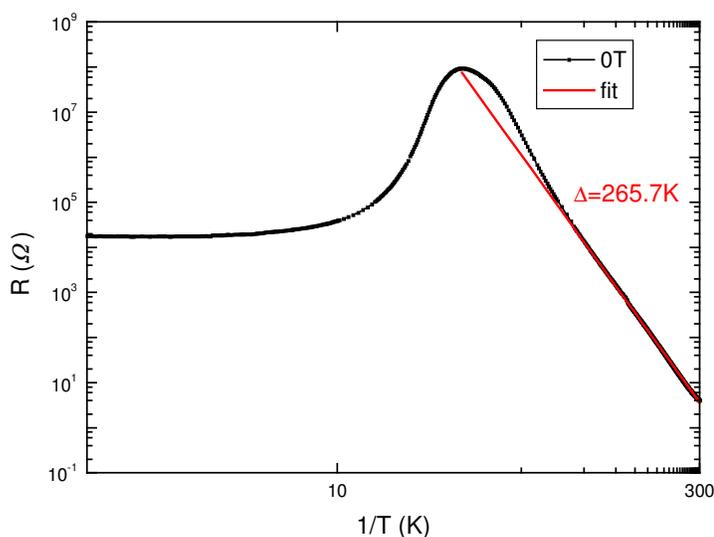


Abbildung 3.1.8-2: EuC_2 : Auftragung des Widerstands gegen $1/T$ zur Bestimmung der direkten Bandlücke.

3.1.9) Magnetisierungsmessungen unter erhöhtem Druck

Die Untersuchung des druckabhängigen Verhaltens zeigt bei EuC_2 eine Veränderung des Aussehens. Bei Normaldruck liegt die Substanz als schwarzes Pulver vor. Nach Druckerhöhung erhält man einen silbermetallisch-glänzenden sehr harten Pressling, der nach Druckentlastung über längere Zeit wieder leicht nachdunkelt (siehe *Abbildung 3.1.9-1*).



Abbildung 3.1.9-1: Optische Veränderung der EuC_2 -Probe unter Druck und späterer Entspannung.

Aufgrund dieser Beobachtungen und der Annahme, dass Europium unter Druck seine Valenz ändern könnte (siehe *Abbildung 1.1-1*), wurden Suszeptibilitäts- und Magnetisierungsmessungen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt. Dabei wurden mit 1,5, 3, 6 und 10 kbar vier unterschiedliche Druckstufen gewählt, die bei vier unterschiedlichen Magnetfeldern gemessen wurden. Die folgenden Abbildungen (*3.1.9-2* und *3.1.9-3*) zeigen die magnetischen Suszeptibilitäten und reziproken Suszeptibilitäten gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 10000 Oe.

Die Substanz zeigt wie erwartet Curie-Weiss-Verhalten. Im folgenden sind die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten und von $1/\chi$ gegen die Temperatur bei äußeren Magnetfeldern von 1000, 400 und 100 Oe aufgeführt (siehe *Abbildungen 3.1.9-4* bis *3.1.9-9*).

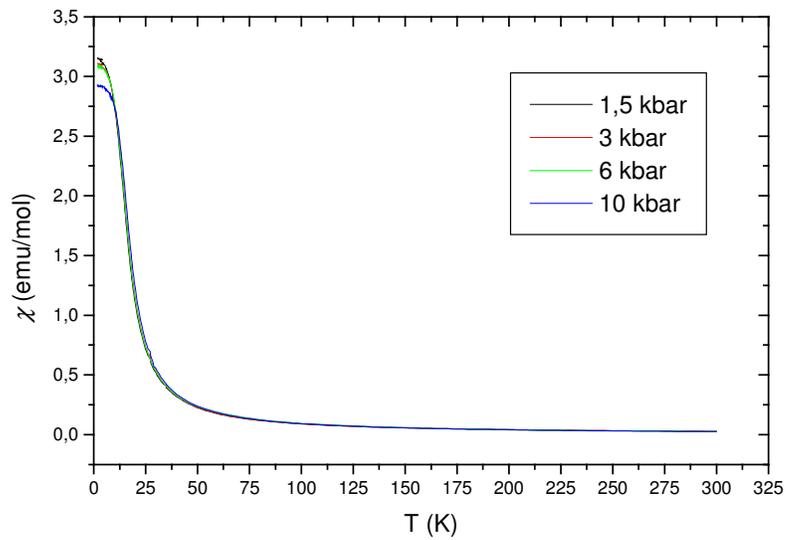


Abbildung 3.1.9-2: EuC_2 : Suszeptibilität χ in Abhängigkeit vom Druck gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 10000 Oe.

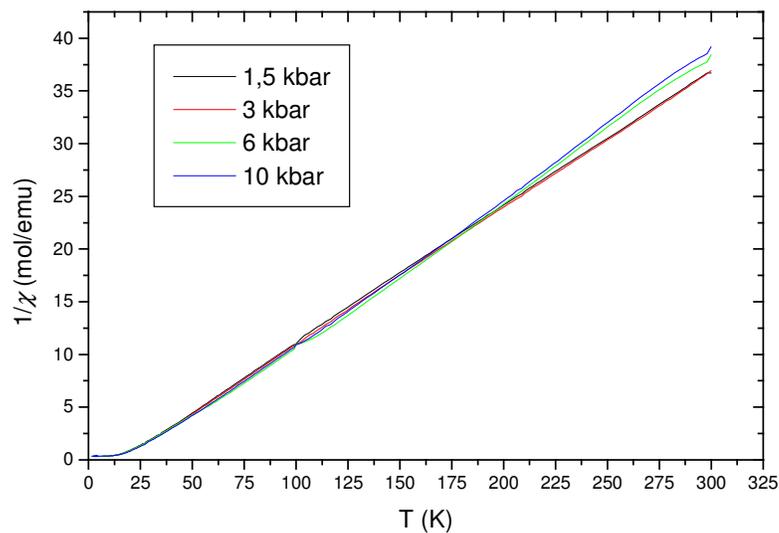


Abbildung 3.1.9-3: EuC_2 : Auftragung von $1/\chi$ in Abhängigkeit vom Druck gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 10000 Oe.

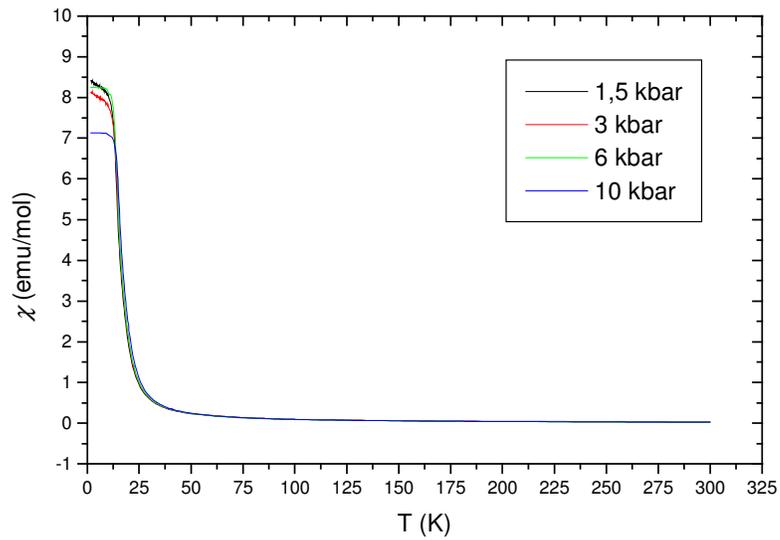


Abbildung 3.1.9-4: EuC_2 : Suszeptibilität χ in Abhängigkeit vom Druck gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 1000 Oe.

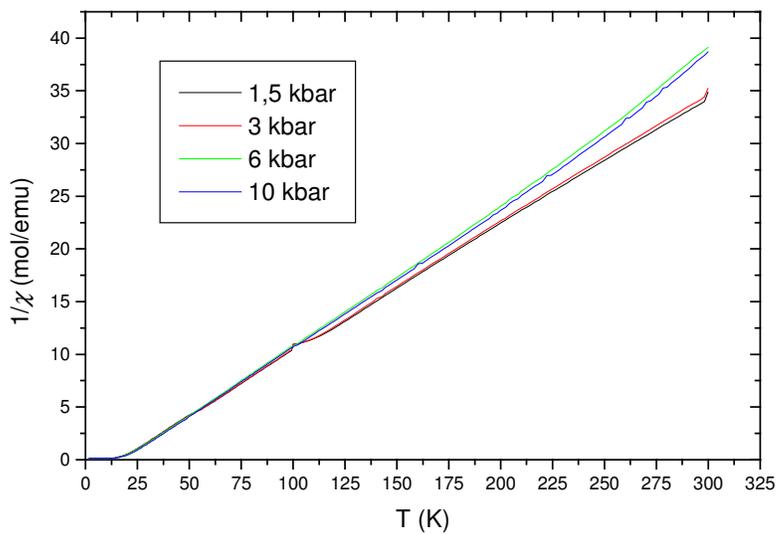


Abbildung 3.1.9-5: EuC_2 : Auftragung von $1/\chi$ in Abhängigkeit vom Druck gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 1000 Oe.

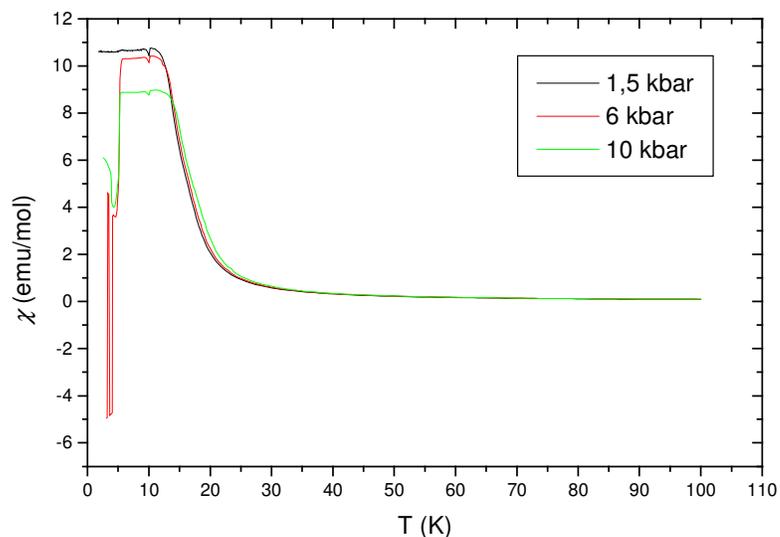


Abbildung 3.1.9-6: EuC_2 : Suszeptibilität χ in Abhängigkeit vom Druck gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 400 Oe.

In *Abbildung 3.1.9-6* und *3.1.9-7* sind nur drei unterschiedliche Druckstufen vorhanden, da bei einem Feld von 400 Oe aufgrund technischer Probleme mit der Druckzelle nicht bei einem Druck von 3kbar gemessen werden konnte. Im vorderen Bereich der Suszeptibilitätskurve bei etwa 7,2 K ist der supraleitende Übergang des Bleis zu sehen, welches im Innern und außerhalb der Druckzelle zur genauen Druckbestimmung angebracht war (siehe auch *Abbildung 2.3.6-1*).

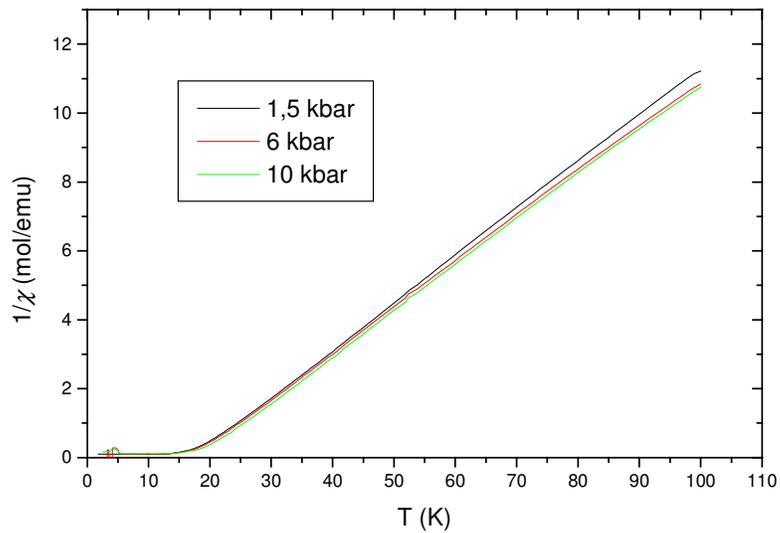


Abbildung 3.1.9-7: EuC_2 : Auftragung von $1/\chi$ in Abhängigkeit vom Druck gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 400 Oe.

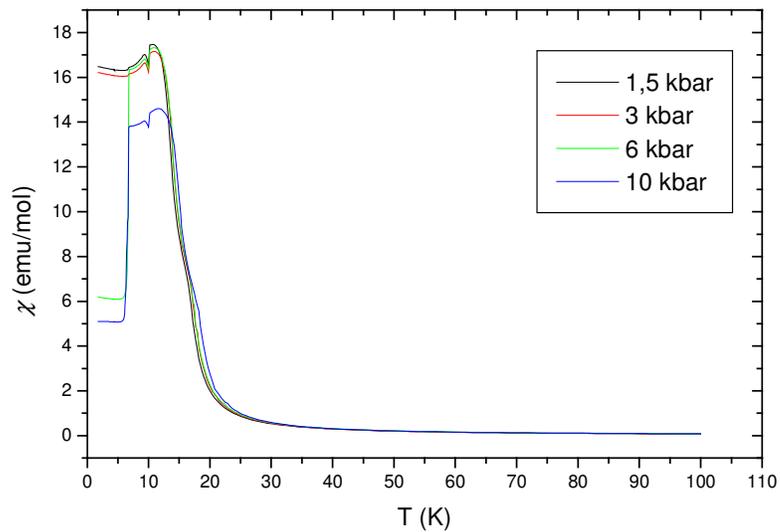


Abbildung 3.1.9-8: EuC_2 : Suszeptibilität χ in Abhängigkeit vom Druck gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 100 Oe.

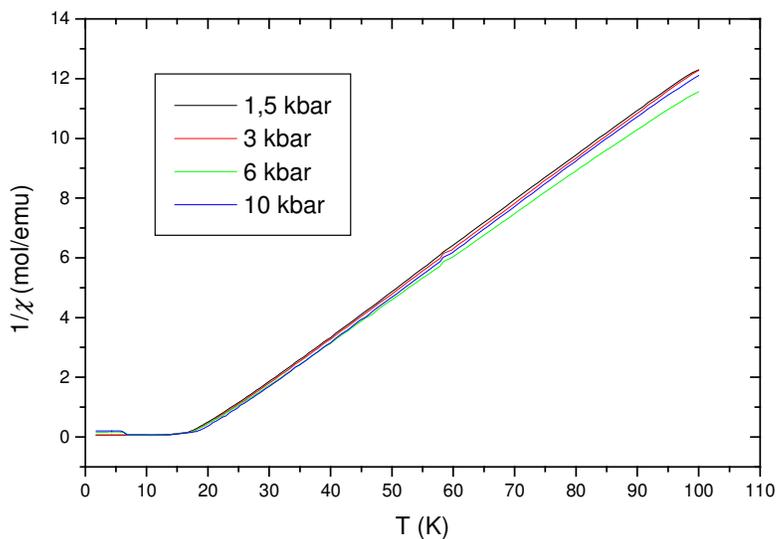


Abbildung 3.1.9-9: *EuC₂: Auftragung von $1/\chi$ in Abhängigkeit vom Druck gegen die Temperatur bei einem äußeren Magnetfeld von 100 Oe.*

Der supraleitende Übergang des Bleis zeigt sich auch bei einem äußeren Magnetfeld von 100 Oe. Die Auswertung der Messungen ergab für die Weiss-Konstanten die in *Tabelle 3.1.9-1* aufgeführten Werte.

Tabelle 3.1.9-1: *Werte der errechneten Weiss-Konstanten bei unterschiedlichen Drücken und äußeren Magnetfeldern.*

Weisskonstante Θ_p				
Feldstärke (Oe)	Druck (kbar)			
	1,5	3	6	10
10000	15,6	16,3	20,3	20,8
1000	16,1	16,7	20,6	20,7
400	17,4	/	17,4	18,0
100	17,7	18,0	17,8	18,7

Die erhaltenen Werte für die Druckstufen von 1,5 und 3 kbar zeigen das erwartete Verhalten einer Störung des ferromagnetischen Übergangs durch ein angelegtes äußeres Magnetfeld. Je größer dieses Feld ist, desto kleiner ist die Weiss-Konstante und damit auch die ferromagnetischen Wechselwirkungen. Bei den Druckstufen von 6 und 10 kbar lässt sich ein umgekehrtes Verhalten beobachten, da die Werte für Θ_p bei größeren äußeren Feldern die größeren Werte annehmen. Die Betrachtung des druckabhängigen Verlaufs der Weiss-Konstanten bei den unterschiedlichen angelegten äußeren Magnetfeldern zeigt eine sehr leichte Änderung zu höheren Θ_p bei höheren Drücken. Dies ist nicht unbedingt zu erwarten, da mit einem erhöhten Eu^{3+} -Verhältnis die Stärke der ferromagnetischen Wechselwirkungen abnehmen sollte.

Zur Bestimmung des Eu^{3+} -Anteils wurden für die unterschiedlichen Drücke Magnetisierungskurven aufgenommen. Man erkennt für die ersten drei Druckstufen keine signifikante Änderung der Valenz, erst bei 10 kbar gibt es einen leichten Effekt auf die Valenz des Europiums (siehe *Abbildung 3.1.9-10*). Ähnliches ist auch bei den feldabhängigen Suszeptibilitätsmessungen zu beobachten (siehe *Abbildungen 3.1.9-3, 3.1.9-5, 3.1.9-7 und 3.1.9-9*).

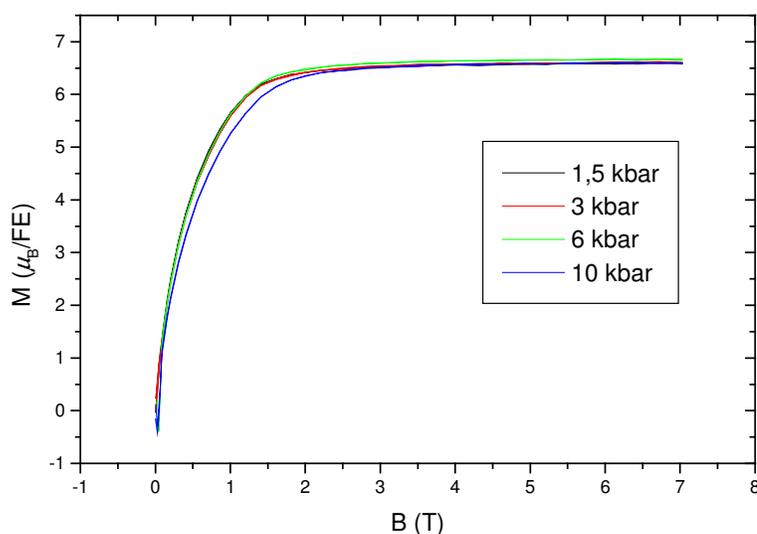


Abbildung 3.1.9-10: Magnetisierungskurven von EuC_2 bei unterschiedlichen Drücken und einem Feld von 7 T.

Die berechneten Werte für das Verhältnis von Eu^{2+} zu Eu^{3+} sind in *Tabelle 3.1.9-2* aufgeführt. Diese zeigen nicht den erwarteten signifikanten Verlauf, sondern schwanken im Rahmen der Fehlergrenzen. Lediglich im Druckbereich von 10 kbar lässt sich eine leichte druckabhängige

Änderung beobachten. Um einen deutlichen Effekt auf die Valenz des Europiums zu detektieren, sind Messungen bei noch höheren Drücken erforderlich.

Tabelle 3.1.9-2: Sättigungsmagnetisierung von EuC_2 bei unterschiedlichen Drücken und einem äußeren Magnetfeld von 7 T.

Sättigungsmagnetisierung (μ_B)			
Druck (kbar)	Magnetisierung (μ_B)	Eu²⁺ (%)	Eu³⁺ (%)
1,5	6,60	83,12	16,88
3	6,62	83,37	16,63
6	6,67	84,00	16,00
10	6,59	82,99	17,01

3.2) YbC_2

3.2.1) Darstellung

Zur Darstellung von Ytterbiumdicarbid wurde der in der Literatur angegebene Syntheseweg etwas modifiziert [3, 38, 39]. Dabei wurden Ytterbiummetallstücke sorgfältig mit vorher bei 850 °C über 48 Stunden unter dynamischem Vakuum ausgeheiztem Graphitpulver vermischt. Hierbei wurde ein leichter Graphitüberschuss (Verhältnis Yb : C = 1 : 2,2) verwendet, um die Bildung von Ytterbium(II)-oxid und Ytterbiumsescuicarbide zu unterdrücken und den Verlust von Graphit durch Wandreaktionen mit dem Tantal des Ampullenmaterials auszugleichen. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine vorher in einem Säuregemisch (zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure, ein Teil konzentrierte Salpetersäure und ein Teil 40%ige Flußsäure) gereinigte Tantalampulle gefüllt, diese dann in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen, unter dynamischem Vakuum in eine Quarzglasampulle eingeschweißt und in einem Hochtemperaturofen geheizt. Es wurde mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1050 °C aufgeheizt, dann 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und danach, um die Bildung von Ytterbiumsescuicarbide zu verhindern, auf Raumtemperatur oder auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Bei den Umsetzungen wurde ein homogenes gold-bronze-farbenes, leicht verkrustetes mikrokristallines Pulver erhalten.

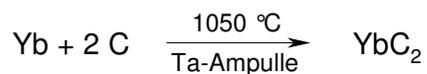


Abbildung 3.2.1-1: Reaktionsgleichung für die Synthese von YbC_2 .

3.2.2) Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten

Die Kristallstruktur des Ytterbiumdicarbids konnte mittels Pulverdiffraktion mit Synchrotronstrahlung verfeinert werden. Es wurde bei Raumtemperatur eine tetragonale Phase, die im CaC_2 -Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$) kristallisiert, erhalten. Dies steht im Einklang mit den Literaturdaten ^[16, 40].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten in einem Temperaturbereich von 5 bis 1073 K untersucht, und es konnte ausgehend von der bei Raumtemperatur stabilen tetragonalen Phase ein Phasenübergang bei 1023 K beobachtet werden. Hierbei kommt es zu einem Übergang in eine neue bislang in der Literatur nicht beschriebene kubische Hochtemperaturmodifikation ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). In der folgenden *Abbildung (3.2.2-1)* sind die temperaturabhängigen Pulverdiffraktogramme von YbC_2 im Bereich von 273 bis 1073 K aufgezeigt.

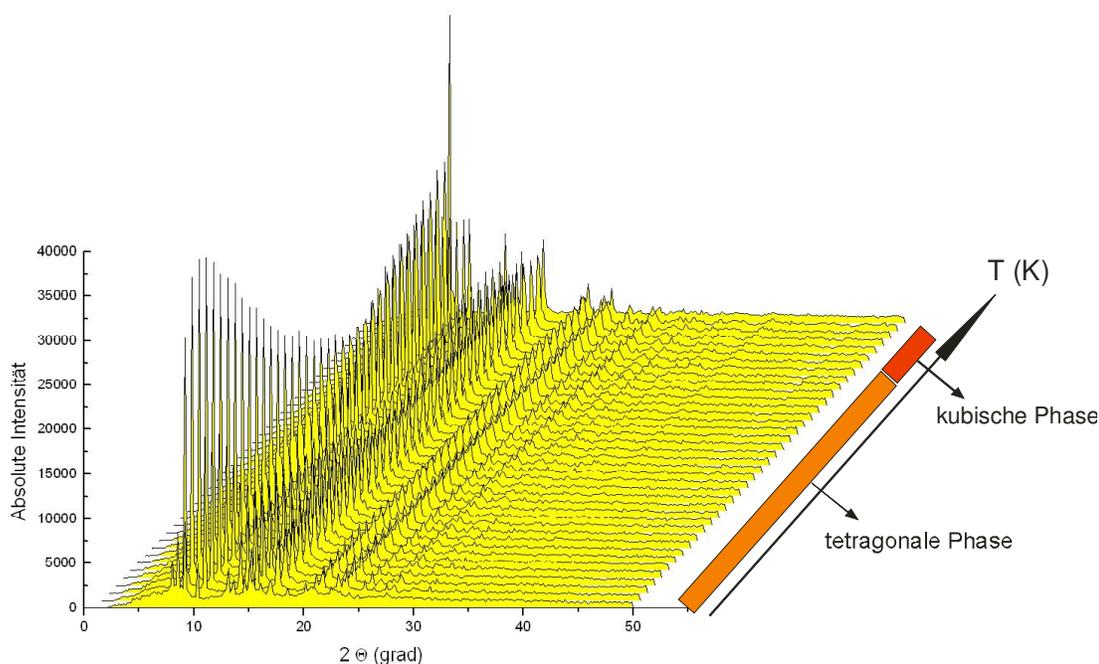


Abbildung 3.2.2-1: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von YbC_2 mit Synchrotron-Strahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, Hasylab Hamburg) im Bereich von 273 bis 1073 K für den Aufheizprozess. Bei 1023 K kommt es zum Übergang von der tetragonalen Phase zu der kubischen Phase.

