

**Gemischtkationische Dicarbide der Lanthanoide,  
Alkali- und Erdalkalimetalle**  
Kristallstrukturen und Phasenumwandlungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Stefanie Busch

aus

Winterberg

Köln, November 2014



Berichterstatter: Prof. Dr. U. Ruschewitz  
Prof. Dr. L. Bohatý

Tag der mündlichen Prüfung: 27.01.2015

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Arbeit wurden von Juli 2011 bis November 2014 am Department für Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

## Kurzzusammenfassung

In Anlehnung an die Synthese bereits bekannter Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  konnten zwei neue Mischkristallreihen  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte ferner die Reproduktion und vollständige Charakterisierung der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ , die bereits von *Link* dargestellt wurde. Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktometrie an ausgewählten Beispielen der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  und den bekannten Mischkristallreihen  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  trug dazu bei, das strukturelle Verhalten der genannten Verbindungen im Detail zu charakterisieren. Die Auswertung erfolgte dabei mit Hilfe der Rietveldmethode. Alle Verbindungen kristallisieren in den für  $\text{CaC}_2$  bekannten Strukturtypen  $\text{CaC}_2$ -I ( $I4/mmm$ ),  $\text{CaC}_2$ -II (Th $\text{C}_2$ -Typ,  $C2/c$ ),  $\text{CaC}_2$ -III ( $C2/m$ ) und  $\text{CaC}_2$ -IV ( $Fm\bar{3}m$ ). Die Bildung lückenloser Mischkristallreihen und die Ausbildung von Mischungslücken wird dabei stets gegenüber der Bildung neuer ternärer Verbindungen bevorzugt.

Die Ergebnisse wurden mit der Literatur verglichen, Gemeinsamkeiten und Unterschiede herausgearbeitet und anschließend in Beziehung zueinander gesetzt. Das Auftreten der verschiedenen Strukturtypen, das Ausbilden einer vollständigen Mischkristallreihe wie auch das Auftreten einer Mischungslücke werden vom Stoffmengenanteil  $x$ , der Temperatur, der Ionenradiendifferenz, der Art des Kations sowie von den Volumen- aber auch einzelnen Gitterparameterdifferenzen bestimmt. Die Mischkristallreihen wurden in Bezug auf das Vegardsche Gesetz hin untersucht und beeinflussende Faktoren für das Abweichen von der Vegard-Geraden gesucht. Dabei konnten Mischungslücken wie auch Valenzwechsel als Gründe für ein Abweichen festgestellt werden. Das Bestreben, Gitterspannung abzubauen, kann auf drei Wegen erreicht werden: Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur, Valenzwechsel des Lanthanoidkations oder das Ausbilden einer Mischungslücke. Die Valenz von Ytterbium und Europium konnte mittels XANES-Spektroskopie untersucht werden. Während Ytterbium ausgeprägte Valenzänderungen zeigt, besitzt das Europiumkation in allen untersuchten Verbindungen eine konstante Valenz von 2,0.

An der von *Liebig* dargestellten und charakterisierten Verbindung  $\text{CsNaC}_2$  wurden abschließend temperaturabhängige Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt, die das von ihm entwickelte Modell zur Beschreibung der thermischen Bewegung der  $\text{C}_2$ -Hantel bestätigen konnten.



## Abstract

The work within presents the synthesis and characterization of two new solid solutions:  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  and  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ . The synthesis is based upon previously known solid solutions  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  such as  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  prepared by *Link*. This solid solution was reproduced and fully characterized in this study. To investigate the structural characteristics of the solid solutions  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  as well as the already known series  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  and  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  in more detail, selected compounds were investigated by temperature-dependent synchrotron powder diffraction, with structural characterization carried out using Rietveld refinements. All compounds crystallize in the known structure types of  $\text{CaC}_2$ :  $\text{CaC}_2$ -I ( $I4/mmm$ ),  $\text{CaC}_2$ -II (ThC<sub>2</sub> type,  $C2/c$ ),  $\text{CaC}_2$ -III ( $C2/m$ ) and  $\text{CaC}_2$ -IV ( $Fm\bar{3}m$ ).

The results suggest that the formation of a complete solid solution or the formation of a miscibility gap is preferred to the formation of new ternary compounds. The results were summarized and compared with literature, whilst similarities and differences were worked out and then placed in relation to each other. The occurrence of various structure types, which form a complete solid solution series as well as the occurrence of a miscibility gap are dependent on the mole fraction  $x$ , the temperature, the difference of the ionic radii, the type of cations and the difference of the lattice parameters. The investigated solid solutions were tested if Vegards law was obeyed, and the factors that result in deviations were determined. It was found that miscibility gaps as well as valence changes are the main reasons for deviations from Vegards law. Three different ways to decrease the lattice strain in the solid solutions were observed: decrease of the phase transition temperatures, valence changes of lanthanide cations and formation of a miscibility gap. The valence of ytterbium and europium were elucidated by XANES spectroscopy. While ytterbium reveals significant valence changes, europium is in the divalent valence state in all investigated compounds.

Additionally temperature-dependent neutron diffraction was performed on the compound  $\text{CsNaC}_2$  prepared by *Liebig*. His model to describe the thermal motion of the  $\text{C}_2$  dumbbells was confirmed by the data.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1	Erdalkalimetallcarbide . . . . .	5
1.1.1	Erdalkalimetallacetylide . . . . .	5
1.2	Seltenerdcarbide . . . . .	12
1.2.1	Seltenerddicarbide . . . . .	12
1.2.2	Valenzeffekte in Eu- und Yb-Verbindungen . . . . .	15
1.3	$\text{LnC}_2$ und $\text{EAC}_2$ - ein physikalischer Vergleich . . . . .	17
1.3.1	Gitterspannung in binären Dicarbiden $\text{EAC}_2$ und $\text{LnC}_2$ . . . . .	18
1.4	Mischkristallbildung . . . . .	21
1.4.1	Allgemeine Voraussetzungen . . . . .	21
1.4.2	Gitterspannung . . . . .	22
1.5	Alkalimetallacetylide . . . . .	24
1.5.1	Gemischtkationische Alkalimetallacetylide . . . . .	24
1.6	Zielsetzung dieser Arbeit . . . . .	26
<b>2</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>29</b>
2.1	Ergebnisüberblick Mischkristallreihen . . . . .	29
2.1.1	Verhalten nach Vegard . . . . .	33
2.1.2	Valenzwechsel . . . . .	34
2.1.3	Kationeneinfluss . . . . .	36
2.1.4	Auftretende Strukturtypen . . . . .	38
2.1.5	Abbau von Gitterspannung . . . . .	42
2.1.6	Art der Phasenübergänge . . . . .	44
2.2	Ergebnisdetails Mischkristallreihen . . . . .	45
2.2.1	Analysemethoden . . . . .	45
2.2.2	$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	47
2.2.3	$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	76
2.2.4	$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	88
2.2.5	$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	103
2.2.6	$\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	114
2.2.7	$\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	124
2.3	Gemischtkationische Alkalimetallacetylide . . . . .	126
2.3.1	Strukturverfeinerungen - Neutronenbeugung . . . . .	126