Der Phasenübergang bei 1023 K zeigt eine Hysterese und verläuft nach erster Ordnung. In *Abbildung 3.2.2-2* sind die Ergebnisse für die quantitative Rietveldanalyse des Aufheizprozesses abgebildet. Eine sinnvolle quantitative Phasenanalyse mit Daten aus den Diffraktogrammen für den Abkühlprozess konnte aufgrund der großen Messintervalle von 30 K beim Abkühlen nicht durchgeführt werden. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen der Differenzthermoanalyse (siehe Abschnitt 3.2.3).

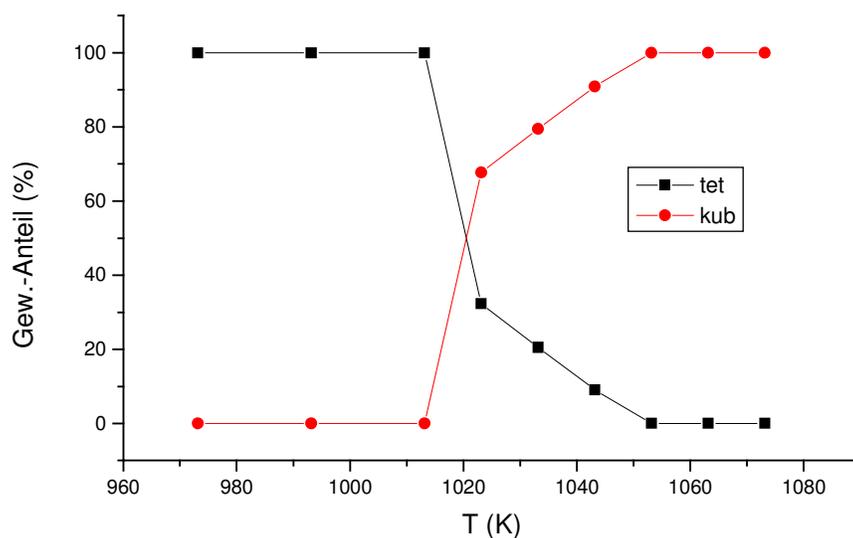


Abbildung 3.2.2-2: Quantitative Phasenanalyse von YbC_2 aus den Daten der Rietveld-Verfeinerungen. Das Bild zeigt die Ergebnisse für den Aufheizprozess.

Ausgewählte kristallographische Daten, die aus den temperaturabhängigen Messungen mit Synchrotronstrahlung und anschließenden Rietveld-Verfeinerungen bei 298 und 1023 K erhalten wurden, sind in den *Tabellen 3.2.2-1, 3.2.2-2* und im Anhang A aufgeführt. *Tabelle 3.2.2-3* vergleicht die experimentell erhaltenen mit den in der Literatur aufgeführten Ergebnissen ^[16].

Tabelle 3.2.2-1: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an YbC_2 mit Synchrotronstrahlung bei 298 K.

YbC_2 (tetragonal)	T = 298 K
Raumgruppe, Z	I4/mmm (Nr. 139), 2
a (pm)	364,00(2)
c (pm)	611,60(4)
V (nm ³)	0,08103(1)
Yb auf 2a	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	100 (fix)
C auf 4e	0 0 0,399(1)
U _{iso} (pm ²)	300 (fix)
Abstände (pm)	
Yb-C	244,1(1) (2x); 264,6(2) (8x)
C-C	123(2)
Anzahl der Reflexe	56
R _p ; wR _p	0,0800; 0,0995
R _B	0,0814
Anzahl der verfeinerten Parameter	44

Tabelle 3.2.2-2: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an YbC_2 mit Synchrotronstrahlung bei 1023 K.

YbC_2 (kubisch)	T = 1023 K
Raumgruppe, Z	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), 4
a (pm)	585,58(2)
V (nm ³)	0,20079(2)
Yb auf 4a	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	486(6)
C auf 4b	0,5 0,5 0,5
U _{iso} (pm ²)	600 (fix)
Anzahl der Reflexe	33
R _p ; wR _p	0,0685; 0,0881
R _B	0,0855
Anzahl der verfeinerten Parameter	35

Tabelle 3.2.2-3: Vergleich der experimentell ermittelten Gitterkonstanten mit den Literaturdaten.

YbC₂ (I4/mmm)		
	diese Arbeit (pm)	Lit.-Daten ^[16] (pm)
a	364,00(2)	363,8(3)
c	611,60(4)	611,2(5)
	(nm ³)	(nm ³)
V	0,08103(1)	0,08089(2)

Die Untersuchung der Gitterkonstanten zeigt im Temperaturbereich unterhalb 15 K eine negative thermische Ausdehnung. Oberhalb von 15 K ist für die Probe das erwartete positive thermische Ausdehnungsverhalten zu beobachten. In *Abbildung 3.2.2-3* sind die Volumina der Elementarzellen bei unterschiedlichen Temperaturen aufgetragen. Die Werte stammen aus den Daten des Abkühlprozesses, wobei dieser Effekt reversibel ist und mit den Daten des Aufheizprozesses übereinstimmt. Genaue quantitative Aussagen bezüglich des Volumenanstiegs konnten aufgrund des fehlenden internen Standards in der gemessenen Probe nicht gemacht werden. Versuche die in der Probe vorhandene Verunreinigung YbO als internen Standard zu nutzen scheiterten, da Ytterbiumoxid ebenfalls einen Volumenanstieg bei tiefen Temperaturen zeigt, der aber noch nicht exakt in der Literatur beschrieben ist.

Zur weiteren Untersuchung wurden Messungen mit Silizium als interner Standard in der Probe durchgeführt. Leider konnten mit dem Kryostaten an der Beamline B2 des Hasylab in Hamburg nicht wie in Grenoble ausreichend tiefe Temperaturen erzeugt werden. Genauere quantitative Untersuchungen des negativen thermischen Ausdehnungsverhalten von YbC₂ unterhalb von 15 K waren deshalb nicht möglich.

Margadonna et al. konnten ein ähnliches Verhalten bei der Fullerid-Verbindung Yb_{2,75}C₆₀ beobachten ^[41]. Hier kommt es unterhalb 30 K zu einem Anstieg des Volumens, welcher durch einen möglichen Valenzübergang von Yb^{(2+ε)+} in einen Valenzzustand Yb²⁺ erklärt wird. Der sprunghafte Anstieg der Gitterkonstanten von YbC₂ legt auch einen Valenzwechsel des Ytterbiums nahe, allerdings widerlegen Messungen der magnetischen Suszeptibilität dies (siehe Abschnitt 3.2.5).

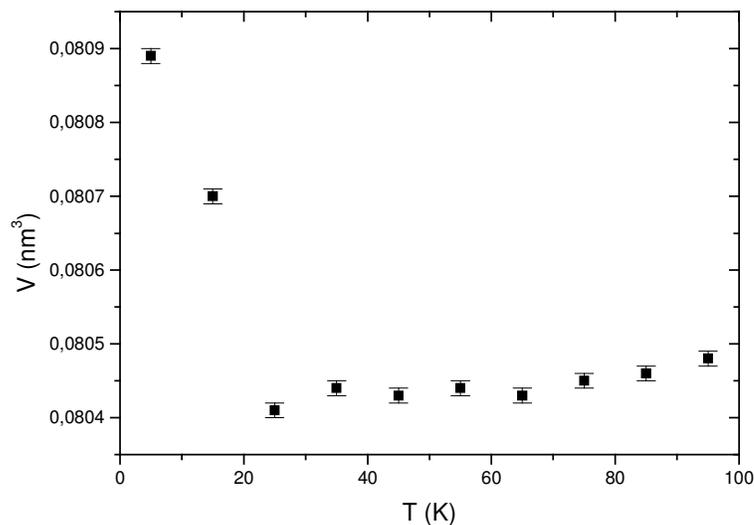


Abbildung 3.2.2-3: Auftragung der Volumina der tetragonalen Phase des YbC_2 gegen die Temperatur. Ab 15 K kommt es zu einem sprunghaften Anstieg des Volumens der Elementarzelle.

Die Untersuchung der Gitterkonstanten hin zu höheren Temperaturen zeigt einen positiven Verlauf der thermischen Ausdehnung. Bei dem Phasenübergang der tetragonalen in die kubische Hochtemperaturphase bei 1023 K findet ein extrem großer Volumensprung statt, welcher in *Abbildung 3.2.2-4* als Auftragung des Volumens gegen die Temperatur dargestellt ist. Das Volumen der Elementarzelle der tetragonalen Modifikation ($I4/mmm$, $Z = 2$) wurde mit zwei multipliziert, um es direkt mit dem Volumen der Elementarzelle der kubischen Hochtemperaturmodifikation ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) vergleichen zu können. In der Regel erhält man bei analogen Phasenübergängen von Seltenerdcarbiden Anstiege des Volumens von zwei bis drei Prozent ^[15, 42, 43]. In diesem Fall handelt es sich jedoch um einen Volumensprung von etwa 16%. Eine plausible Erklärung dieses Phänomens gibt es jedoch bislang nicht.

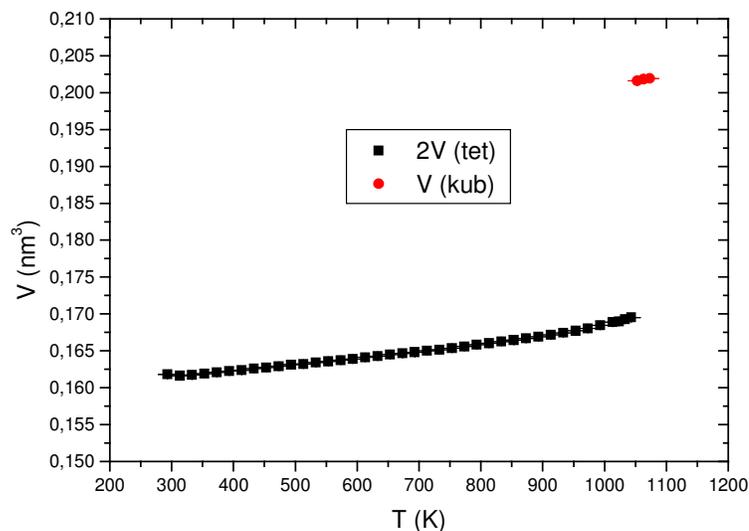


Abbildung 3.2.2-4: Auftragung der Volumina der Elementarzellen von YbC_2 gegen die Temperatur. Die Volumina der tetragonalen Modifikation wurden mit zwei multipliziert, um sie direkt mit den Volumina der kubischen Modifikation vergleichen zu können.

3.2.3) DTA/TG

Für die Differenzthermoanalyse lässt sich bei 1018 K ein endothermes Signal für den Aufheizprozess beobachten (siehe *Abbildung 3.2.3-1*). Dieses Signal entspricht dem Phasenübergang der tetragonalen zur kubischen Hochtemperaturphase. Vergleicht man das Ergebnis mit den aus den Messungen mit Synchrotronstrahlung (1023 K) erhaltenen Daten, so stehen diese, unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Heiz- und Abkühlraten der DTA- und Pulverdiffraktions-Messungen, in guter Übereinstimmung miteinander. Das TG-Signal zeigt keinerlei Massenverlust an.

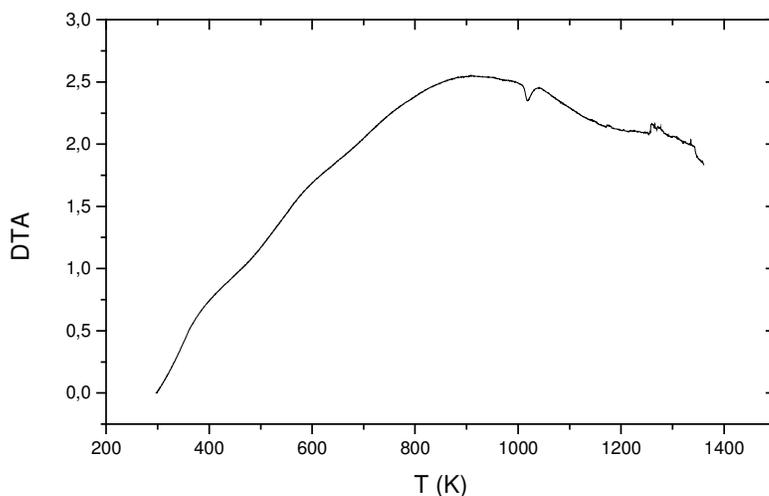


Abbildung 3.2.3-1: DTA-Kurve für den Aufheizprozess von YbC_2 .

3.2.4) Raman-Spektroskopie

Von YbC_2 wurde ein Raman-Spektrum aufgenommen. Im Wellenzahlenbereich der C-C-Valenzschwingung wird kein scharfes Signal beobachtet. Stattdessen erhält man einen breiten Signalberg, der durch die Schwingungsanregung des Ytterbiums, die im gleichen Energiebereich wie die C-C-Streckschwingung liegt, bedingt ist. Diese Beobachtung könnte ein Indiz für das Vorhandensein von Ytterbium der Valenz +3 sein, da für Ytterbium der Valenz +2 ein scharfes Signal im Wellenzahlenbereich für die Streckschwingung einer C-C-Dreifachbindung analog zu EuC_2 erhalten werden sollte. Außerdem ähnelt das Spektrum des YbC_2 den Spektren der dreiwertigen Dicarbide von Neodym und Gadolinium. Dies steht allerdings im Widerspruch zu den Ergebnissen der Suszeptibilitäts- und der Magnetisierungsmessungen in Abschnitt 3.2.5.

3.2.5) Magnetochemische Untersuchungen

Zur Untersuchung der magnetischen Suszeptibilitäten und der Magnetisierung wurden Messungen bei Normaldruck mit einem Vibrationsmagnetometer durchgeführt. In *Abbildung 3.2.5-1* sind die magnetischen Suszeptibilitäten gegen die Temperatur aufgetragen. Hierbei ist ein äußerst schwaches paramagnetisches Verhalten der gemessenen Probe zu beobachten. Vermutlich handelt es sich bei diesem schwachen Signal um paramagnetische Verunreinigungen des Probenröhrchens, da die Röhrchen aus normalem Quarzglas und nicht aus Suprasil bestanden.

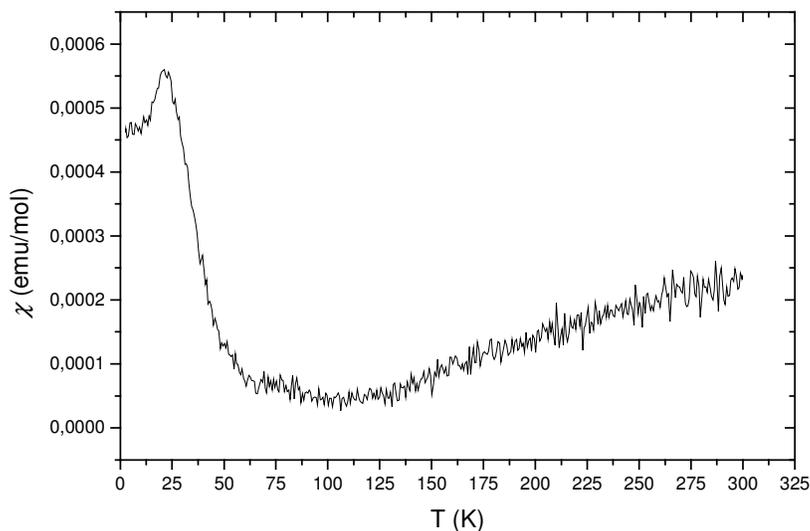


Abbildung 3.2.5-1: Auftragung der magnetischen Suszeptibilitäten gegen die Temperatur für YbC_2 .

Die Ergebnisse der Magnetisierungsmessung sind in einem Bereich von 14 bis -14 T in *Abbildung 3.2.5-2* aufgeführt. Das Rauschen im Nullfeld ist gerätetechnischer Natur und durch den Magneten bedingt. Es zeigt sich bei Messungen von diamagnetischen und von sehr schwach paramagnetischen Stoffen.

Die Berechnung des magnetischen Moments aus der Spin-Bahn-Kopplung ergibt für Yb^{2+} ($4f^{14}$) ein magnetisches Moment von $0 \mu_B$ und für Yb^{3+} ($4f^{13}$) von $4 \mu_B$ ^[35, 36]. Der gemessene Wert für das Sättigungsmoment der Probe beträgt ca. $0,02 \mu_B$. Das entspricht formal einem

Verhältnis von ca. 99,5% Yb^{2+} und 0,5% Yb^{3+} . Die sehr kleinen Werte für die Suszeptibilitäten und das Sättigungsmoment sind aber wahrscheinlicher durch paramagnetische Verunreinigungen des verwendeten Quarzglas bedingt. Ytterbium liegt somit in der Oxidationsstufe +2 vor.

Die beobachtete Volumenzunahme der Elementarzelle unterhalb 15 K (siehe 3.2.2) kann dementsprechend nicht durch einen Valenzwechsel eines $\text{Yb}^{(2+\epsilon)+}$ in den Valenzzustand Yb^{2+} zustande kommen.

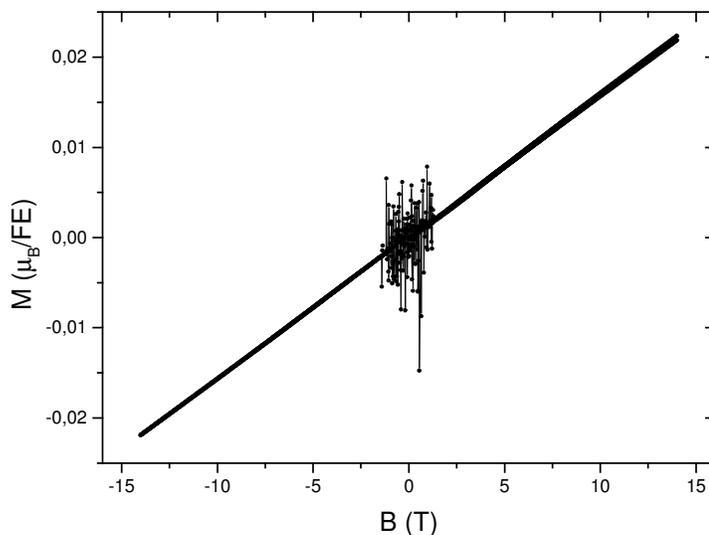


Abbildung 3.2.5-2: Magnetisierungskurve von YbC_2 in einem magnetischen Feld von 14 bis -14 T.

3.3) SmC_2

3.3.1) Darstellung

Zur Darstellung von Samariumdicarbid wurde der in der Literatur angegebene Syntheseweg etwas modifiziert ^[3, 42, 44, 45]. Dabei wurden Samariummetallspäne sorgfältig mit vorher bei 850 °C über 48 Stunden unter dynamischem Vakuum ausgeheiztem Graphitpulver vermischt. Hierbei wurde ein leichter Graphitüberschuss (Verhältnis Sm : C = 1 : 2,4) verwendet, um die Bildung von Samarium(II)-oxid und von Samariumsesquicarbide zu unterdrücken und den Verlust von Graphit durch Wandreaktionen mit Tantal des Ampullenmaterials auszugleichen. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine vorher in einem Säuregemisch (zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure, ein Teil konzentrierte Salpetersäure und ein Teil 40%ige Flußsäure) gereinigte Tantal-Ampulle gefüllt. Diese dann in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen, unter dynamischem Vakuum in eine Quarzglasampulle eingeschweißt und in einem Hochtemperaturofen geheizt. Es wurde mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1100 °C aufgeheizt, dann 500 Stunden bei dieser Temperatur belassen und danach, um die Bildung von Samariumsesquicarbide zu verhindern, auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Bei den Umsetzungen wurde ein homogenes, gold-bronze-farbenes, leicht verkrustetes mikrokristallines Pulver erhalten.

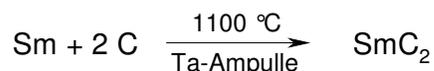


Abbildung 3.3.1-1: Reaktionsgleichung für die Synthese von SmC_2 .

3.3.2) Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten

Die Kristallstruktur des Samariumdicarbids konnte mittels Pulverdiffraktion mit Synchrotronstrahlung verfeinert werden. Es wurde bei Raumtemperatur eine tetragonale Phase, die im CaC_2 -Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$) kristallisiert, erhalten. Dies steht im Einklang mit den Literaturdaten [3, 42].

Es wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten in einem Temperaturintervall von 5 bis 1073 K untersucht. In diesem Temperaturbereich liegt nur die tetragonale Modifikation vor. Die Gitterkonstanten zeigen im Temperaturverlauf die erwartete positive thermische Ausdehnung.

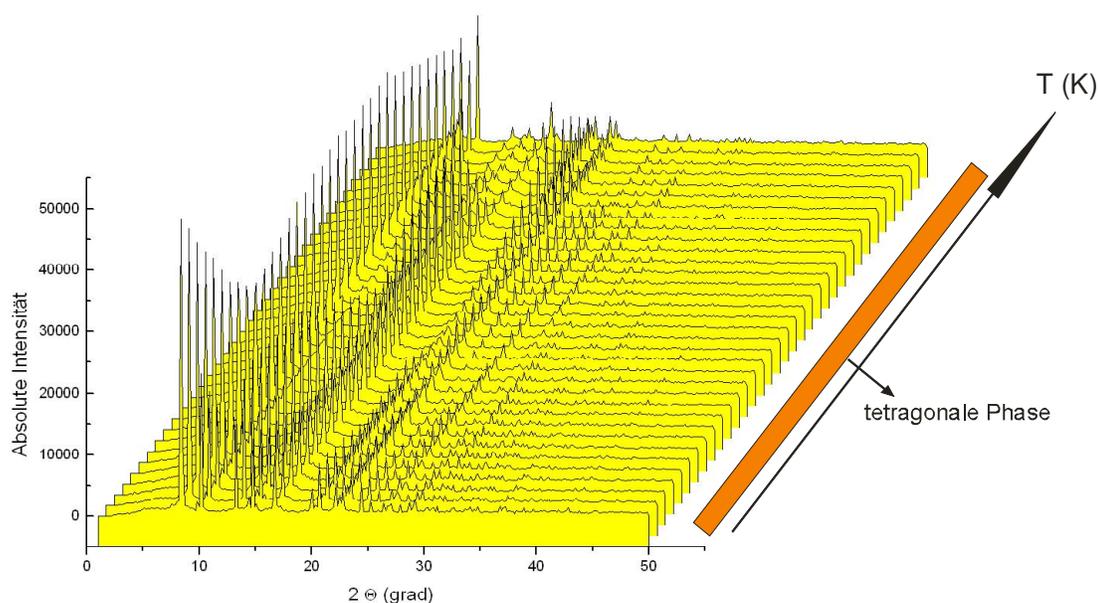


Abbildung 3.3.2-1: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von SmC_2 mit Synchrotron-Strahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, Hasylab Hamburg) im Bereich von 303 bis 1073 K für den Aufheizprozess.