2.3.2	Cäsiumnatriumacetylid-I . . . . .	127
2.3.3	Cäsiumnatriumacetylid-II . . . . .	135
<b>3</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>149</b>
4.1	Synthesen . . . . .	149
4.1.1	Allgemeine Synthesevorschrift für $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ .	150
4.1.2	$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	152
4.1.3	$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	153
4.1.4	$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	154
4.1.5	$\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	155
4.1.6	$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	156
4.1.7	$\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	157
4.1.8	Allgemeine Synthesevorschrift für Alkalimetallacetylide, $\text{A}_2\text{C}_2$ . .	158
4.1.9	Alkalimetallhydrogenacetylide, $\text{AHC}_2$ . . . . .	159
4.1.10	Alkalimetallacetylide, $\text{A}_2\text{C}_2$ . . . . .	160
4.1.11	Gemischtkationische Alkalimetallacetylide, $\text{AA}'\text{C}_2$ . . . . .	160
4.2	Charakterisierung . . . . .	161
4.2.1	Röntgenbeugung . . . . .	161
4.2.2	Neutronenbeugung . . . . .	166
4.2.3	Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	167
4.2.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie . . . . .	168
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>171</b>
	<b>Anhang</b>	<b>179</b>
5.1	$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	179
5.2	$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	227
5.3	$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	247
5.4	$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	258
5.5	$\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	265
5.6	$\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$ . . . . .	284
5.7	$\text{CsNaC}_2$ . . . . .	288

# Abkürzungsverzeichnis

A	Alkalimetalle
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, DE
DELTA	Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage, Dortmund, DE
EA	Erdalkalimetalle
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, FR
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure
HT	Hochtemperatur
ICF	Interconfiguration Fluctuation
kub.	kubisch
Ln	Lanthanoide
M	Metalle
ML	Mischungslücke
mon.	monoklin
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
RG	Raumgruppe
SNS	Spallation Neutron Source, Oak Ridge, USA
tet.	tetragonal
TT	Tieftemperatur
VM	Vollständige Mischbarkeit
Wyck.	Wyckoff-Lage
XAF	X-ray Absorption Fine Structure
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure



---

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Die Dicarbide von Europium und Ytterbium liegen mit ihren Eigenschaften zwischen den dreiwertigen Lanthanoiddicarbiden  $\text{Ln(III)C}_2$  und den zweiwertigen Erdalkalimetallacetylenen  $\text{EA(II)C}_2$ . Obwohl strukturelle Ähnlichkeiten in Form von  $\text{C}_2$ -Hanteln und z.T. isotypen Modifikationen bestehen, unterscheiden sich die beobachteten physikalischen Eigenschaften: Lanthanoiddicarbide sind metallische Leiter, während die Erdalkalimetallacetylide Isolatoren sind. Unter Standardbedingungen ist  $\text{EuC}_2$  ein Halbleiter mit einer Valenz von 2,0,<sup>[1,2]</sup>  $\text{YbC}_2$  besitzt Leitereigenschaften und zeigt eine mittlere Valenz von 2,81.<sup>[3]</sup> An einigen Beispielen konnte bereits gezeigt werden, dass durch die Darstellung von Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  bzw.  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  sowohl eine Manipulation von Valenzzuständen als auch von Phasenübergängen und Phasenübergangstemperaturen ermöglicht wurde.<sup>[4-6]</sup>  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  ist, aufgrund ähnlicher Ionenradien der eingesetzten Metalle, ein Beispiel für ein spannungsfreies System. Die Volumina dieser Mischkristallreihe zeigen ein ideales Vegard-Verhalten.<sup>[6]</sup> Eine enge Beziehung zwischen Kristallstruktur und Valenz des Ytterbiumkations besteht in  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ .<sup>[5]</sup> Darüber hinaus tritt in diesem System ein mit einer Phasenumwandlung verbundener temperaturabhängiger Valenzwechsel auf.

Bereits im 19. Jahrhundert konnten erstmals Acetylide synthetisiert werden. Bei dem Versuch, metallisches Kalium durch Reduktion von Kaliumtartrat mit Kohlenstoff bei hohen Temperaturen darzustellen, entdeckte *Davy* 1836 durch die Umsetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser ein bis dahin nicht bekanntes Gas, das Acetylen.

*"Auf Wasser geworfen zersetzte es diese Substanz mit grosser Leichtigkeit; unter reichlicher Entwicklung eines Gases, das sich bisweilen in der Oberfläche entzündete, wie man es gewöhnlich bei Kalium unter gleichen Umständen beobachtet, schied sich eine kohlige Materie ab. [...] Hr. Davy hält das reine Carbür für eine binäre Verbindung von einer Proportion Kohle und einer Proportion Kalium (?). [...] Man erhält dieses Gas bei Einwirkung des Kohlenstoffkaliums auf Wasser. [...] Nach der Analyse der Verf. scheint es zusammengesetzt zu seyn aus einem Volumen Wasserstoff und einem Volumen Kohlenstoffdampf, zu einem einzigen verdichtet."*<sup>[7]</sup>

Von den ersten eher zufälligen Synthesen, der Acetylide von Kalium durch Davy<sup>[7]</sup> und Calcium durch Wöhler<sup>[8,9]</sup> im 19. Jahrhundert, der sich anschließenden Reduktionen von Calciumoxid bzw. Calciumcarbonat mit Kohlenstoff und Magnesium zur Darstellung von  $\text{CaC}_2$ <sup>[8,10–12]</sup>, bis zur industriellen Herstellung von Carbiden in elektrischen Öfen vergingen einige Jahrzehnte.<sup>[13,14]</sup> Bedingt durch die technische Bedeutung des aus  $\text{CaC}_2$  gewonnenen Ethins als Grundchemikalie für die chemische Industrie, in Form von Schweißgas sowie als Ausgangsmaterial zur Herstellung von künstlichen Diamant- und Graphitschichten sowie Kohlenstoffnanoröhrchen wurden eine Vielzahl an Syntheserouten zur Herstellung von Calciumcarbid entwickelt.<sup>[10,13–26]</sup>

Nach heutigem Verständnis sind Carbide Verbindungen aus einem Metall oder Halbmetall mit Kohlenstoff, bei denen Kohlenstoff den elektronegativeren Partner darstellt. Abhängig von der Elektronegativitätsdifferenz werden die Verbindungen üblicherweise in drei grobe Kategorien unterteilt: salzartige, metallische und kovalente Carbide.<sup>[10]</sup>

Salzartige Carbide wie z.B.  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ <sup>[27]</sup> oder  $\text{CaC}_2$ <sup>[18]</sup> weisen eine hohe Elektronegativitätsdifferenz von Metall und Kohlenstoff auf, zeigen dementsprechend ionische Eigenschaften und sind empfindlich gegenüber Hydrolyse. Demgegenüber bilden Elemente mit etwa der gleichen Elektronegativität wie Kohlenstoff kovalente Carbide, die sich durch Hydrolysestabilität<sup>[28]</sup> auszeichnen. Technisch bedeutsam sind hierbei insbesondere Siliciumcarbid  $\text{SiC}$  und Borcarbid  $\text{B}_{13}\text{C}_2$ , die aufgrund ihrer Härte, Schmelzpunkte und chemischen Beständigkeit vielfältige Anwendungsmöglichkeiten bieten.<sup>[28,29]</sup> Metallische Carbide wie z.B.  $\text{LaC}_2$ <sup>[30]</sup> weisen eine moderate Elektronegativitätsdifferenz auf und zeigen ihrem Namen entsprechend metallische Eigenschaften.<sup>[10]</sup>

Darüber hinaus werden aufgrund ihrer mitunter sehr unterschiedlichen Eigenschaften noch drei weitere Unterklassen diskutiert: Carbide, die 4f- und 5f-Elemente und eine  $\text{C}_2$ -Hantel aufweisen; Einlagerungscarbide der höheren Übergangsmetalle ( $r_{\text{Metall}} > 130$  pm), deren Struktur sich von einer dichtesten Kugelpackung der Metallatome ableitet, wobei Kohlenstoff die Oktaederlücken besetzt; und zuletzt metallische Carbide, deren Metallradius kleiner als 130 pm ist, die kompliziertere Strukturen aufweisen und sich nicht in die anderen Klassen einordnen lassen.<sup>[10,29]</sup>

Aufgrund der relativ großen Elektronegativitätsdifferenz in Bezug auf Kohlenstoff werden die Alkali- und Erdalkalimetallcarbide der Klasse der salzartigen Carbide zugeordnet. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die Elektronegativitäten der Alkali-, Erdalkalimetalle und Seltenen Erden.

**Tab. 1.1:** Elektronegativitätswerte von Kohlenstoff, der Alkali-, Erdalkalimetalle und Lanthanoide.<sup>[28,31]</sup> Die in dieser Arbeit eingesetzten Metalle sind optisch hervorgehoben.

<i>Li</i>	0,97	<i>Be</i>	1,47			<b><i>C</i></b>	<b>2,50</b>
<b><i>Na</i></b>	<b>1,01</b>	<b><i>Mg</i></b>	<b>1,23</b>				
<i>K</i>	0,91	<b><i>Ca</i></b>	<b>1,04</b>	<i>Sc</i>	1,20		
<i>Rb</i>	0,89	<b><i>Sr</i></b>	<b>0,99</b>	<i>Y</i>	1,11		
<b><i>Cs</i></b>	<b>0,86</b>	<b><i>Ba</i></b>	<b>0,97</b>	<i>La</i>	1,08		
<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<b><i>Eu</i></b>	<i>Gd</i>	
1,08	1,07	1,07	1,07	1,07	<b>1,10</b>	1,11	
<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<b><i>Yb</i></b>	<i>Lu</i>	
1,10	1,10	1,10	1,11	1,11	<b>1,06</b>	1,14	

Abhängig von der Konnektivität der in der Struktur vorhandenen Kohlenstoffanionen lassen sich die ionischen Carbide in drei Unterkategorien unterteilen<sup>[10]</sup>:

- Methanide mit einer  $C^{4-}$ -Einheit
- Acetylide mit einer  $C_2^{2-}$ -Einheit
- Allenide mit einer  $C_3^{4-}$ -Einheit

Die Klassifizierung der ionischen Carbide erfolgt analog zu ihren jeweiligen Hydrolyseprodukten. Unter den ionischen Carbiden treten die Acetylide, die als Salz des Ethins verstanden werden können, am häufigsten auf. Das Produkt der Hydrolyse dieser Verbindungen ist reines Ethin. Die C-C-Bindungslängen in ionischen Carbiden liegen zwischen 1,19 und 1,24 Å<sup>[28]</sup> und entsprechen somit der C-C-Dreifachbindung in Ethin mit 1,2033 Å<sup>[32,33]</sup>.

Die Carbide mit der Zusammensetzung  $MC_2$  und einem dreiwertigen Metall ( $M = Y, Ln, U$ ) zeigen infolge der Besetzung antibindender  $\Pi^*$ -Energieniveaus der  $C_2$ -Hanteln verlängerte C-C-Abstände und weisen einen metallischen Charakter auf.<sup>[29]</sup> Zudem zeigen fast alle Lanthanoiddicarbide ein komplexes Hydrolyseverhalten.  $EuC_2$  stellt dabei eine Ausnahme dar und wurde bei der Untersuchung des Hydrolyseverhaltens der Lanthanoiddicarbide bisher nicht erwähnt.<sup>[34,35,89]</sup> *Wandner et al.* konnten zeigen, dass das Europiumkation in  $EuC_2$  eine Valenz von 2,0 besitzt. Auf diesen Sachverhalt wird in Kapitel 1.2.1 ab Seite 13 näher eingegangen.