Die Ergebnisse der aus den temperaturabhängigen Messungen mit Synchrotronstrahlung erhaltenen Rietveld-Verfeinerung bei 303 K sind in der *Tabelle 3.3.2-1* und im Anhang A aufgeführt. *Tabelle 3.3.2-2* vergleicht die experimentell erhaltenen mit den in der Literatur aufgeführten Ergebnissen [3, 42].

Tabelle 3.3.2-1: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an SmC_2 mit Synchrotronstrahlung bei 303 K.

SmC_2 (tetragonal)	T = 303 K
Raumgruppe, Z	I4/mmm (Nr. 139), 2
a (pm)	376,86(8)
c (pm)	632,03(1)
V (nm ³)	0,08976(5)
Sm auf 2a	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	10 (fix)
C auf 4e	0 0 0,3739(8)
U _{iso} (pm ²)	400 (fix)
Abstände (pm)	
Sm-C	278,1(2) (8x); 236,4(5) (2x)
C-C	159(1) ^a
Anzahl der Reflexe	75
R _p ; wR _p	0,1102; 0,1437
R _B	0,0795
Anzahl der verfeinerten Parameter	43

^a Dieser Wert weicht bei freier Verfeinerung signifikant von dem erwarteten Wert für eine C≡C-Bindung ab. Das verwendete Verfeinerungsmodell beschreibt die Messdaten nicht ganz optimal (siehe auch Anhang A).

Tabelle 3.3.2-2: Vergleich der experimentell ermittelten Gitterkonstanten mit den Literaturdaten.

SmC₂ (I4/mmm)		
	diese Arbeit (pm)	Lit.-Daten ^[42] (pm)
a	376,86(8)	376,7(1)
c	632,03(1)	632,4(2)
	(nm ³)	(nm ³)
V	0,08976(5)	0,08974(3)

3.4) TbC_2

3.4.1) Darstellung

Zur Darstellung von Terbiumdicarbid wurde der in der Literatur angegebene Syntheseweg^[3, 43] etwas modifiziert. Dabei wurde Terbiummetallpulver sorgfältig mit vorher bei 850 °C über 48 Stunden unter dynamischem Vakuum ausgeheiztem Graphitpulver vermischt. Hierbei wurde ein leichter Graphitüberschuss (Verhältnis Tb : C = 1 : 2,2) verwendet, um die Bildung von Terbium(III)-oxid und von Terbiziumsescuicarbide zu unterdrücken und den Verlust von Graphit durch Wandreaktionen mit Tantal des Ampullenmaterials auszugleichen. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine vorher in einem Säuregemisch (zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure, ein Teil konzentrierte Salpetersäure und ein Teil 40%ige Flußsäure) gereinigte Tantal-Ampulle gefüllt, in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen und in einem einseitig geöffneten Korundrohr unter ständigem leichtem Argonüberdruck in einem Hochtemperaturofen geheizt. Es wurde mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1400 °C aufgeheizt, dann 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit einer Kühlrate von 150 °C/Stunde bis auf Raumtemperatur herunter gekühlt. Bei den Umsetzungen wurde ein homogenes, grau-braunes, leicht verkrustetes mikrokristallines Pulver erhalten.

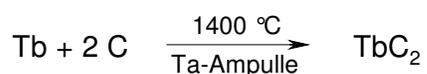


Abbildung 3.4.1-1: Reaktionsgleichung für die Synthese von TbC_2 .

3.4.2) Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten

Die Kristallstruktur des Terbiumdicarbids konnte mittels Pulverdiffraktion mit Synchrotronstrahlung verfeinert werden. Es wurde bei Raumtemperatur eine tetragonale Phase, die im CaC_2 -Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$) kristallisiert, erhalten. Dies steht im Einklang zu der in der Literatur beschrieben bei Raumtemperatur stabilen tetragonalen Modifikation, die ebenfalls im CaC_2 -Typ kristallisiert^[3, 43]. Es wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten in einem Temperaturintervall von 323 bis 1023 K untersucht. In diesem Temperaturbereich liegt nur die tetragonale Modifikation vor. Die Gitterkonstanten zeigen im Temperaturverlauf die erwartete positive thermische Ausdehnung.

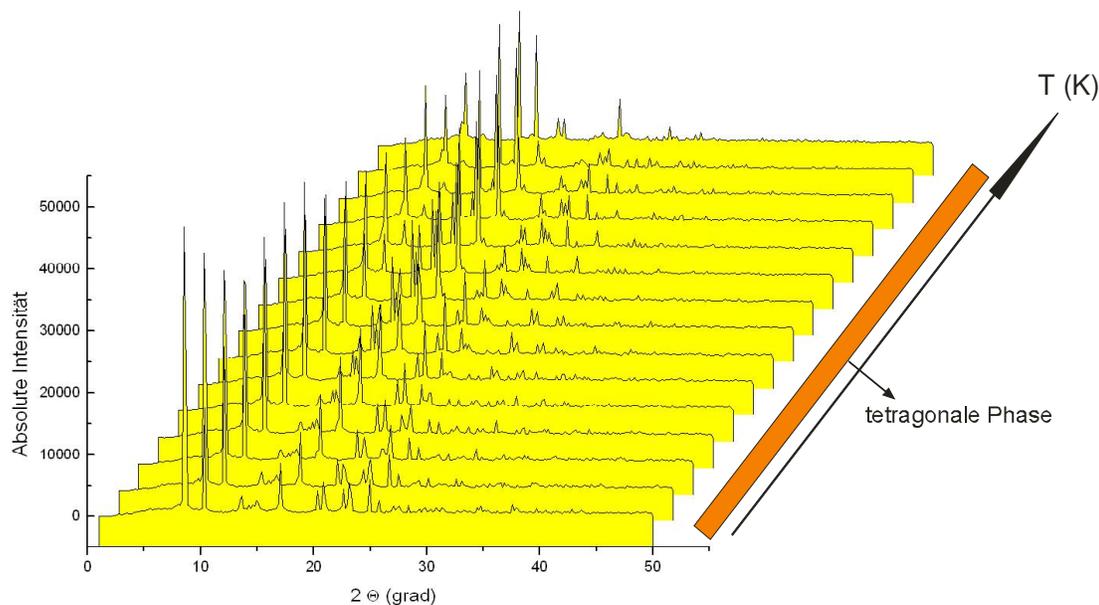


Abbildung 3.4.2-1: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von TbC_2 mit Synchrotron-Strahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, Hasylab Hamburg) im Bereich von 323 bis 1023 K für den Aufheizprozess.

Die Ergebnisse der aus den temperaturabhängigen Messungen mit Synchrotronstrahlung erhaltenen Rietveld-Verfeinerung bei 323 K sind in der *Tabelle 3.4.2-1* und im Anhang A aufgeführt. *Tabelle 3.4.2-2* vergleicht die experimentell erhaltenen mit den in der Literatur aufgeführten Ergebnissen^[3, 43].

Tabelle 3.4.2-1: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an TbC_2 mit Synchrotronstrahlung bei 323 K.

TbC_2 (tetragonal)	T = 323 K
Raumgruppe, Z	I4/mmm (Nr. 139), 2
a (pm)	369,02(1)
c (pm)	620,87(1)
V (nm ³)	0,08455(3)
Tb auf 2a	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	10 (fix)
C auf 4e	0 0 0,401(1)
U _{iso} (pm ²)	200 (fix)
Abstände (pm)	
Tb-C	249,0(6) (2x); 268,1(2) (8x)
C-C	123(1)
Anzahl der Reflexe	74
R _p ; wR _p	0,0968; 0,1182
R _B	0,0719
Anzahl der verfeinerten Parameter	27

Tabelle 3.4.2-2: Vergleich der experimentell ermittelten Gitterkonstanten mit den Literaturdaten.

TbC₂ (I4/mmm)		
	diese Arbeit (pm)	Lit.-Daten ^[43] (pm)
a	369,02(1)	369,0(1)
c	620,87(1)	621,6(4)
	(nm ³)	(nm ³)
V	0,08455(3)	0,08464(2)

3.5) Tm_4C_7

3.5.1) Darstellung

Zur Darstellung von Thuliumcarbid wurden Thuliummetallspäne mit vorher bei 850 °C über 48 Stunden unter dynamischem Vakuum ausgeheiztem Graphitpulver sorgfältig vermischt. Hierbei wurde ein leichter Graphitüberschuss (Verhältnis Tm : C = 1 : 2,2) verwendet, um die Bildung von Thulium(III)-oxid und von Thuliumsesquicarbid zu unterdrücken und den Verlust von Graphit durch Wandreaktionen mit Tantal des Ampullenmaterials auszugleichen. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine vorher in einem Säuregemisch (zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure, ein Teil konzentrierte Salpetersäure und ein Teil 40%ige Flußsäure) gereinigte Tantal-Ampulle gefüllt, in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen und anschließend in einem einseitig geöffneten Korundrohr unter ständigem leichten Argonüberdruck in einem Hochtemperaturofen geheizt. Es wurde mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1650 °C aufgeheizt, dann 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit einer Kühlrate von 150 °C/Stunde bis auf Raumtemperatur herunter gekühlt. Bei den Umsetzungen wurde ein homogenes, grau-schwarzes, mikrokristallines Pulver erhalten.

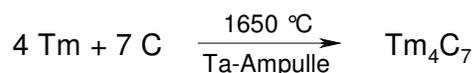


Abbildung 3.5.1-1: Reaktionsgleichung für die Synthese von Tm_4C_7 .

3.5.2 Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten

Die Kristallstruktur des Thuliumcarbids konnte mittels Pulverdiffraktion mit Synchrotronstrahlung verfeinert werden. Es wurde bei Raumtemperatur eine monokline Phase, die im β - Ho_4C_7 -Typ ($\text{P}2_1/c$, $Z = 2$) kristallisiert, erhalten (siehe *Abbildung 3.5.2-1*). Dies steht im Einklang mit den Literaturdaten ^[46].

Die Verbindung besitzt unterschiedliche C_n -Baueinheiten, zum einen C_3^{4-} - und zum anderen C^{4-} -Anionen. Weiterhin gibt es in Tm_4C_7 zwei kristallographisch unterschiedliche Thulium-Lagen. Die Umgebungen der einzelnen Atome sind in den *Abbildungen 3.5.2-2 bis 3.5.2-5* aufgeführt.

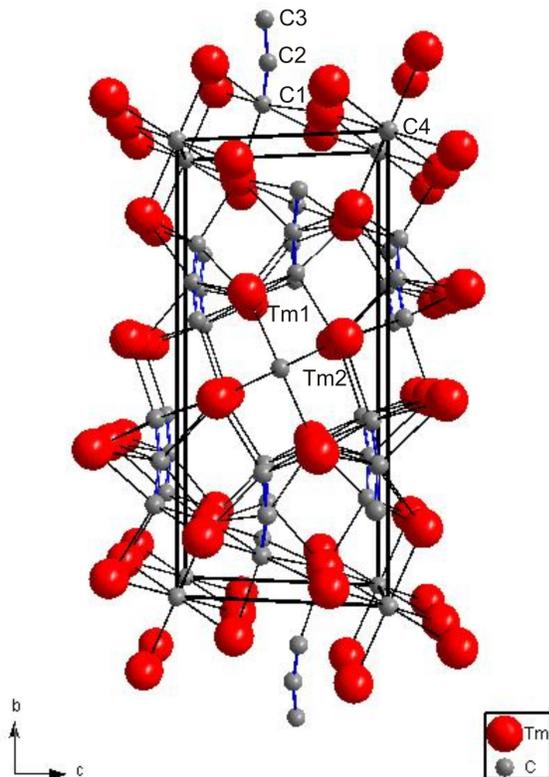


Abbildung 3.5.2-1: Elementarzelle von Tm_4C_7 ($\text{P}2_1/c$, $Z = 2$).

Tm1 ist neunfach von Kohlenstoff koordiniert. Davon sind eine C₃-Einheit dreifach side-on, zwei C₃-Einheiten zweifach side-on und eine C₃-Einheit end-on koordiniert. Zusätzlich ist jedes Thuliumatom noch von einer C₁-Einheit koordiniert (Abbildung 3.5.2-2). Tm2 ist siebenfach von Kohlenstoff umgeben. Davon sind eine C₃-Einheit zweifach side-on, drei C₃-Einheiten und zwei C₁-Einheiten end-on koordiniert (Abbildung 3.5.2-3).

Jede C₃-Einheit ist achtfach und jede C₁-Einheit sechsfach oktaedrisch von Thulium umgeben (Abbildung 3.5.2-4 und 3.5.2-5).

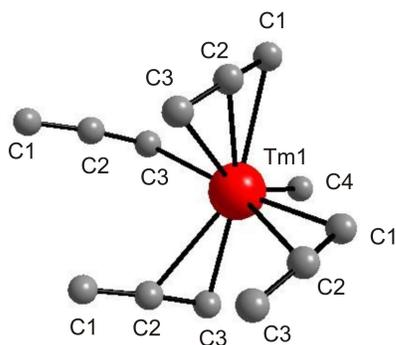


Abbildung 3.5.2-2: Umgebung von Tm1 in Tm₄C₇.

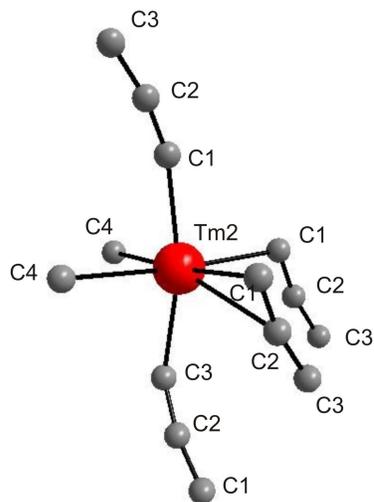


Abbildung 3.5.2-3: Umgebung von Tm2 in Tm₄C₇.

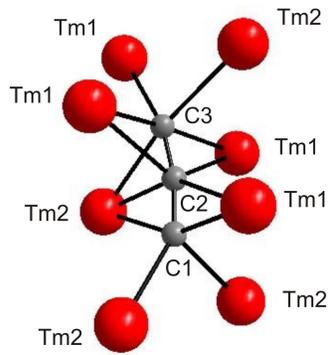


Abbildung 3.5.2-4: Umgebung der C_3^+ -Einheit in Tm_4C_7 .

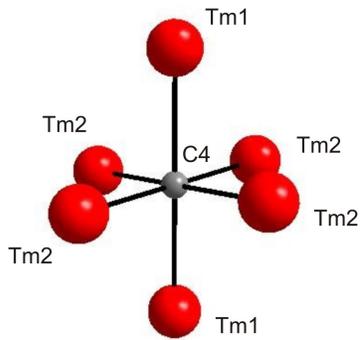


Abbildung 3.5.2-5: Umgebung der C^+ -Einheit in Tm_4C_7 .

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten in einem Temperaturbereich von 323 bis 1023 K untersucht. Es sind keine Phasenübergänge beobachtet worden. Die erhaltenen temperaturabhängigen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.5.2-6 dargestellt.

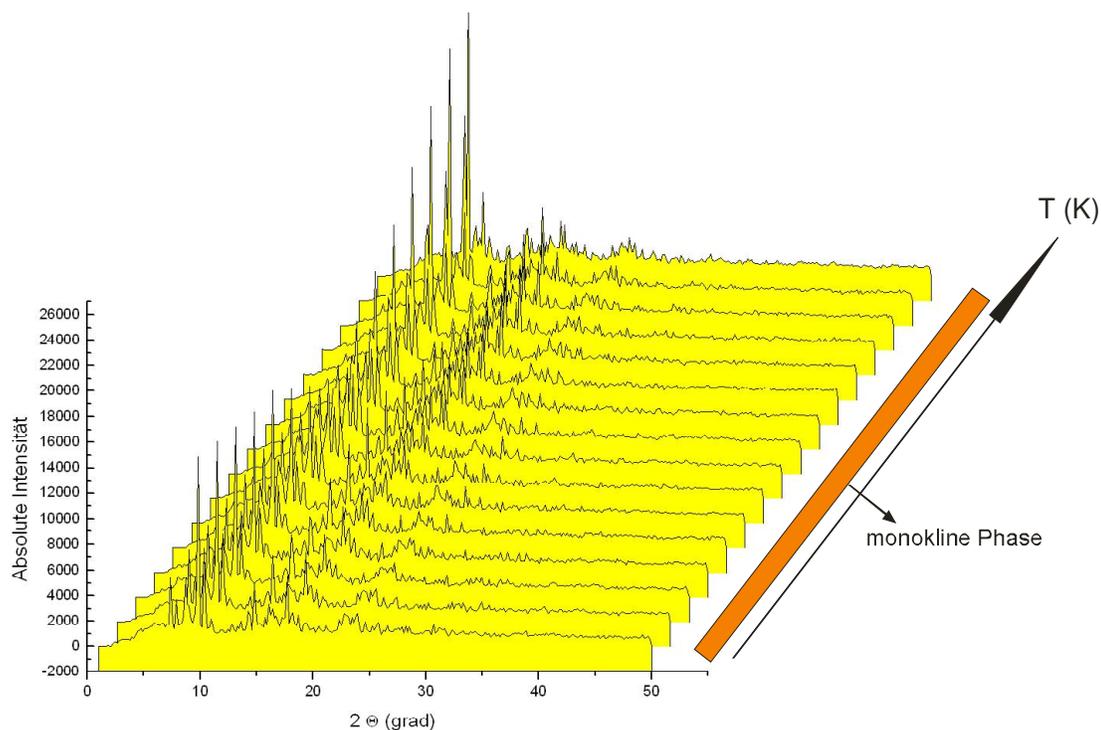


Abbildung 3.5.2-6: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von Tm_4C_7 mit Synchrotron-Strahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, Hasylab Hamburg) im Bereich von 323 bis 1023 K für den Aufheizprozess.

Die Ergebnisse der aus den temperaturabhängigen Messungen mit Synchrotronstrahlung erhaltenen Rietveld-Verfeinerung bei 323 K sind in der *Tabelle 3.5.2-1* und im Anhang A aufgeführt. *Tabelle 3.5.2-2* vergleicht die experimentell erhaltenen mit den in der Literatur aufgeführten Ergebnissen ^[46].

Tabelle 3.5.2-1: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an Tm_4C_7 mit Synchrotronstrahlung bei 323 K.

Tm_4C_7 (monoklin)	T = 323 K		
Raumgruppe, Z	P2 ₁ /c (Nr. 14), 2		
a (pm)	365,74(1)		
b (pm)	1355,76(4)		
c (pm)	640,21(1)		
β (°)	103,708(3)		
V (nm ³)	0,30841(2)		
Tm1 auf 4e	0,0490(5)	0,1621(1)	0,1577(3)
U _{iso} (pm ²)	10 (fix)		
Tm2 auf 4e	0,3471(6)	0,4417(1)	0,2264(3)
U _{iso} (pm ²)	10 (fix)		
C1 auf 4e	0,227(6)	0,600(2)	0,046(3)
U _{iso} (pm ²)	250 (fix)		
C2 auf 4e	0,343(6)	0,674(2)	0,018(5)
U _{iso} (pm ²)	250 (fix)		
C3 auf 4e	0,402(6)	0,284(2)	0,380(5)
U _{iso} (pm ²)	250 (fix)		
C4 auf 2a	0	0	0
U _{iso} (pm ²)	250 (fix)		
Abstände (pm)			
Tm1-C1	249(4); 298(3)		
Tm1-C2	265(2); 275(4); 278(3)		
Tm1-C3	236(3); 253(3); 269(2)		
Tm1-C4	240(1) (2x)		
Tm2-C1	243(4); 246(3); 266(4)		
Tm2-C2	264(3)		

Tm2-C3	233(3)
Tm2-C4	252,1(2); 272,2(2)
C1-C2	110(4)
C2-C3	158(5)
C4-Tm1	240(1) (2x)
C4-Tm2	252,1(2) (2x); 272,2(2) (2x)
Anzahl der Reflexe	982
R_p ; wR_p	0,0836; 0,1053
R_B	0,0884
Anzahl der verfeinerten Parameter	58

Tabelle 3.4.2-2: Vergleich der experimentell ermittelten Gitterkonstanten mit den Literaturdaten.

Tm₄C₇ (P2₁/c)		
diese Arbeit		Lit.-Daten ^[46]
a (pm)	365,74(1)	365,0(1)
b (pm)	1355,76(4)	1356,4(1)
c (pm)	640,21(1)	6,361(1)
β (°)	103,708(3)	104,36(1)
V (nm ³)	0,30832(4)	0,3051(1)

3.6) Mischkristallreihe im System Sr/Eu/C

3.6.1) Darstellung

Zur Darstellung einer Mischkristallreihe im System Sr/Eu/C wurden Strontium- und Europiummetallstücke mit einer Feile zu möglichst kleinen Spänen gefeilt und anschließend sorgfältig mit vorher bei 850 °C über 48 Stunden unter dynamischem Vakuum ausgeheiztem Graphitpulver vermischt. Hierbei wurden unterschiedliche Mengen der Metallspäne verwendet und mit Graphit umgesetzt (Verhältnis Sr : Eu : C = 1-x : x : 2). Die Reaktionsgemische wurden anschließend in vorher in einem Säuregemisch (zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure, ein Teil konzentrierte Salpetersäure und ein Teil 40%ige Flußsäure) gereinigte Tantal-Ampullen gefüllt, in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen, anschließend unter dynamischem Vakuum in Quarzglasampullen eingeschweißt und in einem Röhrenofen geheizt. Es wurde mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 850 °C aufgeheizt, dann 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit einer Kühlrate von 103 °C/Stunde bis auf Raumtemperatur herunter gekühlt. Bei den Umsetzungen wurden schwarze mikrokristalline Pulver erhalten. Die so erhaltenen Produkte wurden sorgfältig gemörsernt und erneut in Ta-Ampullen gefüllt, in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen und unter dynamischem Vakuum mit einer Quarzglasampulle ummantelt. Die Ansätze wurden mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf eine Temperatur von 850 °C aufgeheizt, dann 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit einer Kühlrate von 69 °C/Stunde bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurden homogene schwarze Pulver erhalten, welches im Vergleich zu den Produkten nach den ersten Heizvorgängen eine verbesserte Kristallinität aufwies.

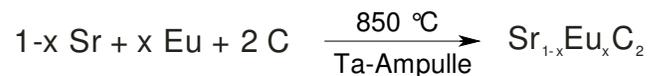


Abbildung 3.6.1-1: Reaktionsgleichung für die Synthese der Mischkristallreihe $\text{Sr}_{1-x}\text{Eu}_x\text{C}_2$.

3.6.2) Kristallstruktur und temperaturabhängiges Phasenverhalten

Die Kristallstrukturen der Mischkristalle konnten mittels Pulverdiffraktion mit Synchrotronstrahlung gelöst und verfeinert werden. Einzig die Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Sr} : \text{Eu} = 2 : 1$ konnte nicht indiziert und somit gelöst werden. In *Abbildung 3.6.2-1* ist das mit Synchrotronstrahlung erhaltene Diffraktogramm aufgeführt. Die rot unterlegten Reflexe stammen von der Verunreinigung EuO .

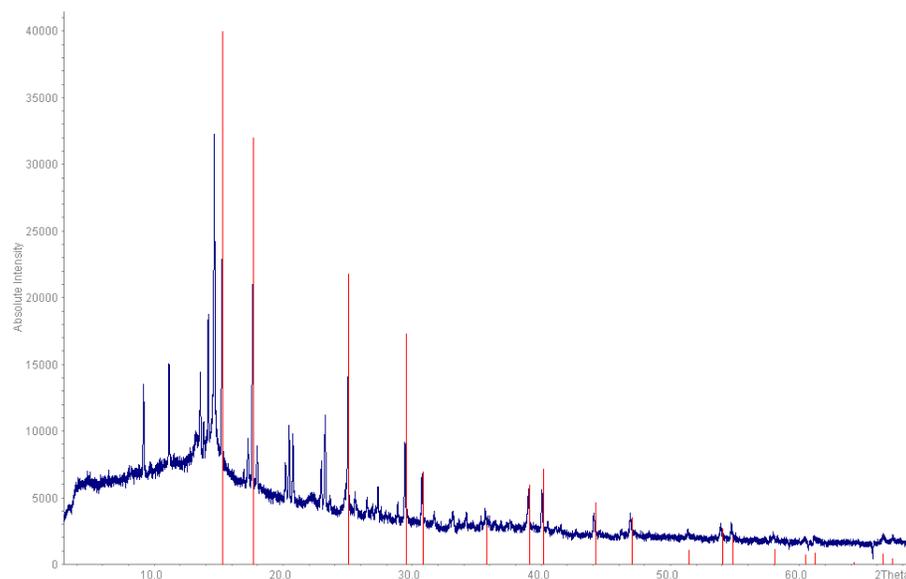


Abbildung 3.6.2-1: Pulverdiffraktogramm des Reaktionsansatzes mit einem Mischungsverhältnis von Strontium zu Europium von 2:1. Die rot unterlegten Reflexe konnten der Verbindung EuO zugeordnet werden.

In den übrigen Fällen wurden je nach Europiumgehalt bei Raumtemperatur monokline Phasen, die im ThC_2 -Typ ($C2/c$, $Z = 4$) kristallisieren, oder im Fall des höchsten Strontiumgehalts ($\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$) eine tetragonale Phase, die im CaC_2 -Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$) kristallisiert, erhalten (siehe *Tabelle 3.6.2-1* und *Abbildung 3.6.2-2*)^[4, 47]. Es ist ein Trend zu erkennen, dass bei hohem Europiumgehalt das erhaltene Produkt monoklin und bei niedrigem Europiumgehalt tetragonal kristallisiert.

Tabelle 3.6.2-1: Zusammensetzungsverhältnis der Mischkristalle bei Raumtemperatur und ihre jeweiligen Raumgruppen.

Mischkristallreihe $Sr_{1-x}Eu_xC_2$		
Zusammensetzungsverhältnis		
Sr	Eu	Raumgruppe
1	1	C2/c
2	1	Verbindung konnte nicht indiziert werden
3	1	C2/c
5	1	C2/c
10	1	I4/mmm

Betrachtet man die Volumina pro Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle, so fällt der erwartete Trend einer Abnahme der erhaltenen Werte mit Zunahme des Europiumgehalts auf (siehe *Abbildung 3.6.2-2*). Interessanterweise zeigt sich ein Sprung der V/Z -Werte beim Übergang von den tetragonal zu den monoklin kristallisierenden Produkten.

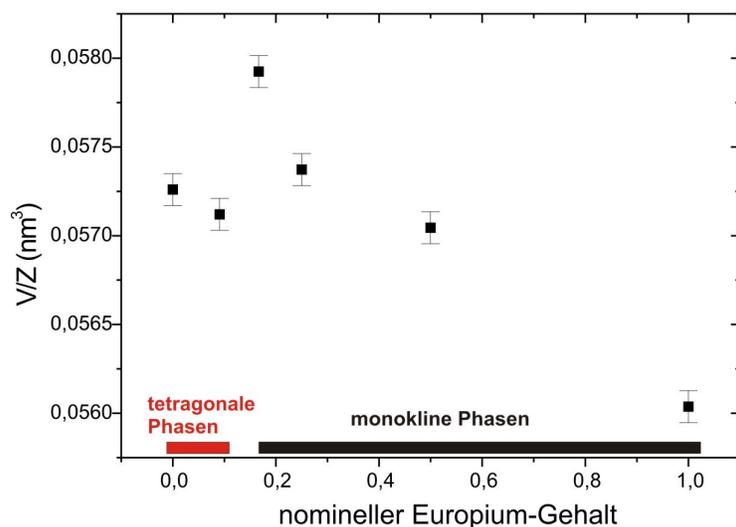


Abbildung 3.6.2-2: $Sr_{1-x}Eu_xC_2$: Auftragung der V/Z -Werte gegen den nominellen Europium-Gehalt. Im rot unterlegten Bereich kristallisieren die erhaltenen Produkte in der tetragonalen Raumgruppe I4/mmm und im schwarz unterlegten Bereich kristallisieren die erhaltenen Produkte in der monoklinen Raumgruppe C2/c^[3, 47].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das temperaturabhängige Phasenverhalten der Mischkristallverbindung der Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$ in einem Temperaturintervall von 57 bis 273 K und das temperaturabhängige Phasenverhalten der Mischkristallverbindung der Zusammensetzung $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ in einem Temperaturintervall von 293 bis 1023 K untersucht (siehe *Abbildungen 3.6.2-3* und *3.6.2-4*).

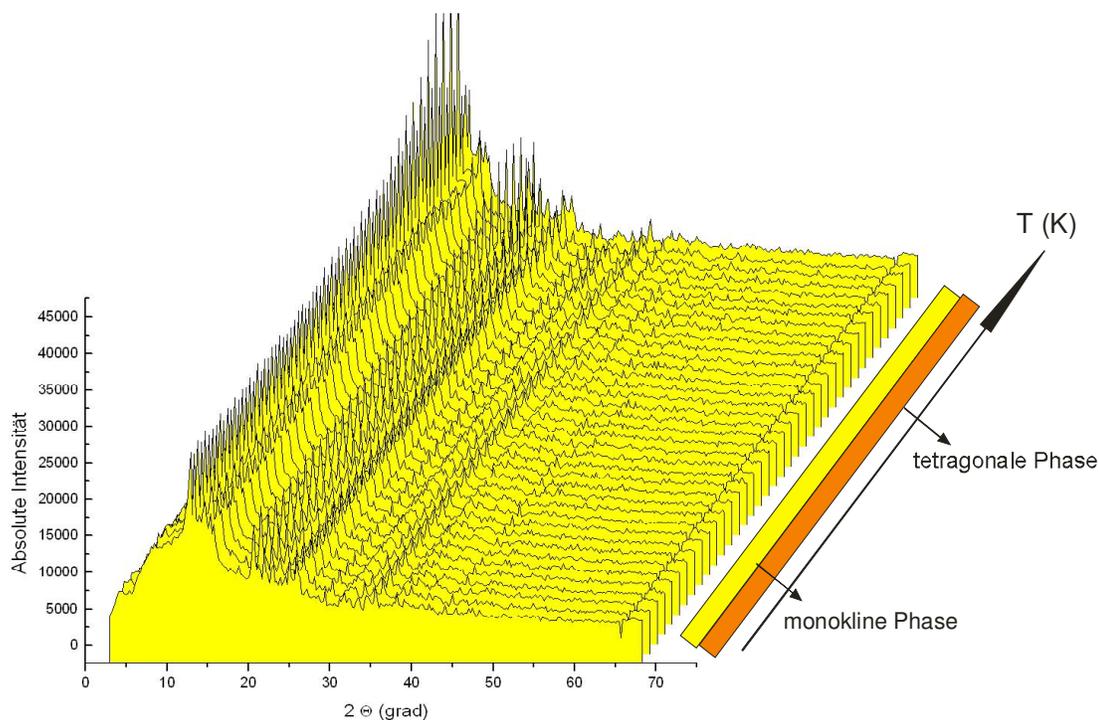


Abbildung 3.6.2-3: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$ mit Synchrotron-Strahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, Hasylab Hamburg) im Bereich von 57 bis 273 K für den Abkühlprozess.

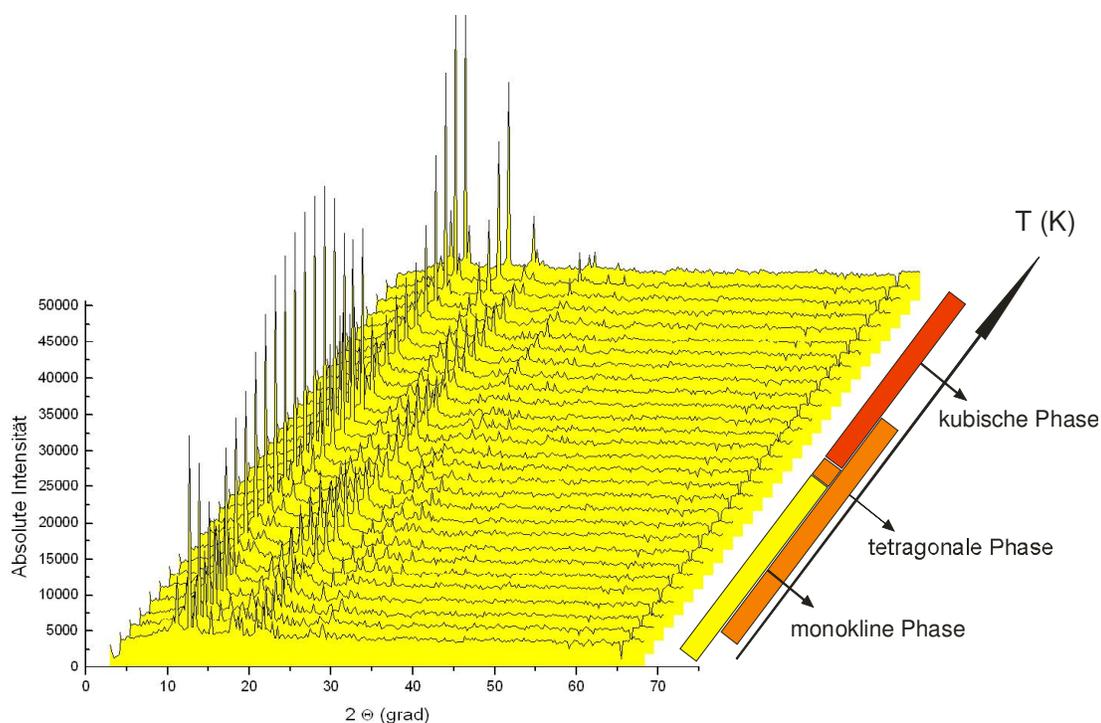


Abbildung 3.6.2-4: Temperaturabhängige Pulverdiffraktogramme von $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ mit Synchrotron-Strahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, Hasylab Hamburg) im Bereich von 293 bis 1023 K für den Aufheizprozess.

Bei der Verbindung $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$ koexistieren im gesamten gemessenen Temperaturbereich von 57 bis 273 K die monokline und die tetragonale Phase nebeneinander. Das Verhältnis beider Phasen zueinander verschiebt sich mit sinkender Temperatur zugunsten der monoklinen Modifikation, bis sich bei 74 K ein konstantes Phasenverhältnis einstellt. In *Abbildung 3.6.2-5* sind die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse aus den Daten der temperaturabhängigen Messungen aufgeführt. Bei Raumtemperatur liegt nur die tetragonale Modifikation vor. Die genaue Phasenübergangstemperatur konnte aufgrund eines Defektes an der Steuerung des Kryostaten nicht bestimmt werden.

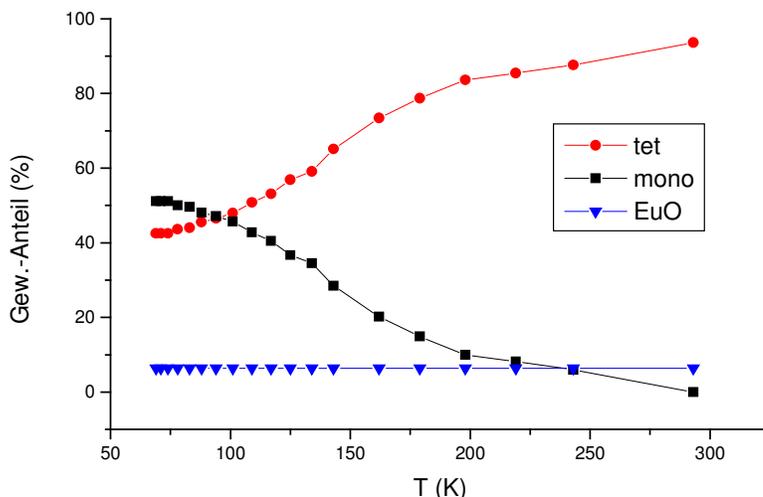


Abbildung 3.6.2-5: Quantitative Phasenanalyse von $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ aus den Daten der Rietveld-Veifeinerungen. Das Bild zeigt die Ergebnisse für den Abkühlprozess.

Die Analyse des temperaturabhängigen Phasenverlaufs von $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ ergibt bei relativ tiefen Temperaturen einen Bereich in dem nur die monokline Phase existiert. Ab einer Temperatur von 473 K koexistieren die monokline und die tetragonale Phase, ab 633 K liegt nur noch die tetragonale Modifikation vor. Ab 653 K gibt es erneut einen Zweiphasenbereich. Hier liegen die tetragonale und die kubische Hochtemperaturmodifikation nebeneinander vor. Ab einer Temperatur von 673 K wird nur noch die kubische Modifikation beobachtet (siehe *Abbildung 3.6.2-6*). Beim Vergleich der Phasenübergangstemperaturen der binären Verbindungen EuC_2 (638 K für den Übergang von $C2/c$ nach $I4/mmm$ und 648 K für den Übergang von $I4/mmm$ nach $Fm\bar{3}m$) und SrC_2 (643 K für den Übergang von $I4/mmm$ nach $Fm\bar{3}m$) fällt eine etwas abgesenkte Übergangstemperatur für den Phasenübergang der tetragonalen in die kubische Phase auf. Desweiteren zeigen $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ und $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ analog zu der binären Verbindung SrC_2 Temperaturbereiche mit zwei nebeneinander vorliegenden Phasen^[47].

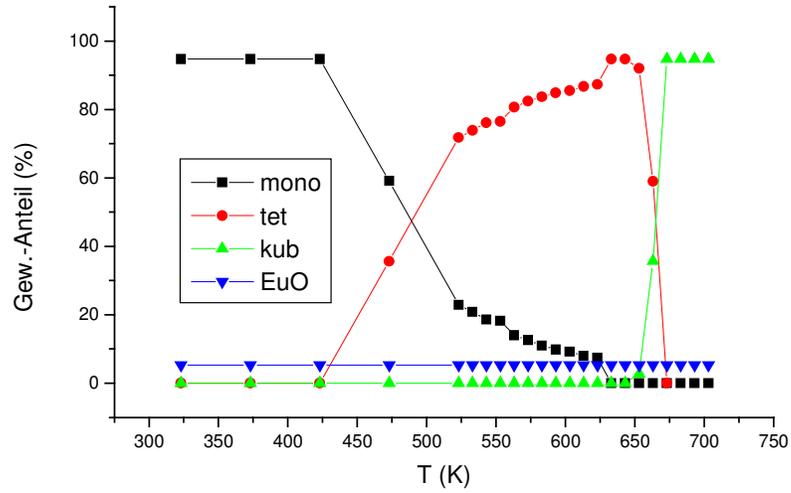


Abbildung 3.6.2-6: Quantitative Phasenanalyse von $Sr_{0.5}Eu_{0.5}C_2$ aus den Daten der Rietveld-Veinerungen. Das Bild zeigt die Ergebnisse für den Aufheizprozess.

Tabelle 3.6.2-2: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ mit Synchrotronstrahlung bei 298 K.

$Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ (tetragonal)	T = 298 K
Raumgruppe, Z	I4/mmm (Nr. 139), 2
a (pm)	411,03(1)
c (pm)	676,24(2)
V (nm ³)	0,11425(1)
Eu auf 2a (occ = 0,09)	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	175(4) ^a
Sr auf 2a (occ = 0,91)	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	175(4) ^a
C auf 4e	0 0 0,4237(9)
U _{iso} (pm ²)	350(30)
Abstände (pm)	
Sr/Eu-C	286,5(6) (2x); 295,1(2) (8x)
C-C	117,2(13)
Anzahl der Reflexe	33
R _p ; wR _p	0,0297; 0,0395
R _B	0,0512
Anzahl der verfeinerten Parameter	50

^a zusammen verfeinert als *constraint*

Tabelle 3.6.2-3: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an $Sr_{0,83}Eu_{0,17}C_2$ mit Synchrotronstrahlung bei 298 K.

$Sr_{0,83}Eu_{0,17}C_2$ (monoklin)	T = 298 K		
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4		
a (pm)	708,26(2)		
b (pm)	448,61(2)		
c (pm)	765,45(3)		
β (°)	107,757(2)		
V (nm ³)	0,23162(2)		
Eu auf 4e (occ = 0,17)	0	0,18748(2) ^a	0,25
U _{iso} (pm ²)	246(6) ^b		
Sr auf 4e (occ = 0,83)	0	0,18748(2) ^a	0,25
U _{iso} (pm ²)	246(6) ^b		
C auf 8f	0,283(1)	0,146(1)	0,036(1)
U _{iso} (pm ²)	290(30)		
Abstände (pm)			
Sr/Eu-C	278,3(7) (2x); 289,8(9) (2x) 295,3(11) (2x); 306,2(9) (2x) 312,8(11) (2x);		
C-C	111,0(14) ^c		
Anzahl der Reflexe	168		
R _p ; wR _p	0,0469; 0,0600		
R _B	0,054		
Anzahl der verfeinerten Parameter	52		

^{a,b} zusammen verfeinert als *constraint*.^c Dieser Wert weicht bei freier Verfeinerung von dem erwarteten Wert für eine C≡C-Bindung ab.

Tabelle 3.6.2-4: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an $Sr_{0,75}Eu_{0,25}C_2$ mit Synchrotronstrahlung bei 298 K.

$Sr_{0,75}Eu_{0,25}C_2$ (monoklin)	T = 298 K
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4
a (pm)	706,17(2)
b (pm)	445,11(1)
c (pm)	764,42(2)
β (°)	107,242(2)
V (nm ³)	0,22948(1)
Eu auf 4e (occ = 0,25)	0 0,1843(3) ^a 0,25 (fix)
U _{iso} (pm ²)	143(4) ^b
Sr auf 4e (occ = 0,75)	0 0,1843(3) ^a 0,25 (fix)
U _{iso} (pm ²)	143(4) ^b
C auf 8f	0,266(1) 0,138(2) 0,039(1)
U _{iso} (pm ²)	190(30)
Abstände (pm)	
Sr/Eu-C	279,8(7) (2x); 282,3(9) (2x) 283,4(10) (2x); 310,5(9) (2x) 322,5(9) (2x)
C-C	117,8(1)
Anzahl der Reflexe	153
R _p ; wR _p	0,0479; 0,0620
R _B	0,0763
Anzahl der verfeinerten Parameter	33

^{a,b} zusammen verfeinert als *constraint*.

Tabelle 3.6.2-5: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ mit Synchrotronstrahlung bei 298 K.

$Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ (monoklin)	T = 298 K		
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4		
a (pm)	705,55(2)		
b (pm)	444,08(1)		
c (pm)	763,13(3)		
β (°)	107,157(2)		
V (nm ³)	0,22847(2)		
Eu auf 4e (occ = 0,5)	0	0,1872(3) ^a	0,25
U_{iso} (pm ²)	36(6) ^b		
Sr auf 4e (occ = 0,5)	0	0,1872(3) ^a	0,25
U_{iso} (pm ²)	36(6) ^b		
C auf 8f	0,278	0,165	0,061 (fix)
U_{iso} (pm ²)	400 (fix)		
Abstände (pm)			
Sr/Eu-C	275,8(1) (2x); 277,5(1) (2x) 292,9(1) (2x); 302,9(1) (2x); 327,3(1) (2x)		
C-C	117,3 (fix)		
Anzahl der Reflexe	118		
R_p ; wR_p	0,0361; 0,0472		
R_B	0,0523		
Anzahl der verfeinerten Parameter	34		

^{a,b} zusammen verfeinert als *constraint*.

Tabelle 3.6.2-6: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ mit Synchrotronstrahlung bei 473 K.

$Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ (tetragonal)	T = 473 K
Raumgruppe, Z	I4/mmm (Nr. 139), 2
a (pm)	412,83(1)
c (pm)	672,77(3)
V (nm ³)	0,11466(1)
Eu auf 2a (occ = 0,5)	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	96(6) ^a
Sr auf 2a (occ = 0,5)	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	96(6) ^a
C auf 4e	0 0 0,415 (fix)
U _{iso} (pm ²)	320(40)
Abstände (pm)	
Sr/Eu-C	279,2(1) (2x); 297,4(1) (8x)
C-C	117,3 (fix)
Anzahl der Reflexe	27
R _p ; wR _p	0,0342; 0,0439
R _B	0,0694
Anzahl der verfeinerten Parameter	40

^a zusammen verfeinert als *constraint*.

Tabelle 3.6.2-7: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ mit Synchrotronstrahlung bei 673 K.

$Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ (kubisch)	T = 673 K
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$ (Nr. 225), 4
a (pm)	617,16(2)
V (nm ³)	0,23506(2)
Eu auf 4a (occ = 0,5)	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	549(7) ^a
Sr auf 4a (occ = 0,5)	0 0 0
U _{iso} (pm ²)	549(7) ^a
C auf 4b (2,0)	0,5 0,5 0,5
U _{iso} (pm ²)	1300(40)
Anzahl der Reflexe	15
R _p ; wR _p	0,0335; 0,0427
R _B	0,0344
Anzahl der verfeinerten Parameter	47

^a zusammen verfeinert als *constraint*.

Tabelle 3.6.2-8: Ergebnisse der Pulverbeugungsuntersuchung an $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ mit Synchrotronstrahlung bei 57 K.

$Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ (monoklin)	T = 57 K
Raumgruppe, Z	C2/c (Nr. 15), 4
a (pm)	701,80(2)
b (pm)	445,08(3)
c (pm)	765,23(6)
β (°)	107,226(4)
V (nm ³)	0,22830(9)
Eu auf 4e (occ = 0,09)	0 0,1833 0,25 (fix)
U _{iso} (pm ²)	175 (fix)
Sr auf 4e (occ = 0,91)	0 0,1833 0,25 (fix)
U _{iso} (pm ²)	175 (fix)
C auf 8f	0,278 0,165 0,061 (fix)
U _{iso} (pm ²)	400 (fix)
Abstände (pm)	
Sr/Eu-C	275,2(1) (2x); 278,9(1) (2x) 291,7(1) (2x); 302,1(1) (2x) 327,8(1) (2x)
C-C	117,5 (fix)
Anzahl der Reflexe	152
R _p ; wR _p	0,0294; 0,0389
R _B	0,0619
Anzahl der verfeinerten Parameter	51

3.7) Sonstige binäre Carbide

3.7.1) Darstellungen

Es wurden zusätzlich noch die beiden binären Dicarbide von Neodym und von Gadolinium dargestellt [3, 48, 49]. Dazu wurden Metallspäne des entsprechenden Metalls sorgfältig mit vorher bei 850 °C über 48 Stunden unter dynamischem Vakuum ausgeheiztem Graphitpulver vermischt. Hierbei wurde ein leichter Graphitüberschuss (Verhältnis SE : C = 1 : 2,2; mit SE = Nd, Gd) verwendet, um die Bildung von Neodymoxid und von Neodymsesquicarbide bzw. um die Bildung von Gadoliniumoxid und von Gadoliniumsesequicarbide zu unterdrücken und den Verlust von Graphit durch Wandreaktionen mit Tantal des Ampullenmaterials auszugleichen. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in eine vorher in einem Säuregemisch (zwei Teile konzentrierte Schwefelsäure, ein Teil konzentrierte Salpetersäure und einem Teil 40%ige Flußsäure) gereinigte Tantal-Ampulle gefüllt, diese dann in einem Lichtbogenschweißgerät verschlossen und anschließend in einem einseitig geöffneten Korundrohr unter einem ständigen leichten Argonüberdruck in einem Hochtemperaturofen geheizt. Es wurde mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1400 °C aufgeheizt, dann 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und anschließend mit einer Kühlrate von 150 °C/Stunde bis auf Raumtemperatur herunter gekühlt. Bei den Umsetzungen wurden jeweils homogene dunkel-bronze-farbene mikrokristalline Pulver erhalten.

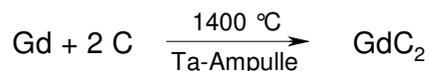
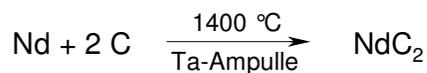


Abbildung 3.7.1-1: Reaktionsgleichungen für die Synthese der binären Dicarbide von Neodym und Gadolinium.