In dieser Arbeit werden die  $LnC_2$ -Verbindungen und Mischkristallverbindungen entsprechend als Dicarbide bezeichnet, die Alkalimetallcarbide des Typs  $A_2C_2$  und Erdalkalimetallcarbide des Typs  $EAC_2$  als Acetylide.



---

## 1.1 Erdalkalimetallcarbide

Die Erdalkalimetalle bilden vornehmlich Acetylide, daneben existieren zudem Methanide und Allenide.<sup>[10,18,27,36,37]</sup>

Unter den Erdalkalimetallcarbiden ist  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  der einzige Vertreter der Allenide. In der Struktur befinden sich lineare  $\text{C}_3^{4-}$ -Gruppen, die isoelektronisch zu  $\text{CO}_2$  sind und einen C-C-Abstand von  $1,332(2) \text{ \AA}$  aufweisen<sup>[27,38]</sup>, der etwas länger ist als im entsprechenden Kohlenwasserstoff Allen mit  $1,3082(1) \text{ \AA}$ <sup>[39]</sup>. Bis vor kurzem war  $\text{Be}_2\text{C}$  der einzige Vertreter der Erdalkalimetall-Methanide.  $\text{Be}_2\text{C}$  kristallisiert im *anti*- $\text{CaF}_2$  Strukturtyp ( $Fm\bar{3}m, Z=4$ ) und ist ein Halbleiter mit einer indirekten Bandlücke von ungefähr  $1,2 \text{ eV}$ .<sup>[40]</sup>  $\text{Mg}_2\text{C}$  wurde zunächst hypothetisch als ionische Verbindung mit halbleitenden Eigenschaften und einer, im Vergleich zu  $\text{Be}_2\text{C}$ , etwas kleineren indirekten Bandlücke (ca.  $1 \text{ eV}$ ) beschrieben. *Corkill et al.* nutzten *ab initio* Methoden, um elektrische wie strukturelle Eigenschaften für  $\text{Mg}_2\text{C}$  zu berechnen und sagten voraus, dass  $\text{Mg}_2\text{C}$  einen ionischen Charakter besitzt und wie  $\text{Be}_2\text{C}$  im *anti*- $\text{CaF}_2$  Strukturtyp kristallisiert wird.<sup>[41]</sup>

2013 gelangen *Kurakevych et al.* die Synthese von  $\text{Mg}_2\text{C}$  aus den Elementen in einer Hochdruckzelle bei  $15 \text{ GPa}$ .<sup>[42]</sup> Sie konnten bestätigen, dass  $\text{Mg}_2\text{C}$  tatsächlich im *anti*- $\text{CaF}_2$  Strukturtyp kristallisiert.  $\text{Mg}_2\text{C}$  ist eine bei Normaldruck stabile Verbindung und kann zu den Methaniden gezählt werden, da das Hydrolyseprodukt ausschließlich Methan ist. Die bei Normaldruck berechnete indirekte Bandlücke wird mit  $0,67 \text{ eV}$  angegeben. Damit ist Magnesium bisher das einzige Erdalkalimetall, welches Vertreter in allen drei Substanzklassen der ionischen Carbide besitzt.<sup>[42]</sup>

### 1.1.1 Erdalkalimetallacetylide

Die binären Erdalkalimetallacetylide sind schon seit über einem Jahrhundert bekannt und wurden weitestgehend durch *Ruschewitz et al.* strukturell analysiert und charakterisiert.<sup>[10,18,27,36,37]</sup> Erdalkalimetallacetylide sind in reiner Form farblose kristalline Verbindungen mit ionischem Charakter. Sie können formal als vollständig dissoziiert angenommen und somit als  $\text{EA}^{2+}\text{C}_2^{2-}$  beschrieben werden.

Für die Erdalkalimetallacetylide mit  $\text{EA} = \text{Mg} - \text{Ba}$  treten verschiedene z.T. polymorphe Modifikationen auf. Während die Acetylide der höheren Homologen,  $\text{BaC}_2$ <sup>[37]</sup> und  $\text{SrC}_2$ <sup>[36]</sup>, drei Modifikationen, eine monokline Tieftemperaturmodifikation, eine tetragonale Raumtemperaturmodifikation und eine kubische Hochtemperaturmodifikation aufweisen, muss für  $\text{CaC}_2$ <sup>[18]</sup> die Existenz

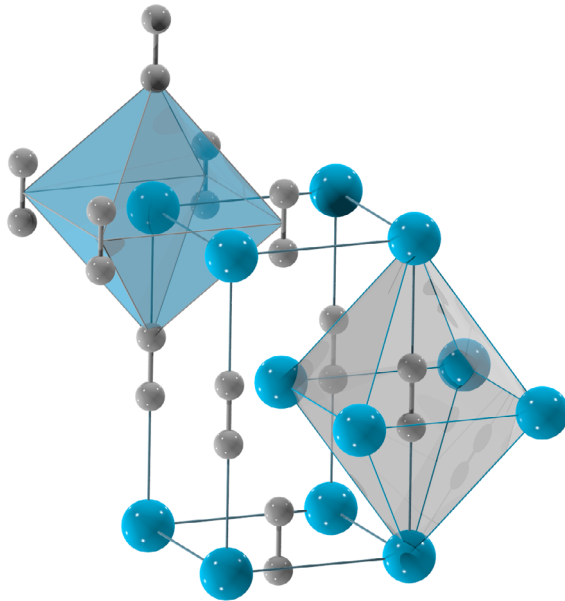
einer weiteren, als metastabil diskutierten, monoklinen Raumtemperaturmodifikation angenommen werden. Im Gegensatz dazu tritt  $\text{MgC}_2$ <sup>[27]</sup> nur in einer einzigen Modifikation auf, die zudem metastabil ist.<sup>[10]</sup>

Eine detaillierte Strukturbeschreibung wird hier beispielhaft an Calciumacetylid vorgenommen, welches als Prototyp für die übrigen Erdalkalimetallacetylide sowie die Lanthanoiddicarbide dient.

Erste strukturelle Untersuchungen von *Stackelberg* zeigten, dass  $\text{CaC}_2$  in einer tetragonalen Modifikation, die einer verzerrten NaCl-Struktur entspricht, kristallisiert.<sup>[43]</sup> Die erste Analyse der Kristallstruktur konnte später durch Einkristalldiffraktometrie und Neutronenbeugung bestätigt werden.<sup>[44,45]</sup> Durch die Analyse des Phasendiagramms von  $\text{CaC}_2$  wurde schon relativ früh klar, dass  $\text{CaC}_2$  in mehreren Modifikationen auftritt.<sup>[46–48]</sup> Die Kristallstrukturen von  $\text{CaC}_2$ -II und  $\text{CaC}_2$ -III wurden zuerst mittels Einkristalldiffraktometrie untersucht<sup>[49,50]</sup>, die Ergebnisse wurden nach einer sorgfältigen Überprüfung der Daten jedoch korrigiert.<sup>[18]</sup> Die vollständige strukturelle Charakterisierung von  $\text{CaC}_2$  erfolgte erst 2001 durch *Knapp et al.* mit Hilfe von Röntgen- und Synchrotronpulverbeugungsexperimenten.<sup>[18]</sup> Reines Calciumcarbid wurde durch Umsetzung von elementarem Calcium mit Graphit dargestellt. Die strukturelle Analyse der Substanz bestätigte die Existenz von vier Modifikationen, die teilweise koexistieren.

$\text{CaC}_2$  kristallisiert bei Raumtemperatur in drei polymorphen Strukturen,  $\text{CaC}_2$ -I, II und III.<sup>[18]</sup> Es sollte erwähnt werden, dass der  $\text{CaC}_2$ -II Typ dem  $\text{ThC}_2$  Strukturtyp<sup>[51]</sup> entspricht. Der Übersichtlichkeit halber wird aber in dieser Arbeit vom  $\text{CaC}_2$ -II Strukturtyp gesprochen.

Beim  $\text{CaC}_2$ -I Strukturtyp handelt es sich um eine tetragonale Struktur in der Raumgruppe  $I4/mmm$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Struktur kann als verzerrte Variante der NaCl-Struktur beschrieben werden, in der die Calciumionen die Natriumgitterplätze besetzen. Die  $\text{C}_2^{2-}$ -Anionen befinden sich auf den Gitterplätzen der Chlorid-Anionen und sind parallel zur c-Achse ausgerichtet, wodurch es aufgrund der Hantelform des Acetylidions zu einer tetragonalen Verzerrung kommt. Die Elementarzelle und Koordinationsumgebungen sind in Abbildung 1.1 zu sehen.

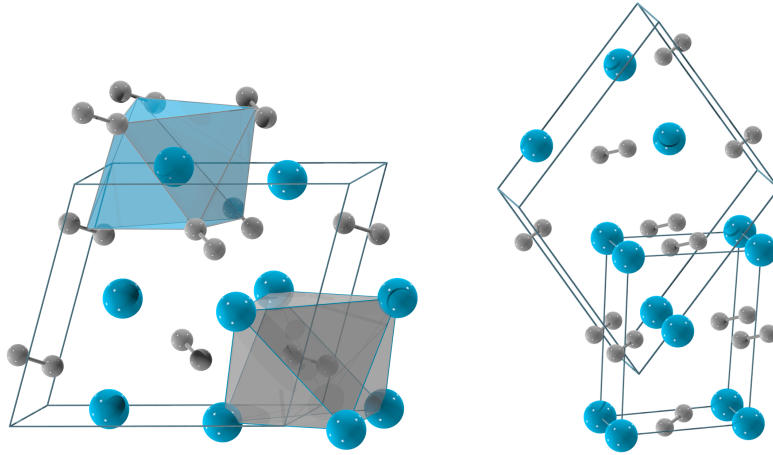


**Abb. 1.1:** Elementarzelle des tetragonalen  $\text{CaC}_2\text{-I}$  Strukturtyps ( $I4/mmm, Z=2$ ) mit den Koordinationsumgebungen des Calciumkations (blau) und der  $\text{C}_2$ -Einheit (grau).

Die Raumgruppe  $I4/mmm$  ist über eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit der Kristallstruktur von NaCl bzw. der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  verbunden. Für  $\text{CaC}_2\text{-I}$  wird bei  $490^\circ\text{C}$  eine Phasenumwandlung erster Ordnung in die kubische Hochtemperaturmodifikation, den  $\text{CaC}_2\text{-IV}$  Typ ( $Fm\bar{3}m, Z=4$ ), mit fehlgeordneten  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheiten beobachtet.<sup>[18]</sup>

Die Tieftemperaturmodifikation von  $\text{CaC}_2$ , der  $\text{CaC}_2\text{-II}$  Typ, wird bei  $\text{CaC}_2$  bis hin zur Raumtemperatur beobachtet. Es handelt sich um eine monokline Struktur in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. In Abbildung 1.2 auf Seite 8 sind die Elementarzelle und Koordinationsumgebungen von  $\text{Ca}^{2+}$  und der  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheit dargestellt. Die Calciumkationen sowie die  $\text{C}_2$ -Hanteln sind jeweils oktaedrisch von den jeweiligen Gegenionen umgeben, wie es auch schon vom  $\text{CaC}_2\text{-I}$  Typ bekannt ist.<sup>[18]</sup>

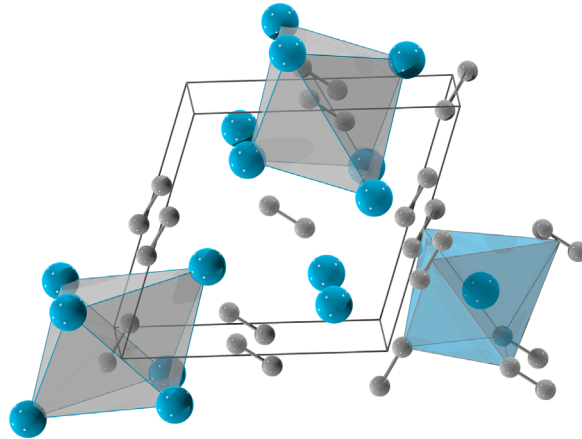
Zur besseren Vergleichbarkeit der beiden Strukturen ist in Abbildung 1.2 ebenfalls die pseudo-tetragonale Elementarzelle eingezeichnet.