3.7.2) Kristallstruktur

Die Dicarbide von Neodym und Gadolinium kristallisieren bei Raumtemperatur analog zu den meisten anderen Dicarbiden der Seltenerdelemente im tetragonalen CaC_2 -Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$) (siehe auch *Abbildung 3.1.2-3*).

Die erhaltenen Diffraktogramme wurden mit dem Programmpaket WinXPow indiziert und anschließend die Gitterkonstanten verfeinert ^[21]. In *Tabelle 3.7.1-1* werden die experimentell erhaltenen Gitterparameter mit den Literaturwerten verglichen.

Tabelle 3.7.1-1: Vergleich der experimentell bestimmten Gitterparameter von NdC_2 und GdC_2 mit den Literaturdaten ^[48, 49].

NdC₂			GdC₂	
	diese Arbeit	Lit.-Daten ^[48]	diese Arbeit	Lit.-Daten ^[49]
a (pm)	380,9(3)	381,7(2)	370,9(8)	378,18(1)
c (pm)	638,1(2)	639,1(6)	624,8(12)	627,5(4)
V (nm ³)	0,09260(8)	0,09312(2)	0,0860(4)	0,0867(4)

3.8) Versuche zur Darstellung ternärer Seltenerdcarbide

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Syntheseveruche zur Darstellung ternärer Seltenerdcarbide des Typs $A_2SE(II)(C_2)_2$ bzw. $ASE(III)(C_2)_2$ (mit $A = Li, Na, K, Rb, Cs$ und $SE =$ Seltenerdelemente) und $EASE(II)(C_2)_2$ (mit $EA = Ca, Sr, Ba$ und $SE =$ Seltenerdelemente) unternommen. Dazu wurden unterschiedliche Syntheserouten angewendet **(1-5)**.

(1) Es wurden Versuche unter erhöhtem Druck in einer Multi-Anvil-Pressen durchgeführt. Dabei wurden Samarium, Strontium und Graphit in einem Verhältnis 1:1:2 bei zwei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen miteinander umgesetzt. Der erste Ansatz wurde bei einem Druck von 10,5 GPa (das entspricht einer Presskraft von 400 t) und einer Temperatur von 1100 °C durchgeführt. Der zweite Ansatz wurde bei einem Druck von 9,2 GPa (das entspricht einer Presskraft von 300 t) und einer Temperatur von 1400 °C ausgeführt. Es wurden jeweils die beiden binären Verbindungen SrC_2 und SmC_2 nebeneinander erhalten. Für SmC_2 wurden leicht vergrößerte Gitterparameter gefunden, was auf einen erhöhten Samariumgehalt schließen lässt ^[42].

(2) Es wurden einige Umsetzungen mit Europium gelöst in flüssigem NH_3 durchgeführt. Dazu wurde unter anderem Europium und Natrium in flüssigem NH_3 gelöst und anschließend Acetylgas durch die Lösung geleitet. Bei dem entstandenen Produkt konnten nur Reflexe von NaC_2H beobachtet werden. Weiterhin wurde Europium in flüssigem Ammoniak mit CsC_2H und mit KC_2H umgesetzt. Im erhaltenen Pulverdiffraktogramm konnten nur die Reflexe der eingesetzten Hydrogenacetylide identifiziert werden.

(3) Weiterhin wurden Versuche mit Seltenerdiiodiden des Typs SEI_3 (mit $SE = Nd, Pr$ und Sm) und EuI_2 in flüssigem NH_3 durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Syntheserouten angewendet: Zum einen die Umsetzung der Iodide mit Verbindungen des Typs AC_2H (mit $A = Rb, Cs$), zum anderen mit Verbindungen des Typs A_2C_2 (mit $A = Li, Na, K$). Außerdem wurde SmI_3 zusammen mit Natrium in flüssigem NH_3 aufgelöst und anschließend Acetylgas durch die Lösung geleitet.

Sämtliche bei den Umsetzungen erhaltenen Produkte waren amorph, jedoch konnten bei einigen sehr schwache Reflexe von Verunreinigungen beobachtet werden.

(4) Zusätzlich wurden Festkörpermetathese-Reaktionen mit SmCl_3 und den Acetyliden K_2C_2 und Na_2C_2 in Tantal-Ampullen bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Die im Rahmen der Diplomarbeit verwendeten Reaktionstemperaturen wurden zu höheren Temperaturen von bis zu $1200\text{ }^\circ\text{C}$ und zu niedrigeren Temperaturen von $400\text{ }^\circ\text{C}$ variiert ^[50]. Auch bei diesen Temperaturen konnten keine Produkte erhalten werden, die brauchbare Diffraktogramme lieferten.

(5) Ein weiterer Syntheseansatz bestand in der Umsetzung des binären Seltenerdcarbids YbC_2 mit den Alkalimetallen A (mit $A = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$). Die Ansätze wurden für drei Tage bei $250\text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. In sämtlichen Ampullen lagen nach der Reaktion die Edukte noch unverändert nebeneinander vor. Es wurden weitere Versuche über 3 Tage bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die mit $\text{MoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung aufgenommenen Diffraktogramme konnten aufgrund ihrer schlechten Qualität nicht ausgewertet werden. Von den Ansätzen mit Lithium und Rubidium wurden Diffraktogramme mit Synchrotron-Strahlung aufgenommen. Bei der Umsetzung mit Lithium (Verhältnis $\text{YbC}_2 : \text{Li} = 1 : 1$) konnten sämtliche Reflexe den Verbindungen YbO , $\text{Yb}_{15}\text{C}_{19}$ und unreaktiertem Li zugeordnet werden (siehe *Abbildung 3.8-1*). Der Ansatz mit Rubidium (Verhältnis $\text{YbC}_2 : \text{Rb} = 1 : 1$) zeigte noch Reflexe von unreaktiertem YbC_2 , die restlichen Reflexe konnten keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden. Auffällig bei dem erhaltenen Diffraktogramm sind die sehr breiten, sich stark überlagernden Reflexe (siehe *Abbildung 3.8-2*).

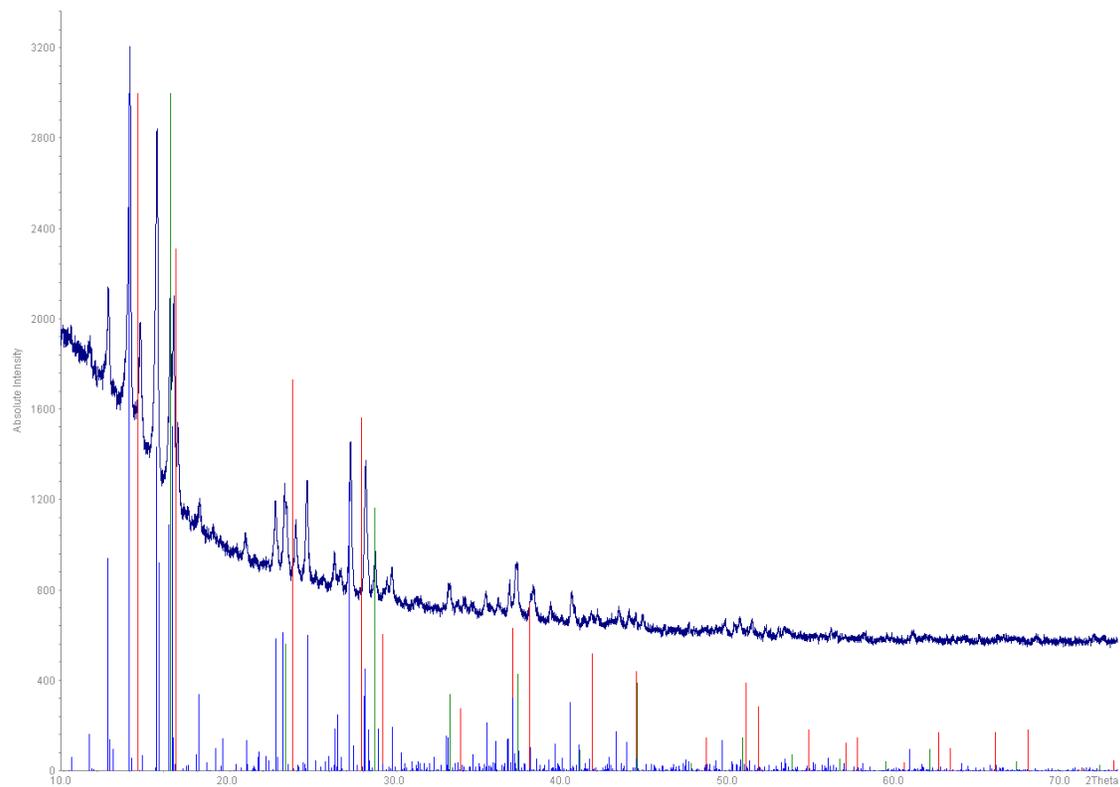


Abbildung 3.8-1: Pulverdiffraktogramm mit Synchrotronstrahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, Hasylab Hamburg) des Syntheseansatzes von YbC_2 mit Li (Verhältnis 1:1). Die grün unterlegten Reflexe konnten der Verbindung EuO zugeordnet werden. Die blau unterlegten Reflexe stammen von $\text{Yb}_{15}\text{C}_{19}$ und die rot markierten Reflexe von unreaktiertem Lithium.

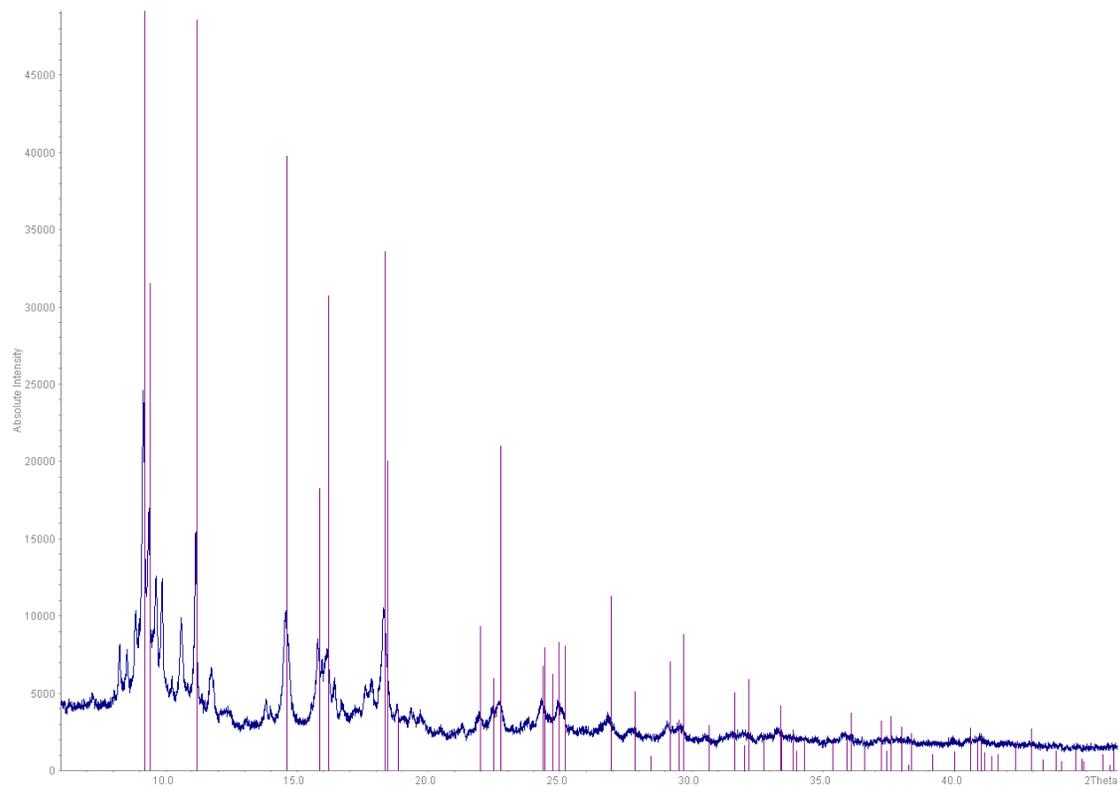


Abbildung 3.8-2: Pulverdiffraktogramm mit Synchrotronstrahlung (Pulverdiffraktometer an der Beamline B2, Hasylab Hamburg) des Syntheseansatzes von YbC_2 mit Rb (Verhältnis 1:1). Die violett unterlegten Reflexe stammen von unreaktiertem YbC_2 . Die restlichen Reflexe konnten keiner bekannten Verbindung zugeordnet werden.

4) Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit konnten die Dicarbide der Seltenerdelemente der Zusammensetzung SEC_2 (mit SE = Eu, Yb, Sm, Tb, Nd und Gd) oxidfrei dargestellt und strukturell mittels Pulverdiffraktometrie mit MoK_α - und Synchrotron-Strahlung charakterisiert und verfeinert werden. Die bereits seit den sechziger Jahren in der Literatur bekannten Dicarbide werden dort als bei Raumtemperatur im tetragonalen CaC_2 -Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$) kristallisierende Phasen beschrieben, die alle in der Oxidationsstufe + 3 vorliegen^[3]. Bei der Synthese von EuC_2 wurde eine neue, bislang in der Literatur nicht bekannte Phase erhalten. Diese kristallisiert im monoklinen ThC_2 -Typ ($C2/c$, $Z = 4$). Die anderen erhaltenen Dicarbide kristallisieren bei Raumtemperatur in der beschriebenen tetragonalen Modifikation. Für genauere Untersuchungen des Phasenverhaltens wurden an EuC_2 , YbC_2 , SmC_2 und an TbC_2 temperaturabhängige Messungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Dabei konnten für EuC_2 zwei Phasenübergänge erster Ordnung mit einer deutlichen Hysterese beobachtet werden. Beim Aufheizprozess kommt es bei 638 K zu einem Übergang von der monoklinen in die tetragonale Modifikation und bei 648 K zu einem Übergang in die kubische Hochtemperaturmodifikation ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). Betrachtet man den Abkühlvorgang, so lässt sich ein relativ zum Aufheizprozess größerer Stabilitätsbereich der tetragonalen Phase von 643 bis 603 K beobachten.

Bei der Untersuchung des Phasenverhaltens von YbC_2 konnte bei 1023 K ein Phasenübergang von der tetragonalen in eine in der Literatur bislang nicht bekannte kubische Hochtemperaturphase ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) detektiert werden. Die Auftragung der V/Z -Werte im temperaturabhängigen Verlauf ergibt bei der Phasenübergangstemperatur von 1023 K einen relativ großen Volumensprung von etwa 16 % des Volumens. In der Literatur sind Volumenanstiege bei Phasenübergängen für Seltenerdverbindungen von lediglich 2-3 % beschrieben^[42, 43]. Bei tiefen Temperaturen kommt es bei etwa 15 K zu einem deutlichen Volumenanstieg. In der Literatur wird ein ähnliches Verhalten für $Yb_{2,75}C_{60}$ dokumentiert^[41]. Die temperaturabhängige Untersuchung der beiden Dicarbide von Samarium und Terbium zeigte im untersuchten Bereich keine Phasenübergänge und sonstige Anomalien der Gitterkonstanten.

Desweiteren konnten Mischkristalle verschiedener Zusammensetzungen im System Strontium/Europium/Graphit dargestellt und mittels Pulverdiffraktion mit Synchrotronstrahlung gelöst und verfeinert werden. Es wurden die

Zusammensetzungsverhältnisse Strontium zu Europium 10:1, 5:1, 3:1, 2:1 und 1:1 synthetisiert. Die Gitterkonstanten liegen zwischen denen der beiden binären Carbiden SrC_2 und EuC_2 und variieren je nach Europiumgehalt von größeren Gitterkonstanten für geringe Europiumgehalte zu kleineren Gitterkonstanten mit steigendem Europiumgehalt. Zusätzlich kristallisieren die Produkte bei relativ hohem Europiumanteil (bis zu einem Zusammensetzungsverhältnis $\text{Sr} : \text{Eu} = 5 : 1$) analog zu der binären Verbindung Europiumdicarbid im monoklinen ThC_2 -Typ ($C2/c$, $Z = 4$). Bei erhöhtem Strontiumgehalt (Zusammensetzungsverhältnis $\text{Sr}:\text{Eu} = 10:1$) kristallisiert die erhaltene Mischkristallphase analog zu der binären Verbindung SrC_2 im tetragonalen CaC_2 -Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Mischkristalle $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$ und $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ temperaturabhängig untersucht. Die Phase $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$ wurde in einem Temperaturbereich von 293 bis 57 K vermessen. Hierbei kommt es zwischen 293 und 249 K zu einem Phasenübergang der tetragonalen in die monokline Modifikation wobei beide Phasen nebeneinander vorliegen. Ab einer Temperatur von 74 K stellt sich ein konstantes Phasenverhältnis von etwa 55 % der monoklinen und 45 % der tetragonalen Phase ein. Die Phase $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ wurde in einem Temperaturbereich zwischen 273 und 1023 K vermessen. Es kommt bei 473 K zu einem Phasenübergang der monoklinen in die tetragonale Modifikation mit einem anschließenden Zweiphasengebiet bis 635 K. Danach existiert bis 653 K nur die tetragonale Modifikation, die sich dann erneut in einem Phasenübergang in die kubische Hochtemperaturmodifikation umwandelt. Auch hierbei gibt es einen Zweiphasenbereich, der sich über eine Temperaturspanne von 653 bis 673 K erstreckt. Danach existiert nur noch die kubische Modifikation.

Weiterhin wurden an EuC_2 und YbC_2 zahlreiche physikalische Eigenschaften untersucht. Ausgehend von widersprüchlichen Angaben zur Valenz des Europiums in unterschiedlichen Literaturquellen wurden ^{151}Eu -Mößbauer-Untersuchungen durchgeführt, um die Valenz des Europiums genau bestimmen zu können^[32, 33]. Hierbei wurde ein Verhältnis von 89 % Eu^{2+} zu 11 % Eu^{3+} detektiert. Außerdem zeigt das relativ zu Eu_2O_3 als Referenzsubstanz gemessene Spektrum einen hohen ionischen Bindungscharakter für das Europiumdicarbid. Zu einem etwas anderen Ergebnis bezüglich des Valenzzustandes führt die Magnetisierungsmessung, die ein Verhältnis von 69 % Eu^{2+} zu 31 % Eu^{3+} aufweist. Dieses Ergebnis erscheint aber aufgrund eventuell aufgetretener Ungenauigkeiten bei der Einwaage etwas fragwürdig. Die Interpretation der Daten der Suszeptibilitätsmessung zeigt einen ferromagnetischen Übergang bei 13 K und lässt Curie-Weiß-Verhalten bei der Auftragung von $1/\chi$ gegen T erkennen. Dieser ferromagnetische Übergang konnte mittels

magnetfeldabhängiger Messungen der Wärmekapazität bestätigt werden. Es wurden außerdem Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von einem angelegten äußeren Magnetfeld an EuC_2 durchgeführt, welche bei 13 K einen stark ausgeprägten CMR-Effekt zeigen. Hierbei kommt es bei der Temperatur der ferromagnetischen Ordnung zu einem sprunghaften Anstieg des Widerstands um den Faktor 10^7 , der sich durch ein angelegtes äußeres Magnetfeld sehr stark beeinflussen lässt. So erniedrigt sich der Widerstand bereits bei einem Feld von 1 T um drei Zehnerpotenzen, und bei einem Feld von 14 T lässt sich der Effekt fast vollständig aufheben. Europiumdicarbid zeigt auch druckabhängiges Verhalten. Bei einer Erhöhung des Drucks wandelt sich das optische Aussehen von einem schwarzen mikrokristallinen Pulver zu einem kompakten silber-metallisch glänzenden Feststoff (siehe auch *Abbildung 3.1.9-1*). Zur genaueren Untersuchung dieses Phänomens wurden Messungen der Suszeptibilität und der Magnetisierung bei verschiedenen Drücken durchgeführt. Ab einem Druck von 10 kbar ist ein leichter Einfluss auf die Suszeptibilität und die Magnetisierung der Probe beobachtbar. Das Verhältnis der beiden möglichen Valenzzustände des Europiums liegt mit ca. 83 % Eu^{2+} und 17 % Eu^{3+} bei einem deutlich höheren Anteil von Europium in der Oxidationsstufe +3 als bei den durch Mößbauerspektroskopische Untersuchungen bei Normaldruck erhaltenen Daten.

Bei YbC_2 wurden ebenfalls Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten und der Magnetisierung durchgeführt. Die Auswertung der Daten für die Suszeptibilitäten und die Magnetisierung ergibt ein minimales magnetisches Moment, das wahrscheinlich durch paramagnetische Verunreinigungen des Probenröhrchens bedingt ist. Folglich liegt Ytterbium als $4f^{14}$ -System in der Oxidationsstufe +2 vor.

Es wäre sinnvoll an EuC_2 weitere Messungen unter Drücken > 10 kbar durchzuführen. Dabei bieten sich magnetochemische und Mößbauer-Messungen an, um den Einfluss von sehr hohen Drücken auf die Valenz des Europiums zu untersuchen. Um eventuelle strukturelle Veränderungen zu detektieren, könnte man Pulverdiffraktion mit Synchrotronstrahlung unter hohen Drücken durchführen. Außerdem wäre es von Interesse an den Mischkristallverbindungen Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten durchzuführen, um den Einfluss der diamagnetischen Komponente auf die ferromagnetische Kopplung zu untersuchen. Weiterhin wäre es sinnvoll Mischkristallverbindungen mit Gadolinium herzustellen, um mit Eu^{2+} und Gd^{3+} ein reines $4f^7$ -System zu erhalten, welches auf ferromagnetische Kopplungen untersucht und mit Literaturdaten verglichen werden könnte ^[37]. Außerdem sollten hieran Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden, um den Einfluss des zusätzlichen Elektrons des Gadoliniums auf die Leitfähigkeit und den CMR-

Effekt zu analysieren. Bei den binären Carbiden von Ytterbium und Samarium sollten Leitfähigkeits- und Wärmekapazitätsmessungen zum Vergleich mit EuC_2 durchgeführt werden. Weiterhin wäre es von Interesse für diese drei Verbindungen das Protolyseverhalten und die dabei entstehenden gasförmigen Protolyseprodukte in Bezug auf die Valenz der Edukte miteinander zu vergleichen. Zudem erscheinen dilatometrische Untersuchungen an YbC_2 zur genaueren Charakterisierung der Volumenzunahme unterhalb 15 K sinnvoll.

Ferner sollte die Protolyse von Tm_4C_7 untersucht werden und mit den in der Literatur angegebenen Ergebnissen für die Hydrolyse von Lu_4C_7 und $\beta\text{-Ho}_4\text{C}_7$ verglichen werden ^[46].

5) Experimenteller Teil

5.1) Chemikalien

Tabelle 5.1-1: Verwendete Chemikalien mit Bezugsquelle, Reinheit und Reinigung.