**Abb. 1.2:** Elementarzelle des monoklinen  $\text{CaC}_2\text{-II}$  Strukturtyps ( $C2/c, Z=4$ ) mit den Koordinationsumgebungen des Calciumkations (blau) und der  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheit (grau). Zusätzlich ist in der Abbildung rechts die pseudo-tetragonale Zelle dieser Struktur dargestellt, um die Verwandtschaft zur tetragonalen Modifikation zu verdeutlichen.

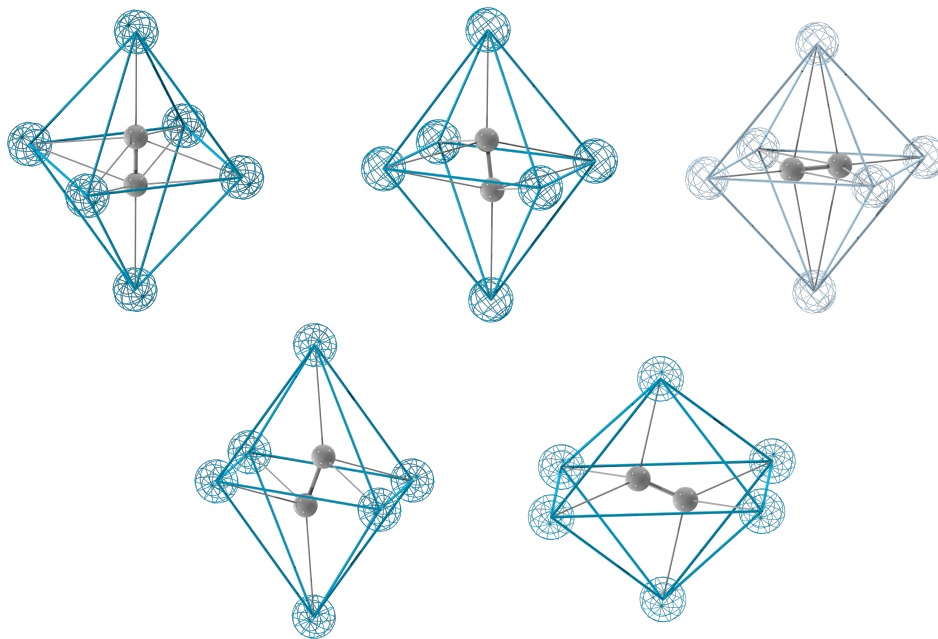
Die dritte, metastabile Modifikation kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Besondere dieses Strukturtyps ist die Existenz von zwei kristallographisch unterschiedlichen Atomlagen für die  $\text{C}_2$ -Hanteln. Das Calciumkation ist verzerrt oktaedrisch von den Carbidanionen umgeben. Die Koordination der Hanteln erfolgt dabei jeweils dreimal *side-on* und *end-on*. Die Hanteln sind im Vergleich zum  $\text{CaC}_2\text{-I}$  Typ in unterschiedliche Richtungen der Elementarzelle verkippt.<sup>[10,18]</sup> Theoretische Berechnungen haben ergeben, dass der  $\text{CaC}_2\text{-I}$  Strukturtyp<sup>[18]</sup> der stabilste Typ ist.<sup>[52,53]</sup> Das Strukturmotiv von  $\text{CaC}_2\text{-III}$ <sup>[18]</sup> scheint dagegen ungünstig zu sein, dies steht im Einklang mit der Beobachtung des metastabilen Verhaltens.

Die Elementarzelle und Koordinationsumgebungen des  $\text{Ca}^{2+}$ -Ions und der beiden kristallographisch verschiedenen  $\text{C}_2$ -Hanteln in der monoklinen  $\text{CaC}_2\text{-III}$  Modifikation sind in Abbildung 1.3 zu sehen.



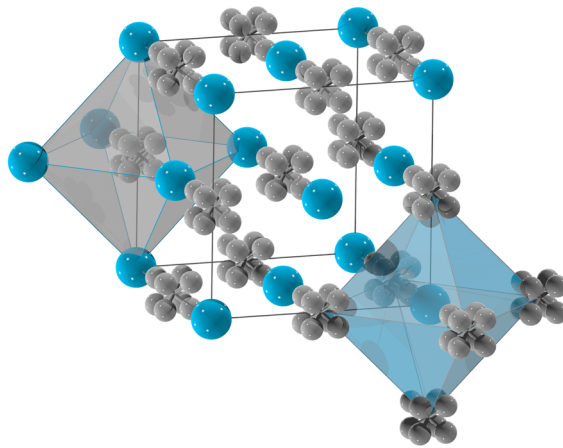
**Abb. 1.3:** Elementarzelle des monoklinen  $\text{CaC}_2$ -III Strukturtyps ( $C2/m, Z=4$ ) mit den Koordinationsumgebungen des Calciumkations (blau) und der  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheiten (grau).

Abbildung 1.4 zeigt die Koordinationsumgebungen der  $\text{C}_2$ -Hanteln in den drei  $\text{CaC}_2$ -Modifikationen und der Modifikation von  $\text{MgC}_2$  mit geordneter  $\text{C}_2$ -Einheit. Zusätzlich sind die kürzesten Metall-Kohlenstoffbindungen in grau eingezeichnet.



**Abb. 1.4:** Koordinationsumgebung der  $\text{C}_2$ -Hantel bei den Modifikationen mit einer geordneten  $\text{C}_2$ -Einheit; von links nach rechts; oben:  $\text{CaC}_2$ -I,  $\text{CaC}_2$ -II,  $\text{MgC}_2$ , unten:  $\text{CaC}_2$ -III (C1),  $\text{CaC}_2$ -III (C2).