Substanz	Reinheit und Reinigung	Bezugsquelle
Acetylen (C_2H_2)	technisch 99,6%, durch U-Rohre mit Molsieb (300 pm) und Aktivkohle geleitet	Linde
Ammoniak (NH_3)	99,5%, über Na destilliert	Gerling, Holz & Co
Argon (Ar)	99,999%, durch Gasreinigungssystem mit OXYSORB geleitet	Linde
Cäsium (Cs)	99,99%	ABCR
Cäsiumhydrogenacetylid (CsC_2H)	röntgenographisch rein	nach ^[51]
Europium-Stücke (Eu)	destilliert 99,99%	Chempur
Europium-Pulver (Eu)	99,9%	Chempur
Gadolinium-Pulver (Gd)	99,9%	Chempur
Graphit (C)	99,9998%	Aldrich
Kalium (K)	≥98%	Merck
Kaliumacetylid (K_2C_2)	röntgenographisch rein	nach ^[52]
Kaliumhydrogenacetylid (KC_2H)	röntgenographisch rein	nach ^[52]
Lithium (Li)	destilliert 99,99%	ABCR
Lithiumacetylid (Li_2C_2)	röntgenographisch rein	nach ^[53]
Natrium (Na)	99,9%	Degussa
Natriumacetylid (Na_2C_2)	röntgenographisch rein	nach ^[52]
Neodym-Pulver (Nd)	99,9%	Chempur
Neodym(III)-iodid (NdI_3)	röntgenographisch rein	AK Meyer

Substanz	Reinheit und Reinigung	Bezugsquelle
Praseodym(III)-iodid (PrI_3)	röntgenographisch rein	AK Meyer
Rubidium (Rb)	99,99%	ABCR
Rubidiumhydrogenacetylid (RbC_2H)	röntgenographisch rein	nach ^[52]
Terbium-Pulver (Tb)	99,9%	Chempur
Samarium-Pulver (Sm)	99,9%	Chempur
Samarium(III)-chlorid (SmCl_3)	99,9%	Aldrich
Samarium(III)-iodid (SmI_3)	röntgenographisch rein	AK Meyer
Thulium-Pulver (Tm)	99,9%	Chempur
Ytterbium-Pulver (Yb)	99,9%	Chempur
Ytterbiumdicarbid (YbC_2)	röntgenographisch rein	nach dieser Arbeit

5.2) Allgemeine Synthesevorschriften

5.2.1) Synthesevorschrift zur Darstellung von EuC_2

Es wurden 1,415 g (9,30 mmol) Eu mittels einer Metallfeile aus gehärtetem Stahl zu kleinen Europium-Spänen geraspelt und diese dann mit 0,245 g (20,40 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Korundrohr gegeben, jeweils dreimal unter dynamischem Vakuum über 30 Minuten evakuiert und nach jedem Evakuieren mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur unter ständigem leichtem Argon-Überdruck in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von

1400 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann mit einer Kühlrate von 100 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.2) Synthesevorschrift zur Darstellung von YbC₂

Es wurden 0,300 g (1,73 mmol) Yb-Pulver mit 0,045 g (3,81 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gegeben und dieses unter dynamischem Vakuum mit einem Knallgasgebläse zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einen Hochtemperaturofen gelegt und mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1050 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann in einem Bad mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

5.2.3) Synthesevorschrift zur Darstellung von SmC₂

Es wurden 0,307 g (2,00 mmol) Sm-Pulver mit 0,057 g (4,80 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gegeben und dieses unter dynamischem Vakuum mit einem Knallgasgebläse zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einen Röhrenofen gelegt und mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1100 °C aufgeheizt, 500 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann in flüssigem Stickstoff abgeschreckt.

5.2.4) Synthesevorschrift zur Darstellung von TbC_2

Es wurden 0,200 g (1,25 mmol) Tb-Pulver mit 0,033 g (2,75 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Korundrohr gegeben, jeweils dreimal unter dynamischem Vakuum über 30 Minuten evakuiert und nach jedem Evakuieren mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur unter ständigem leichtem Argon-Überdruck in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1400 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann mit einer Kühlrate von 100 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.5) Synthesevorschrift zur Darstellung von GdC_2

Es wurden 0,758 g (4,82 mmol) Gd-Pulver mit 0,127 g (10,60 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Korundrohr gegeben, jeweils dreimal unter dynamischem Vakuum über 30 Minuten evakuiert und nach jedem Evakuieren mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur unter ständigem leichtem Argon-Überdruck in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1400 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann mit einer Kühlrate von 100 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.6) Synthesevorschrift zur Darstellung von NdC_2

Es wurden 0,549 g (3,88 mmol) Nd-Pulver mit 0,101 g (8,39 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Korundrohr gegeben, jeweils dreimal unter dynamischem Vakuum über 30 Minuten evakuiert und nach jedem Evakuieren mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur unter ständigem leichtem Argon-Überdruck in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1400 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann mit einer Kühlrate von 100 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.7) Synthesevorschrift zur Darstellung von Tm_4C_7

Es wurden 0,100 g (0,59 mmol) Tm-Pulver mit 0,016 g (1,30 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Korundrohr gegeben, jeweils dreimal unter dynamischem Vakuum über 30 Minuten evakuiert und nach jedem Evakuieren mit Argon geflutet. Anschließend wurde die Reaktionsapparatur unter ständigem leichtem Argon-Überdruck in einem Hochtemperaturofen mit einer Heizrate von 400 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 1650 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und dann mit einer Kühlrate von 150 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.8) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$

Es wurden 0,087 g (1,00 mmol) Sr-Pulver und 0,152 g (1,00 mmol) Eu-Pulver mit 0,048 g (4,00 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gegeben und dieses unter dynamischem Vakuum mit einem Knallgasgebläse zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einen Röhrenofen gelegt und mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 850 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 103 °C/Stunde abgekühlt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde nach Vermahlen des Produktes erneut mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf 850°C aufgeheizt, 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 69 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.9) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,67}\text{Eu}_{0,33}\text{C}_2$

Es wurden 0,087 g (1,00 mmol) Sr-Pulver und 0,076 g (0,50 mmol) Eu-Pulver mit 0,036 g (3,00 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gegeben und dieses unter dynamischem Vakuum mit einem Knallgasgebläse zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einen Röhrenofen gelegt und mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 850 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 103 °C/Stunde abgekühlt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde nach Vermahlen des Produktes erneut mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf 850 °C aufgeheizt, 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 69 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.10) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{C}_2$

Es wurden 0,087 g (1,00 mmol) Sr-Pulver und 0,050 g (0,33 mmol) Eu-Pulver mit 0,032 g (2,66 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gegeben und dieses unter dynamischem Vakuum mit einem Knallgasgebläse zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einen Röhrenofen gelegt und mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 850 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 103 °C/Stunde abgekühlt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde nach Vermahlen des Produktes erneut mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf 850°C aufgeheizt, 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 69 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.11) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,83}\text{Eu}_{0,17}\text{C}_2$

Es wurden 0,087 g (1,00 mmol) Sr-Pulver und 0,030 g (0,20 mmol) Eu-Pulver mit 0,029 g (2,40 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gegeben und dieses unter dynamischem Vakuum mit einem Knallgasgebläse zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einen Röhrenofen gelegt und mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 850 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 103 °C/Stunde abgekühlt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde nach Vermahlen des Produktes erneut mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf 850 °C aufgeheizt, 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 69 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

5.2.12) Synthesevorschrift zur Darstellung von $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$

Es wurden 0,087 g (1,00 mmol) Sr-Pulver und 0,015 g (0,10 mmol) Eu-Pulver mit 0,026 g (2,20 mmol) Graphit-Pulver versetzt. Das Reaktionsgemenge wurde sorgfältig mit einer Pulvermühle vermischt und in eine gereinigte Tantal-Ampulle (in einem Säuregemisch aus einem Teil konzentrierter Salpetersäure, zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure und einem Teil 40 %iger Flußsäure gereinigt) gefüllt. Diese wurde in einem Lichtbogenschweißgerät in einer Heliumatmosphäre unter leichtem Unterdruck (800 mbar) zugeschweißt. Die so erhaltene Ampulle wurde in ein einseitig geschlossenes Quarzrohr gegeben und dieses unter dynamischem Vakuum mit einem Knallgasgebläse zugeschmolzen. Anschließend wurde die Ampulle in einen Röhrenofen gelegt und mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf die Reaktionstemperatur von 850 °C aufgeheizt, 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 103 °C/Stunde abgekühlt. Zur Verbesserung der Kristallinität wurde nach Vermahlen des Produktes erneut mit einer Heizrate von 425 °C/Stunde auf 850 °C aufgeheizt, 48 Stunden bei dieser Temperatur belassen und mit einer Abkühlrate von 69 °C/Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt.

6) Literatur

- [1] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin **1995**.
- [2] E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 1. Aufl., de Gruyter Berlin **1998**.
- [3] F. H. Spedding, K. Gschneidner Jr., A. H. Dane, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4499.
- [4] E. B. Hunt, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4777.
- [5] M. Knapp, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 874.
- [6] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1950.
- [7] T. Gulden, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **1997**.
- [8] J. R. Long, R. Hoffmann, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1734.
- [9] J. R. Long, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, H.-J. Meyer, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 839.
- [10] U. E. Musanke, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46 b*, 1177.
- [11] M. H. Gerss, W. Jeitschko, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41 b*, 946.
- [12] M. Weiß, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1208.
- [13] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3697.
- [14] J. Offermanns, U. Ruschewitz, C. Kneip, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 649.
- [15] K. A. Gschneidner Jr., F. W. Calderwood, *Bulletin of Alloy Phase Diagramms* **1986**, *7(5)*, 442.
- [16] K. A. Gschneidner Jr., F. W. Calderwood, *Bulletin of Alloy Phase Diagramms* **1986**, *7(6)*, 568.
- [17] M. Knapp, V. Joco, C. Baetz, H. H. Brecht, A. Berghäuser, H. Ehrenberg, H. von Seggern, H. Fuess, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sec. A* **2004**, *521*, 565.
- [18] M. Knapp, C. Baetz, H. Ehrenberg, H. Fuess, *J. Synchrotron Radiat.* **2004**, *11*, 328.
- [19] Origin, Version 5.0, © 1991-1997 Microcal Software, Inc., Northampton MA 01060 USA.
- [20] Diamond, Version 3.0d, © 1997-2005 Crystal Impact GbR, Bonn.
- [21] STOE WinXPOW, Version 1.07, © 2000 STOE & Cie GmbH, Darmstadt.
- [22] Match!, Version 1.2a, © 2003-2004 Crystal Impact GbR, Bonn.
- [23] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, *18*, 367.
- [24] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 89.
- [25] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987.

- [26] A. C. Larson, R. B. v. Dreele, *Los Alamos Laboratory, Rep. No. LA-UR 1987*, 86, 748, Version 2001.
- [27] R. E. Gebelt, H. A. Eick, *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 335.
- [28] J. Frenkel, *Acta Physicochim. URSS*, **1935**, 3, 23.
- [29] L. Pauling, *Phys. Rev.* **1930**, 36, 430.
- [30] B. Zibrowius, C. Bähz, M. Knapp, U. Ruschewitz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 5237.
- [31] U. Ruschewitz, *Habitillationsschrift*, RWTH Aachen, **2000**.
- [32] I. Colquhoun, N. N. Greenwood, I. J. McColm, G. E. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 1337.
- [33] G. Schatz, A. Weidinger, *Nucleare Festkörperphysik*, 3. Aufl., Teubner Verlag Stuttgart **1997**.
- [34] E. R. Bauminger, D. Froindlich, I. Nowik, S. Ofer, *Phys. Rev. Lett.* **1973**, 30, 1053.
- [35] H. Lueken, *Magnetochemie*, 1. Aufl., Teubner Verlag Stuttgart **1999**.
- [36] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*, 1. Ed., Oxford University Press Oxford **2001**.
- [37] T. Sakai, G.-Y. Adachi, T. Yoshida, S.-Y. Ueno, J. Shiokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 699.
- [38] J. M. Haschke, H. A. Eick, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1526.
- [39] J. M. Haschke, H. A. Eick, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1697.
- [40] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 6430.
- [41] S. Margadonna, J. Arvanitidis, K. Papagelis, K. Prassides, *Chem Mater* **2005**, 17, 4474.
- [42] K. A. Gschneidner Jr., F. W. Calderwood, *Bulletin of Alloy Phase Diagramms* **1986**, 7(6), 560.
- [43] K. A. Gschneidner Jr., F. W. Calderwood, *Bulletin of Alloy Phase Diagramms* **1986**, 7(6), 562.
- [44] J. M. Haschke, T. A. Deline, *J. Chem. Thermodynamics* **1982**, 14, 1019.
- [45] J. M. Haschke, T. A. Deline, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 527.
- [46] R. Czekalla, W. Jeitschko, R.-D. Hoffmann, H. Rabeneck, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51 b, 646.
- [47] V. Vohn, M. Knapp, U. Ruschewitz, *J. Solid State Chem.* **2000**, 151, 111.
- [48] K. A. Gschneidner Jr., F. W. Calderwood, *Bulletin of Alloy Phase Diagramms* **1986**, 7(6), 557.

-
- [49] K. A. Gschneidner Jr., F. W. Calderwood, *Bulletin of Alloy Phase Diagramms* **1986**, 7(5), 443.
- [50] D. Wandner, *Diplomarbeit*, Universität Köln, **2004**.
- [51] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1041.
- [52] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 14.
- [53] K. Gibson, M. Ströbele, B. Blaschkowski, J. Glaser, M. Weisser, R. Srinivasan, H.-J. Kolb, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1863.
- [54] E. Weiss, H. Plass, *Chem Ber.* **1968**, 101, 2947.
- [55] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [56] L. W. Finger, D. E. Cox, A. P. Jephcoat, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 892.

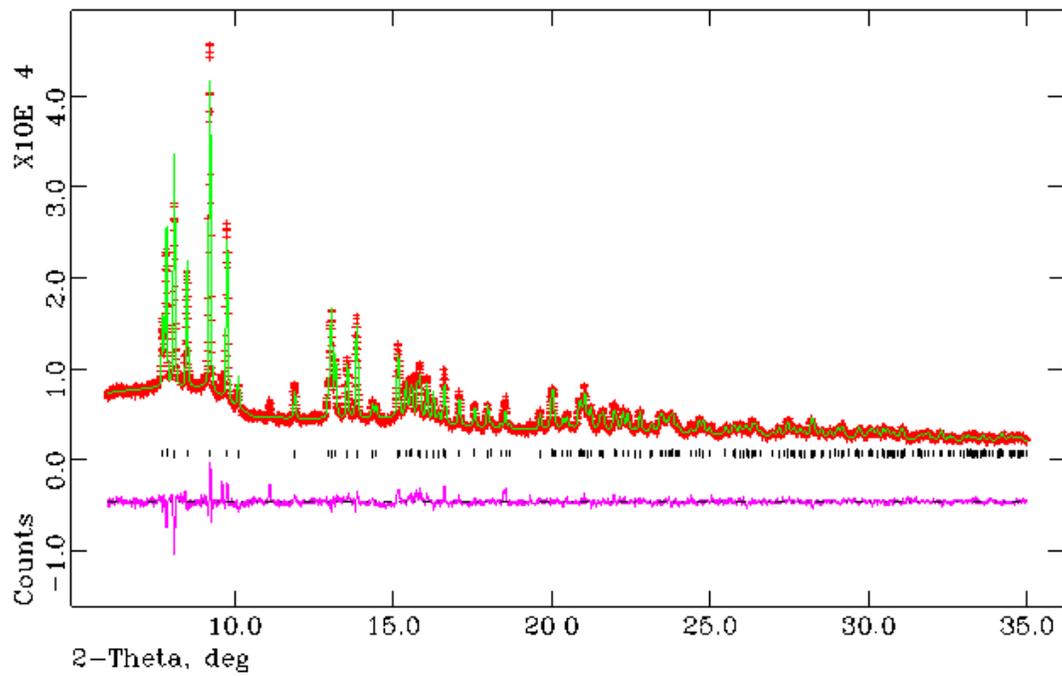


Abbildung A1: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an EuC_2 bei 298 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: EuC_2 (monoklin).

Tabelle A1: Parameter der Rietveldanpassung für EuC_2 bei 298K.

Zusammensetzung:	EuC_2
Molgewicht:	175,98 g/mol
Gitterparameter:	a = 700,54(2) pm b = 440,858(1) pm c = 758,71(2) pm $\beta = 106,887(2)$
Raumgruppe:	C2/c
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	5,213 g/cm ³ ; 300
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 49,930$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$6,0^\circ \leq 2\Theta \leq 35^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	298 K
Anzahl der Braggreflexe:	204
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[15, 27, 47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	6,1(1)
LY:	25,2(5)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	20
Nullpunkt:	-0,047(3)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	32
R_p ; wR_p :	0,0476; 0,0625
R_B ; χ^2 :	0,0814; 19,13

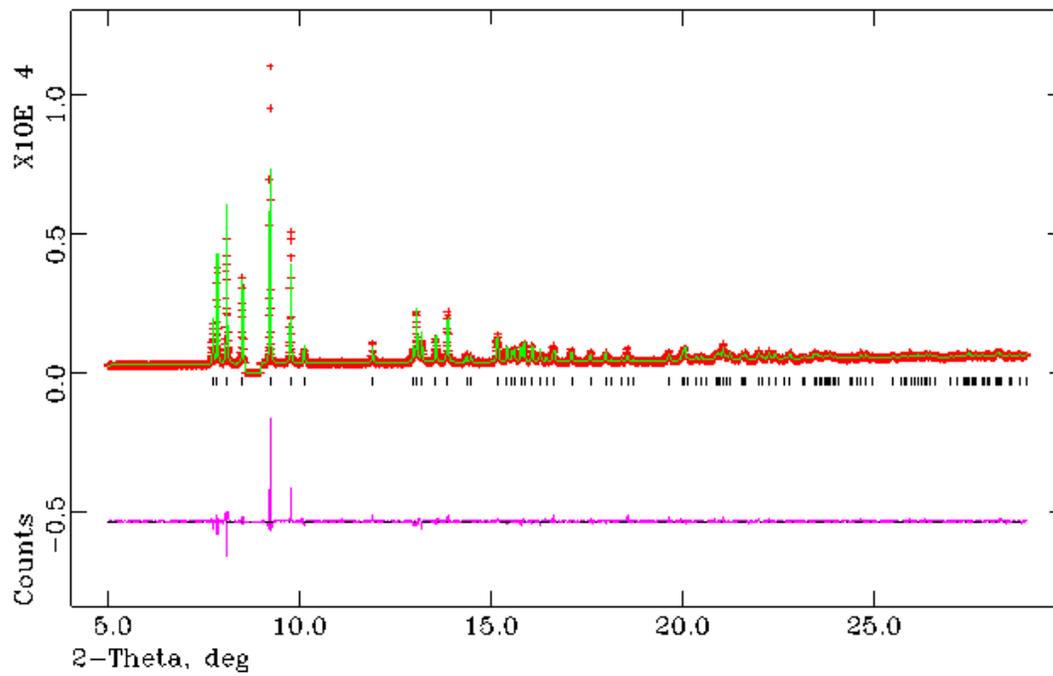


Abbildung A2: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an EuC_2 bei 298 K (Hochauflösung). Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: EuC_2 (monoklin).

Tabelle A2: Parameter der Rietveldanpassung für EuC_2 (Hochauflösung) bei 298K.

Zusammensetzung:	EuC_2
Molgewicht:	175,98 g/mol
Gitterparameter:	a = 700,85(1) pm b = 441,01(1) pm c = 759,28(1) pm $\beta = 106,917(2)$
Raumgruppe:	C2/c
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	5,206 g/cm ³ ; 300
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 49,960$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$5,0^\circ \leq 2\theta \leq 8,6^\circ$ und $9,0^\circ \leq 2\theta \leq 35,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2θ
Messtemperatur:	298 K
Anzahl der Braggreflexe:	117
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[15, 27, 47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	6,2(1)
LY:	25,2(2)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	10
Nullpunkt:	-0,032(2)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	23
R_p ; wR_p :	0,0527; 0,0768
R_B ; χ^2 :	0,0611; 3,014

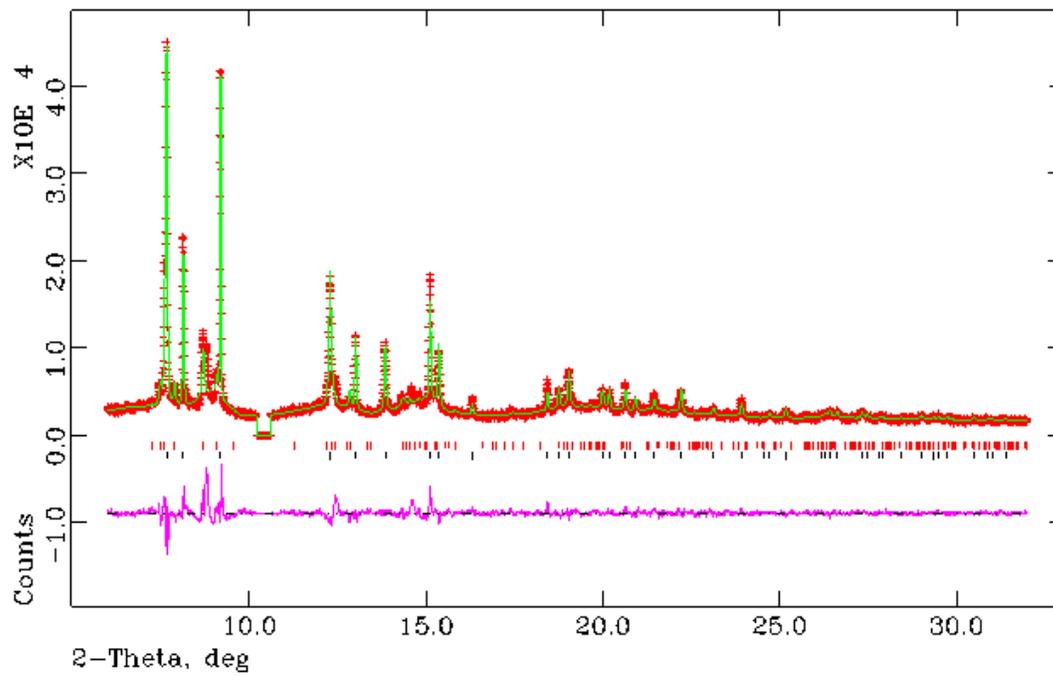


Abbildung A3: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an EuC_2 bei 638 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: EuC_2 (monoklin) obere Reihe, EuC_2 (tetragonal) untere Reihe.

Tabelle A3: Parameter der Rietveldanpassung für EuC_2 bei 638K.

Zusammensetzung:	EuC_2
Molgewicht:	175,98 g/mol
Gitterparameter:	$a = 414,94(1)$ pm $c = 662,61(3)$ pm
Raumgruppe:	I4/mmm
Formeleinheiten Z:	2
Röntgenographische Dichte; F(000):	5,120 g/cm ³ ; 150
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 47,211$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$6,0^\circ \leq 2\Theta \leq 10,2^\circ$ und $10,6^\circ \leq 2\Theta \leq 32,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	638 K
Anzahl der Braggreflexe:	40
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[15, 27]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	2,2(4)
LY:	18,9(8)
stec:	7,2(9)
L12; L13; L23:	-0,0280; -0,007; 0,024
Weitere Phasen (Gewichtsanteile):	EuC_2 (C2/c) (30%)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	36
Nullpunkt:	-0,009(4)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	49
R_p ; wR_p :	0,0745; 0,1025
R_B ; χ^2 :	0,0965; 31,04

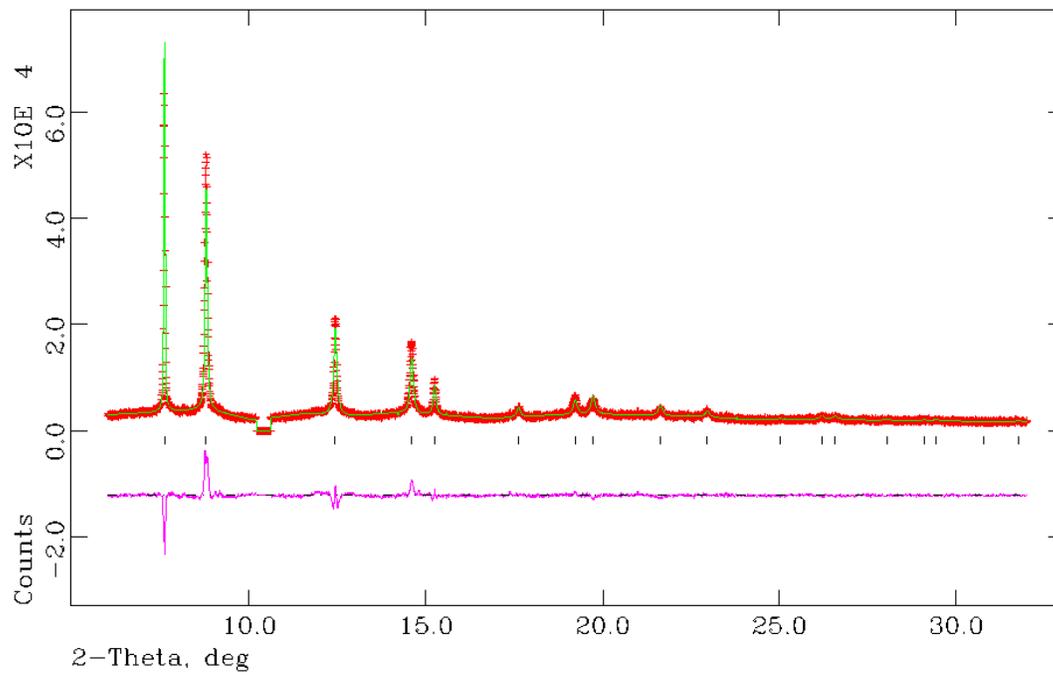


Abbildung A4: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an EuC_2 bei 648 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: EuC_2 (kubisch).

Tabelle A4: Parameter der Rietveldanpassung für EuC_2 bei 648K.

Zusammensetzung:	EuC_2
Molgewicht:	175,98 g/mol
Gitterparameter:	$a = 414,94(1)$ pm
Raumgruppe:	$Fm\bar{3}m$
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	5,055 g/cm ³ ; 300
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 47,025$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$6,0^\circ \leq 2\Theta \leq 10,2^\circ$ und $10,6^\circ \leq 2\Theta \leq 32,0^\circ$
Schrittweite:	0,004° in 2Θ
Messtemperatur:	648 K
Anzahl der Braggreflexe:	21
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[15, 27]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	2,0 (fix)
LY:	71,5(8)
L12; L13; L23:	0,0246; 0,0229; -0,0760 (fix)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	20
Nullpunkt:	-0,003(1)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	24
R_p ; wR_p :	0,0768; 0,0908
R_B ; χ^2 :	0,1196; 37,85

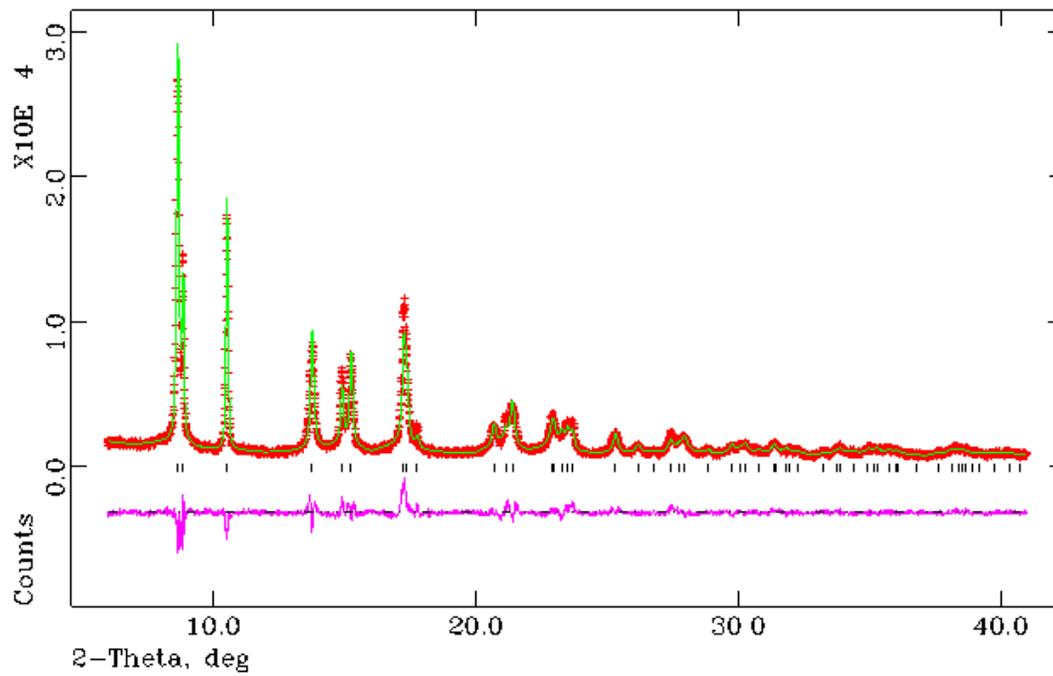


Abbildung A5: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an YbC₂ bei 298 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: YbC₂ (tetragonal).

Tabelle A5: Parameter der Rietveldanpassung für YbC_2 bei 298K.

Zusammensetzung:	YbC_2
Molgewicht:	197,05 g/mol
Gitterparameter:	a = 364,00(1) pm c = 611,60(4) pm
Raumgruppe:	I4/mmm
Formeleinheiten Z:	2
Röntgenographische Dichte; F(000):	6,502 g/cm ³ ; 164
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 47,211$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$6,0^\circ \leq 2\Theta \leq 41,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	298 K
Anzahl der Braggreflexe:	56
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[3, 16]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	3,9(3)
LY:	88,6(8)
asym:	0,96(3)
L12; L13; L23:	-0,0761; 0,0255; 0,0960 (fix)
L33; stec:	0,0001; -9,9 (fix)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	36
Nullpunkt:	0,023(1)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	44
R_p ; wR_p :	0,0800; 0,0995
R_B ; χ^2 :	0,0814; 16,76

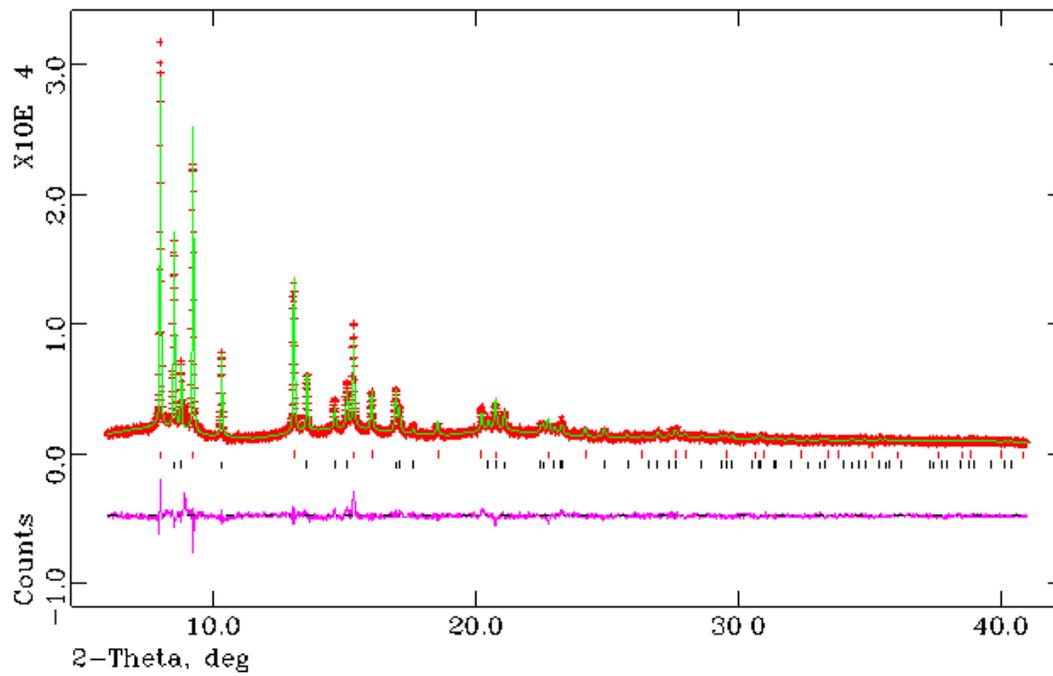


Abbildung A6: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an YbC_2 bei 1023 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: YbC_2 (kubisch) obere Reihe, YbC_2 (tetragonal) untere Reihe.

Tabelle A6: Parameter der Rietveldanpassung für YbC_2 bei 1023K.

Zusammensetzung:	YbC_2
Molgewicht:	197,05 g/mol
Gitterparameter:	$a = 585,58(2)$ pm
Raumgruppe:	$Fm\bar{3}m$
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	$6,519 \text{ g/cm}^3$; 328
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 47,211$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$6,0^\circ \leq 2\Theta \leq 41,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	1023 K
Anzahl der Braggreflexe:	33
Strukturlösung:	Literaturdaten [3, 16]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [55, 56]
GW:	2,0 (fix)
LY:	42,9(3)
asym:	0,0792 (fix)
Weitere Phasen (Gewichtsanteile)	YbC_2 (I4/mmm) (32%)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	20
Nullpunkt:	0,008(3)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	35
R_p ; wR_p :	0,0685; 0,0881
R_B ; χ^2 :	0,0855; 13,49

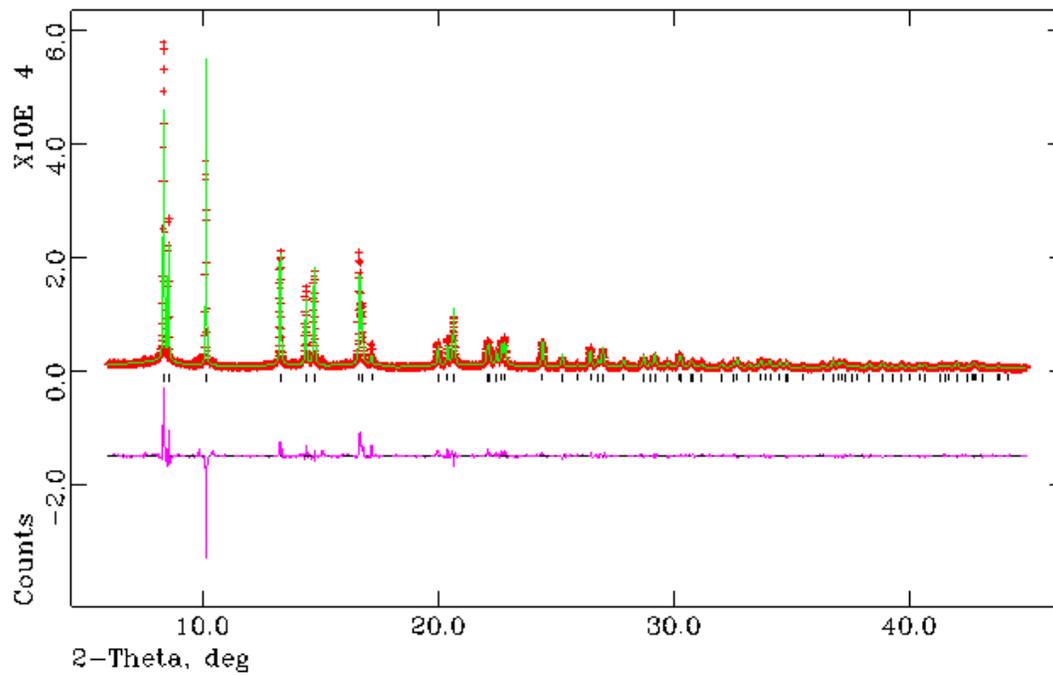


Abbildung A7: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an SmC_2 bei 303 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: SmC_2 (tetragonal).

Tabelle A7: Parameter der Rietveldanpassung für SmC₂ bei 303K.

Zusammensetzung:	SmC ₂
Molgewicht:	174,38 g/mol
Gitterparameter:	a = 376,86(8) pm c = 632,03(1) pm
Raumgruppe:	I4/mmm
Formeleinheiten Z:	2
Röntgenographische Dichte; F(000):	7,342 g/cm ³ ; 148
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 47,211$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$6,0^\circ \leq 2\Theta \leq 45,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	303 K
Anzahl der Braggreflexe:	75
Strukturlösung:	Literaturdaten [3, 42]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings [55, 56]
GW:	2,0(1)
LY:	33,8(3)
L12; L13; L23:	0,0377; 0,0172; 0,0109 (fix)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	36
Nullpunkt:	0,008(2)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	43
R _p ; wR _p :	0,1102; 0,1437
R _B ; χ^2 :	0,0795; 32,05

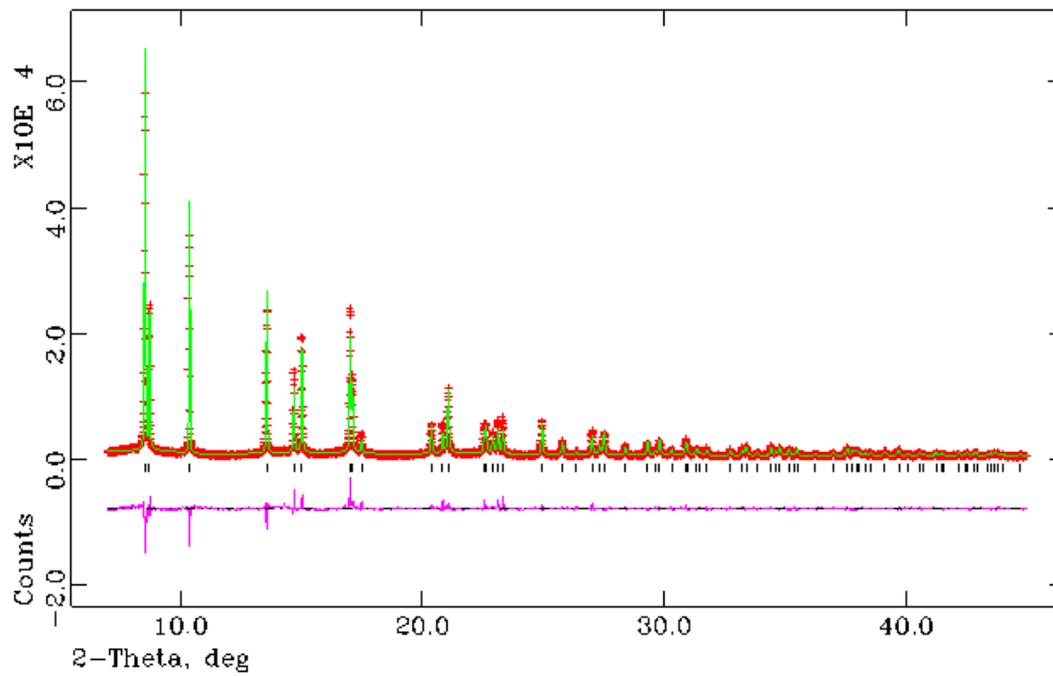


Abbildung A8: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an TbC₂ bei 323 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: TbC₂ (tetragonal).

Tabelle A8: Parameter der Rietveldanpassung für TbC_2 bei 323K.

Zusammensetzung:	TbC ₂
Molgewicht:	182,94 g/mol
Gitterparameter:	a = 369,02(1) pm c = 620,87(1) pm
Raumgruppe:	I4/mmm
Formeleinheiten Z:	2
Röntgenographische Dichte; F(000):	7,186 g/cm ³ ; 154
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 47,211$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$7,0^\circ \leq 2\theta \leq 45,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2θ
Messtemperatur:	323 K
Anzahl der Braggreflexe:	74
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[3, 43]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	2,26(4)
LY:	27,1(2)
asym; L12; L13; L23:	-0,4178; -0,0327; -0,0024; -0,0003 (fix)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	20
Nullpunkt:	-0,014(2)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	28
R _p ; wR _p :	0,0968; 0,1182
R _B ; χ^2 :	0,0719; 20,00

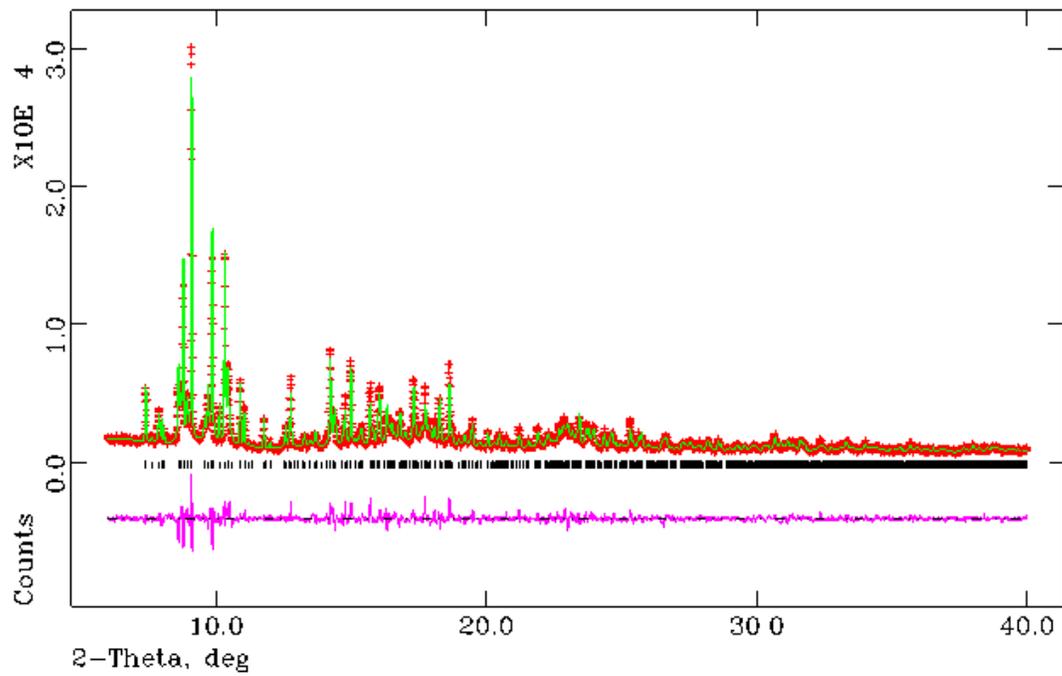


Abbildung A9: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an Tm_4C_7 bei 298 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindung sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: Tm_4C_7 (monoklin).

Tabelle A9: Parameter der Rietveldanpassung für Tm_4C_7 bei 298K.

Zusammensetzung:	Tm_4C_7
Molgewicht:	759,79 g/mol
Gitterparameter:	a = 365,74(1) pm b = 1355,76(4) pm c = 640,21(1) pm $\beta = 103,708(3)^\circ$
Raumgruppe:	P2 ₁ /c
Formeleinheiten Z:	2
Röntgenographische Dichte; F(000):	8,182 g/cm ³ ; 636
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 47,211$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$6,0^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2θ
Messtemperatur:	298 K
Anzahl der Braggreflexe:	982
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[46]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	2,94(7)
LY:	15,9(6)
asym; L11; L33:	0,3290; 0,0098; 0,0437 (fix)
L12; L13; L23:	-0,0153; 0,1051; -0,0091 (fix)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	36
Nullpunkt:	0,005(1)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	58
R_p ; wR_p :	0,0836; 0,1053
R_B ; χ^2 :	0,0848; 19,20

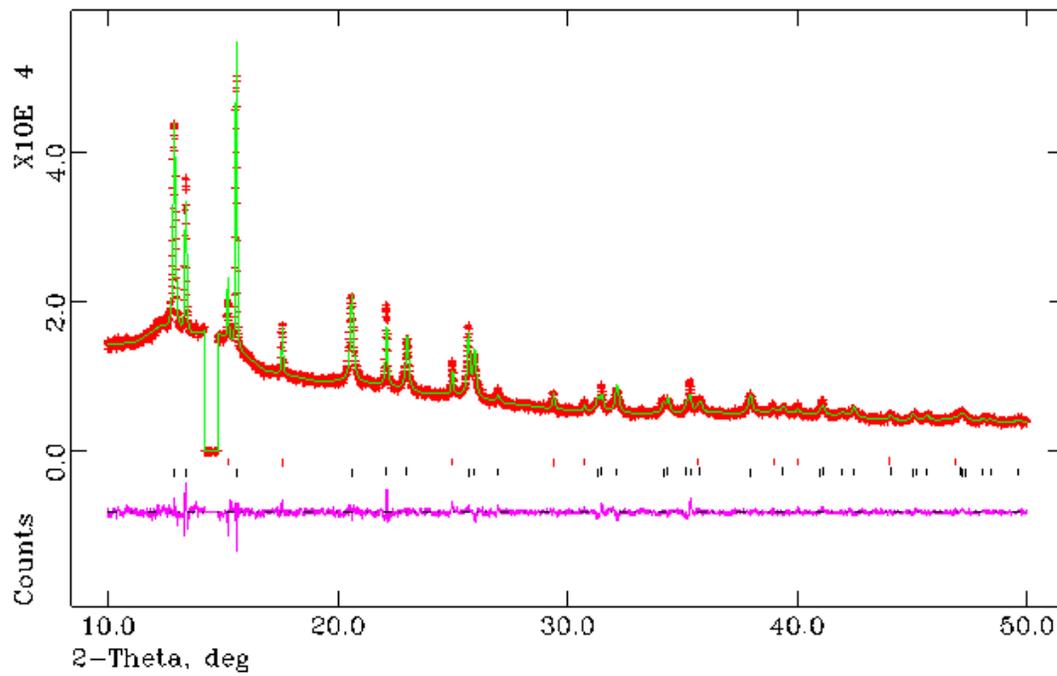


Abbildung A10: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $\text{Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{C}_2$ bei 298 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: EuO obere Reihe, $\text{Sr}_{0.91}\text{Eu}_{0.09}\text{C}_2$ (tetragonal) untere Reihe.

Tabelle A10: Parameter der Rietveldanpassung für $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ bei 298K.

Zusammensetzung:	$Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$
Molgewicht:	117,42 g/mol
Gitterparameter:	a = 411,03(1) pm c = 676,24(2) pm
Raumgruppe:	I4/mmm
Formeleinheiten Z:	2
Röntgenographische Dichte; F(000):	3,414 g/cm ³ ; 105
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 78,960$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$10,0^\circ \leq 2\Theta \leq 14,2^\circ$, $14,8^\circ \leq 2\Theta \leq 50,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	298 K
Anzahl der Braggreflexe:	33
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	6,3(2)
LY:	46,0(7)
stec:	7,8(7)
L12; L13; L23:	-0,0697; 0,0410; 0,1134 (fix)
Weitere Phasen (Gewichtsanteile)	EuO (8%)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	36
Nullpunkt:	-0,023(5)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	50
R_p ; wR_p :	0,0297; 0,0395
R_B ; χ^2 :	0,0512; 12,76

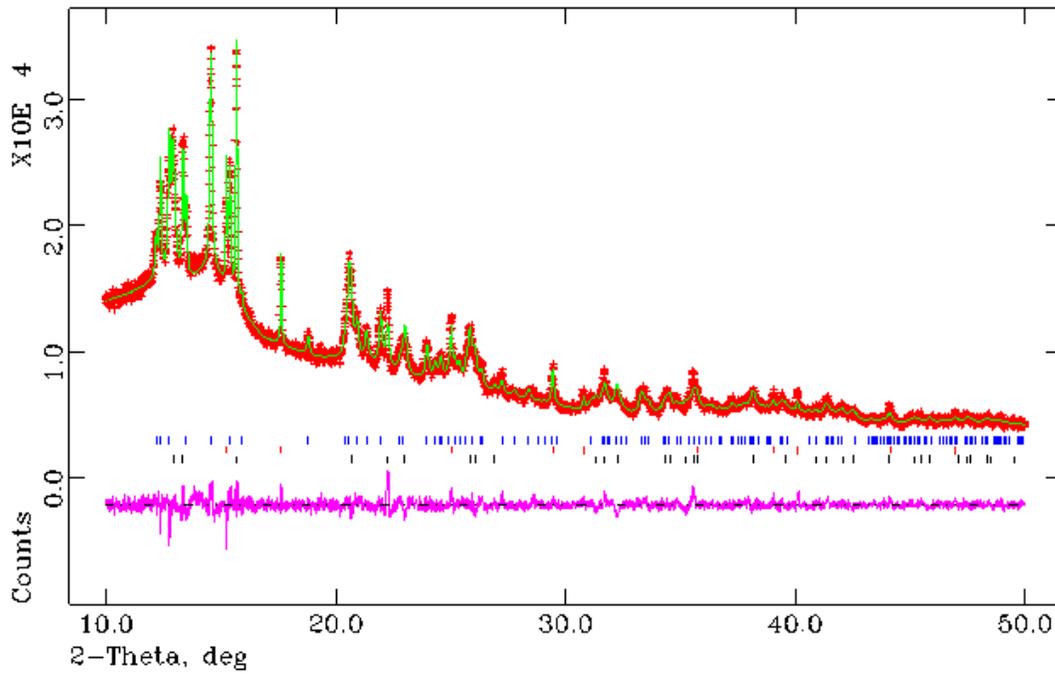


Abbildung A11: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ bei 57 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ (monoklin) obere Reihe, EuO mittlere Reihe, $Sr_{0,91}Eu_{0,09}C_2$ (tetragonal) untere Reihe.