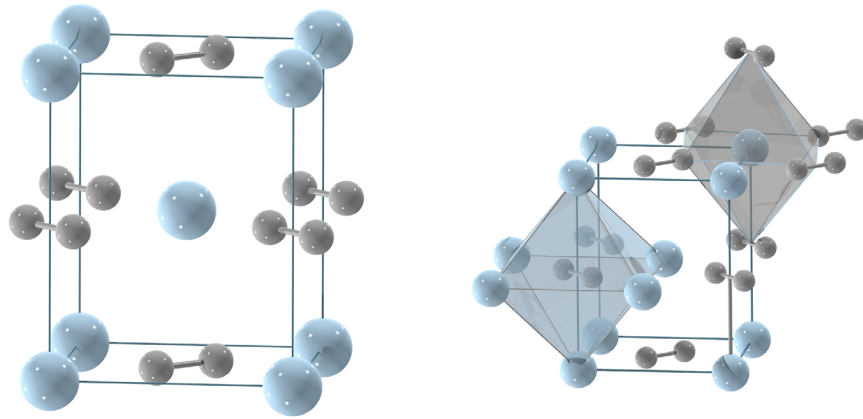
Mit steigender Temperatur wandeln sich alle Modifikationen in den kubischen  $\text{CaC}_2\text{-IV}$  Typ um. Die Struktur der Hochtemperaturmodifikation wird in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle beschrieben und kann als NaCl-Struktur mit fehlgeordneten  $\text{C}_2$ -Hanteln aufgefasst werden.<sup>[50,54]</sup> Die Symmetrieerhöhung erfolgt durch die Fehlordnung der  $\text{C}_2$ -Hanteln, wodurch eine pseudo-sphärische Symmetrie um den Hantelschwerpunkt erzeugt wird. Mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktion konnte die Art der Hantelbewegung bisher nicht eindeutig geklärt werden. Es handelt sich entweder um eine dynamische isotrope Auslenkung um den Hantelschwerpunkt oder um eine statische Fehlordnung mit statistischer Besetzung von bevorzugten Orientierungsrichtungen der  $\text{C}_2$ -Hanteln.<sup>[10,18]</sup> In Abbildung 1.5 ist die Elementarzelle von  $\text{CaC}_2\text{-IV}$  mit den Koordinationsumgebungen des  $\text{Ca}^{2+}$  und der fehlgeordneten  $\text{C}_2$ -Einheit gezeigt.



**Abb. 1.5:** Elementarzelle des kubischen  $\text{CaC}_2\text{-IV}$  Strukturtyps ( $Fm\bar{3}m, Z=4$ ) mit der Koordinationsumgebung des Calciumkations (blau) und der  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheit (grau). Zur kristallographischen Beschreibung der Fehlordnung der  $\text{C}_2$ -Hantel wurde das Kohlenstoffatom von der Wyckoff-Lage  $4b$  auf die Lage  $32f$  ausgelenkt und die Besetzung entsprechend angepasst.

Auch  $\text{MgC}_2$  kristallisiert in einer tetragonalen Modifikation ( $P4_2/mnm, Z=2$ ) ähnlich zum  $\text{CaC}_2\text{-I}$  Typ, bei der lediglich die  $\text{C}_2$ -Hanteln eine andere Orientierung einnehmen und parallel zur Flächendiagonale der Ebene (001) ausgerichtet sind. Die Elementarzelle und die Koordinationsumgebung des Magnesiumkations und der  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheit der tetragonalen Modifikationen von  $\text{MgC}_2$  sind in Abbildung 1.6 zu sehen. Zu angrenzenden Flächen ist die Orientierung der  $\text{C}_2$ -Hanteln um  $90^\circ$  gedreht, so dass es zu einer alternierenden Ausrichtung der Hanteln in der Verbindung kommt.

$P4_2/mnm$  ist wie  $I4/mmm$  über eine Gruppe-Untergruppe-Beziehung mit der Kristallstruktur von NaCl bzw. der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  verbunden. Beide Modifikationen können als eine verzerrte Variante des NaCl-Strukturtyps aufgefasst werden.<sup>[10,27,38]</sup>



**Abb. 1.6:** Links: Elementarzelle des tetragonalen  $MgC_2$  Strukturtyps ( $P4_2/mnm, Z=2$ ); rechts: Koordinationsumgebungen des Magnesiumkations (grau) und der  $C_2$ -Einheit (hellblau). Zur Verdeutlichung der Verwandtschaft zum  $CaC_2$ -I Strukturtyp wurde der Ursprung der Elementarzelle um  $(0,0,1/2)$  verschoben.

$SrC_2$  und  $BaC_2$  kristallisieren bei Raumtemperatur beide im tetragonalen  $CaC_2$ -I Typ ( $I4/mmm, Z=2$ ). Bei tiefen Temperaturen tritt hier, wie bei  $CaC_2$ , der monokline  $CaC_2$ -II Typ ( $C2/c, Z=4$ ) auf, wobei bis  $-193^\circ C$  für  $SrC_2$  und bis  $-263^\circ C$  für  $BaC_2$  keine vollständige Phasenumwandlung zu beobachten ist. Zu höheren Temperaturen wird ein Phasenübergang erster Ordnung in den kubischen  $CaC_2$ -IV Typ ( $Fm\bar{3}m, Z=4$ ) beobachtet. Die Übergangstemperaturen nehmen von  $CaC_2$  ( $490^\circ C$ ) über  $SrC_2$  ( $427^\circ C$ ) bis zu  $BaC_2$  ( $250^\circ C$ ) hin ab.  $MgC_2$  hingegen zersetzt sich vor einer potentiellen Phasenumwandlung bei  $497^\circ C$  zu  $Mg_2C_3$  und Kohlenstoff.<sup>[55]</sup>

Der Verlauf der Phasenumwandlung scheint stark von der Reinheit der Verbindungen abzuhängen.<sup>[10,36,37,47,48]</sup> So beobachteten *Vohn et al.* eine zunehmende Destabilisierung der tetragonalen Phase bei  $BaC_2$  in Abhängigkeit vom Grad der Verunreinigung der Probe mit Oxiden.<sup>[37]</sup>

## 1.2 Seltenerdcarbide

Die Seltenerddicarbide  $\text{LnC}_2$  sind isostrukturell zu den in Kapitel 1.1.1 vorgestellten Erdalkalimetallacetylenen  $\text{EAC}_2$ , unterscheiden sich jedoch deutlich in ihren physikalischen Eigenschaften. Darüber hinaus existieren eine Reihe weiterer Carbide, die im Kohlenstoffgehalt von einem Drittel in  $\text{Ln}_3\text{C}$  bis zu sechs in  $\text{LnC}_6$  variieren. Streng genommen können auch Fulleride der Seltenen Erden zu den Carbiden gezählt werden, wie z.B.  $\text{Sm}_{2,75}\text{C}_{60}$ <sup>[56]</sup> und  $\text{Yb}_{2,75}\text{C}_{60}$ <sup>[57]</sup>.