Tabelle A11: Parameter der Rietveldanpassung für $\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$ bei 57K.

Zusammensetzung:	$\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$
Molgewicht:	117,42 g/mol
Gitterparameter:	a = 701,80(5) pm b = 445,08(3) pm c = 765,23(6) pm $\beta = 107,226(4)$
Raumgruppe:	C2/c
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	3,416 g/cm ³ ; 210
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 78,960$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$10,0^\circ \leq 2\theta \leq 50,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2θ
Messtemperatur:	57 K
Anzahl der Braggreflexe:	152
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	2,0 (fix)
LY:	68,8(8)
Weitere Phasen (Gewichtsanteile):	$\text{Sr}_{0,91}\text{Eu}_{0,09}\text{C}_2$ (14/mmm) (41%); EuO (8%)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	36
Nullpunkt:	0,029(9)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	51
R_p ; wR_p :	0,0294; 0,0389
R_B ; χ^2 :	0,0619; 13,22

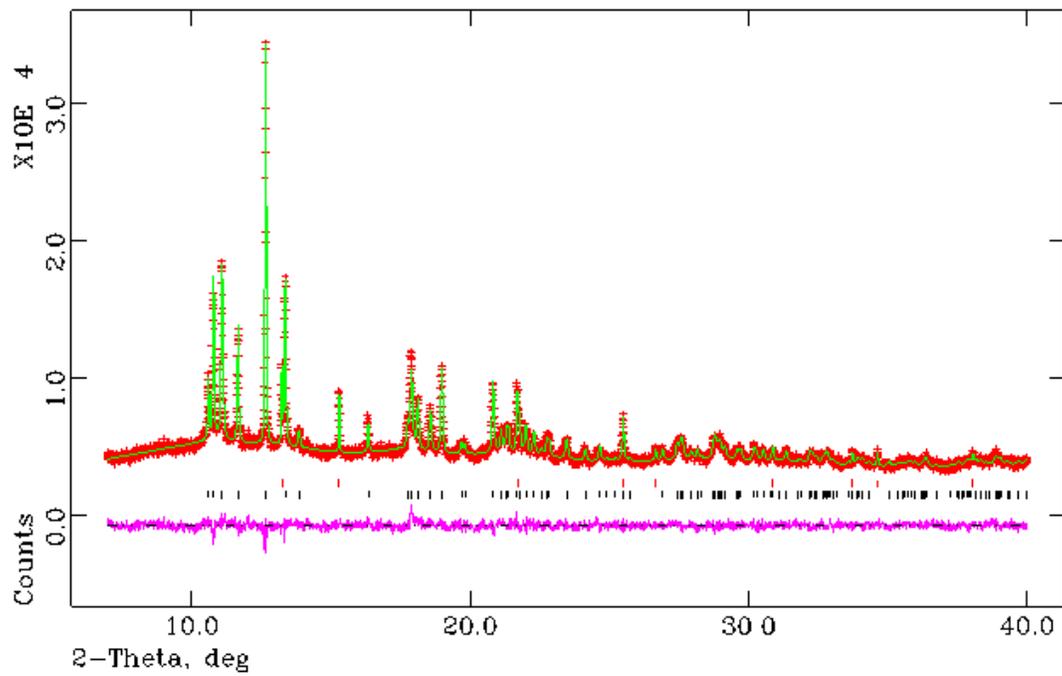


Abbildung A12: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ bei 298 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: EuO obere Reihe, $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ (monoklin) untere Reihe.

Tabelle A12: Parameter der Rietveldanpassung für $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ bei 298K.

Zusammensetzung:	$Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$
Molgewicht:	143,81 g/mol
Gitterparameter:	a = 705,55(2) pm b = 444,08(1) pm c = 763,13(3) pm $\beta = 107,157(2)^\circ$
Raumgruppe:	C2/c
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	4,181 g/cm ³ ; 250
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 68,540$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$7,0^\circ \leq 2\theta \leq 40,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2θ
Messtemperatur:	298 K
Anzahl der Braggreflexe:	118
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	1,7(1)
LY:	43,5(5)
asym:	0,2660 (fix)
Weitere Phasen (Gewichtsanteile):	EuO (5 %)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	20
Nullpunkt:	0,005(4)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	34
R_p ; wR_p :	0,0361; 0,0472
R_B ; χ^2 :	0,0723; 10,93

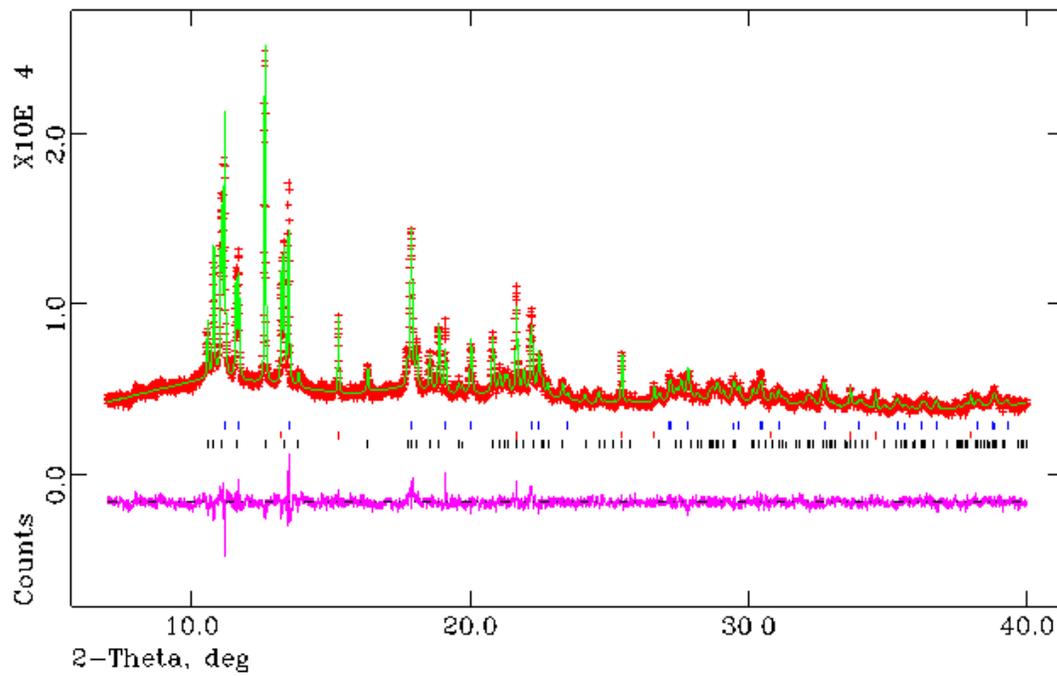


Abbildung A13: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $Sr_{0.5}Eu_{0.5}C_2$ bei 473 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: $Sr_{0.5}Eu_{0.5}C_2$ (tetragonal) obere Reihe, EuO mittlere Reihe, $Sr_{0.5}Eu_{0.5}C_2$ (monoklin) untere Reihe.

Tabelle A13: Parameter der Rietveldanpassung für $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ bei 473K.

Zusammensetzung:	$Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$
Molgewicht:	143,81 g/mol
Gitterparameter:	a = 412,83(1) pm c = 672,77(3) pm
Raumgruppe:	I4/mmm
Formeleinheiten Z:	2
Röntgenographische Dichte; F(000):	4,165 g/cm ³ ; 125
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 68,540$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$7,0^\circ \leq 2\Theta \leq 40,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	473 K
Anzahl der Braggreflexe:	27
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	2,1(1)
LY:	39,0(8)
Weitere Phasen (Gewichtsanteile):	$Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ (C2/c) (33%), EuO(5%)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	20
Nullpunkt:	0,003(4)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	40
R_p ; wR_p :	0,0342; 0,0439
R_B ; χ^2 :	0,0694; 13,22

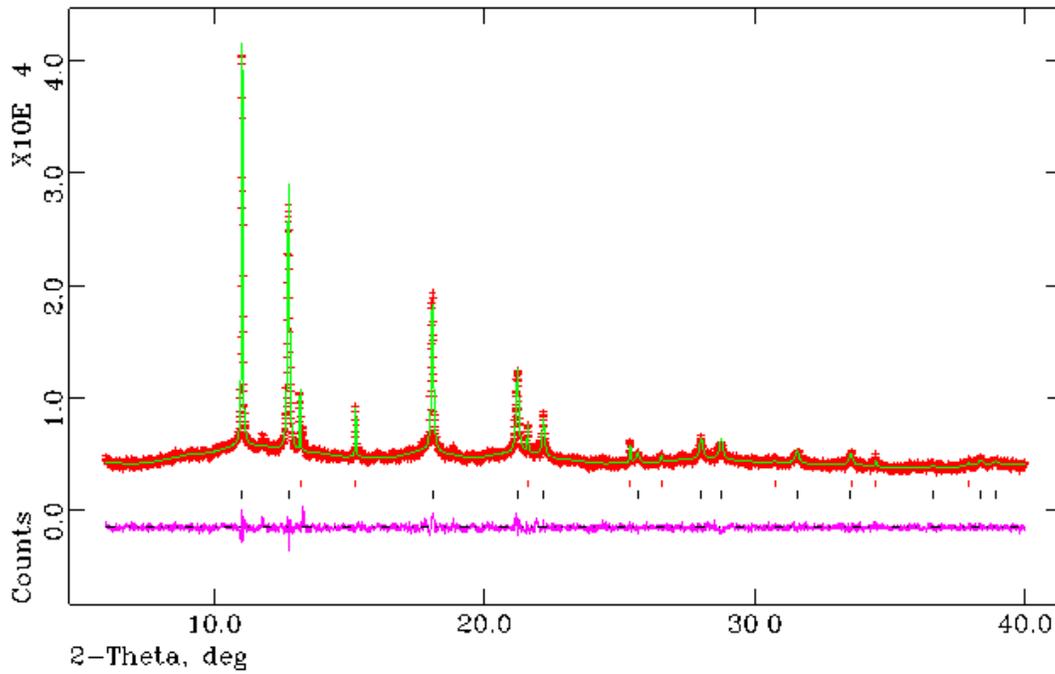


Abbildung A14: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ bei 673 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: EuO obere Reihe, $\text{Sr}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ (kubisch) untere Reihe.

Tabelle A14: Parameter der Rietveldanpassung für $Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$ bei 673K.

Zusammensetzung:	$Sr_{0,5}Eu_{0,5}C_2$
Molgewicht:	143,81 g/mol
Gitterparameter:	$a = 617,16(2)$ pm
Raumgruppe:	Fm $\bar{3}$ m
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	4,064 g/cm ³ ; 250
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 68,540$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$7,0^\circ \leq 2\Theta \leq 40,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	673 K
Anzahl der Braggreflexe:	15
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	2,0 (fix)
LY:	59,2(4)
stec	-10,6(9)
L12; L13; L23:	-0,0169; -0,0013; -0,0006 (fix)
Weitere Phasen (Gewichtsanteile):	EuO (5%)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	36
Nullpunkt:	0,006(4)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	47
R_p ; wR_p :	0,0335; 0,0427
R_B ; χ^2 :	0,0344; 9,00

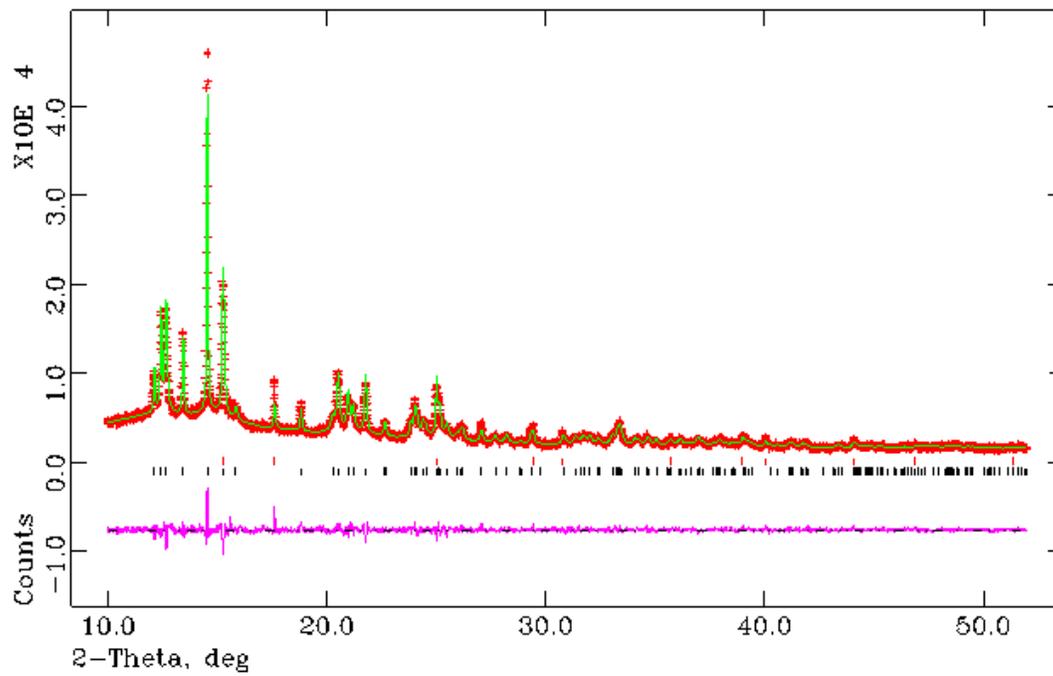


Abbildung A15: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $\text{Sr}_{0.83}\text{Eu}_{0.17}\text{C}_2$ bei 298 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: EuO obere Reihe, $\text{Sr}_{0.83}\text{Eu}_{0.17}\text{C}_2$ (monoklin) untere Reihe.

Tabelle A15: Parameter der Rietveldanpassung für $\text{Sr}_{0,83}\text{Eu}_{0,17}\text{C}_2$ bei 298K.

Zusammensetzung:	$\text{Sr}_{0,83}\text{Eu}_{0,17}\text{C}_2$
Molgewicht:	122,74 g/mol
Gitterparameter:	a = 708,26(2) pm b = 448,61(2) c = 765,45(3) pm $\beta = 107,757(2)$
Raumgruppe:	C2/c
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	3,515 g/cm ³ ; 217
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 78,960$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$10,0^\circ \leq 2\Theta \leq 52,0^\circ$
Schrittweite:	$0,004^\circ$ in 2Θ
Messtemperatur:	298 K
Anzahl der Braggreflexe:	168
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	4,7 (fix)
LY:	55,5(3)
L12; L13; L23:	0,1159; -0,0556; -0,0072 (fix)
L22:	-0,0384 (fix)
Weitere Phasen (Gewichtsanteile):	EuO (5%)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl Parameter:	36
Nullpunkt:	-0,017(6)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	52
R_p ; wR_p :	0,0469; 0,0600
R_B ; χ^2 :	0,0540; 12,30

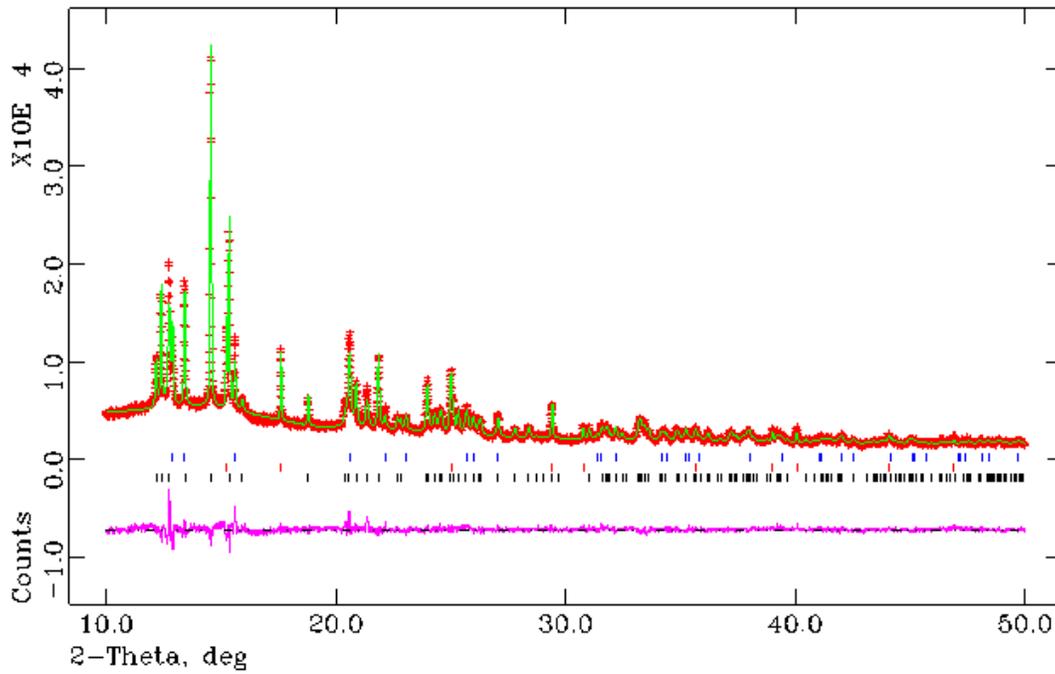


Abbildung A16: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm sowie das Differenzdiagramm der Beugungsuntersuchung mit Synchrotronstrahlung an $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{C}_2$ bei 298 K. Die Reflexlagen der in der Probe enthaltenen Verbindungen sind als Liniendiagramm kenntlich gemacht: $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{C}_2$ (tetragonal) obere Reihe, EuO mittlere Reihe, $\text{Sr}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{C}_2$ (monoklin) untere Reihe.

Tabelle A16: Parameter der Rietveldanpassung für $Sr_{0,75}Eu_{0,25}C_2$ bei 298K.

Zusammensetzung:	$Sr_{0,75}Eu_{0,25}C_2$
Molgewicht:	127,72 g/mol
Gitterparameter:	a = 706,17(2) pm b = 445,11(1) pm c = 764,42(3) pm $\beta = 107,242(2)$
Raumgruppe:	C2/c
Formeleinheiten Z:	4
Röntgenographische Dichte; F(000):	3,697 g/cm ³ ; 217
Messinstrument:	Pulverdiffraktometer an der Beamline B2 des Hasylab (Hamburg), direkter Strahl, ortsempfindlicher Image-Plate-Detektor (OBI) $\lambda = 78,960$ pm, Markrohr ($\varnothing = 0,3$ mm)
Verfeinerter Bereich:	$10,0^\circ \leq 2\Theta \leq 50,0^\circ$
Schrittweite:	0,004° in 2 Θ
Messtemperatur:	298 K
Anzahl der Braggreflexe:	153
Strukturlösung:	Literaturdaten ^[47]
Strukturverfeinerung:	Rietveld (GSAS)
Profilfunktion:	Modifizierte Pseudo-Voigt-Funktion nach Thompson, Cox und Hastings ^[55, 56]
GW:	3,2(1)
LY:	42,3(4)
L12; L13; L23:	-0,0593; 0,0096; -0,0622 (fix)
L22:	0,1585 (fix)
Weitere Phasen (Gewichtsanteile):	$Sr_{0,75}Eu_{0,25}C_2$ (14/mmm) (14%), EuO (6%)
Untergrund:	Lineare Interpolationsfunktion
Anzahl der Parameter:	10
Nullpunkt:	-0,0128(4)
Gesamtzahl der verfeinerten Parameter:	33
R_p ; wR_p :	0,0479; 0,0620
R_B ; χ^2 :	0,0763; 13,36

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz für die Aufnahme in seine Gruppe, die gute wissenschaftliche Betreuung, sowie das mir geschenkte Vertrauen auf dem Weg zur Promotion.

Herrn Prof. Dr. Gerd Meyer danke ich für die Übernahme des Korreferats und die Möglichkeit die Gerätschaften seiner Arbeitsgruppe zu nutzen.

Herrn Prof. Dr. Ladislav Bohatý danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Volker von der Gönna danke ich für die Schriftführung.

Ganz großer Dank gilt Oliver Heyer (II. Physikalisches Institut, Uni Köln), der mit seinen Messungen einen entscheidenden Teil zu dieser Arbeit beigetragen hat und der mir das ein oder andere physikalische Detail in eine für Chemiker verständliche Sprache übersetzt hat.

Weiterhin möchte ich Prof. Dr. Mohsen Abd Elmeguid und Mahmoud Abdelrazek Ahmida (II. Physikalisches Institut, Uni Köln) für die Durchführung der Mößbauer-Messungen und das große Interesse an EuC_2 danken.

Weiterer Dank gilt Gunther Heymann und PD Dr. Hubert Huppertz (Ludwig-Maximilians-Universität München) für die Möglichkeit Hochdruckversuche vor Ort durchführen zu können und vor allem Gunther für die gute Betreuung während der Zeit in München.

Außerdem möchte ich Dr. Walter Schnelle, Ralf Koban und PD Dr. Ulrich Schwarz (Max Planck Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden) für die schöne Zeit in Dresden, die gute wissenschaftliche Betreuung und natürlich die schönen Messungen danken.

Herrn PD Dr Klaus Müller-Buschbaum, Frau PD Dr. Angela Möller und Peter Gliesen danke ich für die Durchführung zahlreicher Messungen.

Meinen Kollegen und Ex-Kollegen danke ich für schöne Momente und viel Unterstützung. Besonders Leo und Andrea möchte ich für Ihre Freundschaft danken (dem ein oder anderen Bier und den daraus entstehenden Lebensweisheiten sei hier besonders gedacht).

Meinem „Labor-Mitbewohner“ Heinrich danke ich für die vielen witzigen Highlights und natürlich die Vermessung der Ruhr-Tiefen.

Alle meinen ehemaligen F-Praktikanten danke ich für die gute Zusammenarbeit, den Verbesserungsvorschlägen und den vielen sauber dargestellten Substanzen.

Oliver Kerp und Timo Taetz möchte ich ganz herzlich für die Unterstützung bei der Praktikumsbetreuung während der „Zusammenschreibzeit“ danken.

Zusätzlich danke ich Dominik und Yassin für unsere zahlreichen Gespräche während Mittagspausen bei Oruc oder beim Kaffeetrinken. Die vielen Probleme die hierbei besprochen und gelöst wurden. Aber vor allem auch für die witzigen gemeinsamen Abende, an denen auch Muhammed, Rafal, Jan, Oli, André und viele mehr dabei waren.

Ann-Kathrin möchte ich von ganzem Herzen für Ihre Geduld während des Zusammenschreibens, die vielen aufmunternden und motivierenden Worte danken. Selbstverständlich auch für die enorme Hilfe in der Glove-Box beim Raspeln von Europiummetall.

Der größte Dank gilt meiner Familie: Für ihre vollste Unterstützung während der gesamten Zeit...Ohne sie wäre das Chemie-Studium nicht möglich gewesen!

Danke!!

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbstständig angefertigt habe, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen - , die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von den angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde.

Die Bestimmungen der geltenden Promotionsordnung sind mir bekannt.

Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.

Köln, 26.03.07



Zur Wahrung der Priorität wurden Teile dieser Arbeit bereits publiziert:

D. Wandner, U. Ruschewitz, M. Abd Elmeguid, M. Abdelrazek Ahmida, O. Heyer,
Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, 632, 2099.

Lebenslauf

Name: Derk Wandner
Geburtsdatum: 28.08.1975
Geburtsort: Wetzlar
Nationalität: Deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1981 – 1986 Ludwig-Erk-Schule in Wetzlar (Grundschule)
1986 – 1992 Freiherr-vom-Stein-Schule in Wetzlar (Gesamtschule)
1992 – 1995 Goethe Gymnasium in Wetzlar

Wehrdienst:

06/1995 – 04/1996 1. / Nachschubbataillon 51 in Schwalmstadt

Hochschulstudium:

10/1996 – 09/1999 Chemiestudium an der Justus Liebig Universität Gießen
08/1999 Diplom-Vorprüfung Fachrichtung Chemie
10/1999 – 03/2000 Universität Leipzig
04/2000 – 06/2007 Universität zu Köln
08/2003 – 02/2004 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie an der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
02/2004 Diplom-Hauptprüfung Fachrichtung Chemie
02/2004 – 06/2007 Promotion am Institut für Anorganische Chemie an der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
03/2007 Abgabe der Dissertation

Köln, 26.03.07