Die kohlenstoffarmen Carbide wie z.B.  $\text{Ln}_3\text{C}$  und  $\text{Ln}_2\text{C}$ , gehören zu den metallischen Carbiden und können als Einlagerungcarbide verstanden werden.<sup>[30]</sup>

$\text{Ln}_4\text{C}_5$ -Verbindungen existieren für die Elemente Gd-Ho. In der Struktur sind sowohl  $\text{C}_3^{4-}$ -Einheiten als auch isolierte Kohlenstoffatome ( $\text{C}^{4-}$ ) vorhanden.<sup>[58]</sup>

$\text{Ln}_3\text{C}_4$ -Verbindungen sind nur von den schwereren Seltenen Erden Ho-Lu bekannt und enthalten neben isolierten Kohlenstoffatomen ( $\text{C}^{4-}$ ) auch  $\text{C}_3^{4-}$  sowie  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheiten.<sup>[59]</sup>

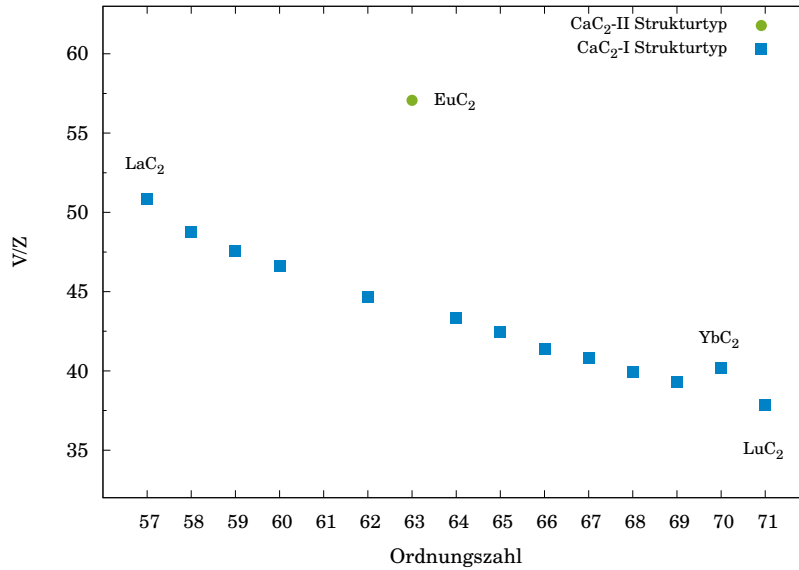
Neben den Seltenerddicarbiden finden sich auch in der Struktur der Sesquicarbide, mit der allgemeinen Summenformel  $\text{Ln}_2\text{C}_3$ , allein  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheiten.<sup>[30,60]</sup>

Metallische Eigenschaften vieler Seltenerdcarbide resultieren aus dem dreiwertigen Valenzzustand der Seltenerdmetallkationen und der damit einhergehenden Besetzung des Leitungsbandes sowie antibindender  $\Pi^*$ -Zustände der  $\text{C}_2$ -Hanteln.<sup>[30,60,61]</sup>

### 1.2.1 Seltenerddicarbide

Die binären Dicarbide der Summenformel  $\text{LnC}_2$  kristallisieren im  $\text{CaC}_2$ -I Typ ( $I4/mmm, Z=2$ ). Die einzige Ausnahme bildet  $\text{EuC}_2$ , welches im  $\text{CaC}_2$ -II Typ kristallisiert ( $C2/c, Z=4$ ).  $\text{EuC}_2$  und  $\text{YbC}_2$  heben sich in ihren strukturellen wie physikalischen Eigenschaften von den Lanthanoiddicarbiden ab. Abbildung 1.7 zeigt die normierten Volumina  $V/Z$  der binären Lanthanoiddicarbide. Aufgrund der Lanthanoidenkontraktion erfolgt eine Verkleinerung der Zellvolumina von  $\text{LaC}_2$  zu  $\text{LuC}_2$ . Das Volumen von  $\text{EuC}_2$  weicht deutlich von diesem Trend ab;  $\text{YbC}_2$  zeigt eine geringe Abweichung.





**Abb. 1.7:** Normierte Zellvolumina  $V/Z$  der Lanthanoiddicarbide  $\text{LnC}_2$  (■  $\text{CaC}_2$ -I Strukturtyp, ●  $\text{CaC}_2$ -II Strukturtyp) - entnommen der Literatur, für  $\text{PmC}_2$  nicht bekannt.

## EuC<sub>2</sub>

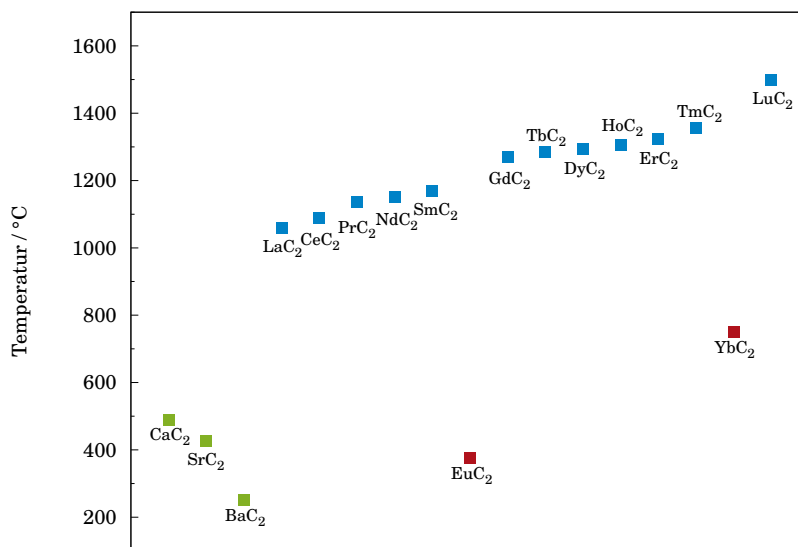
Die Synthese von  $\text{EuC}_2$  wurde erstmals 1964 von *Gebelt* und *Eick* durch eine Reaktion von elementarem Europium mit Graphit beschrieben.<sup>[62]</sup> In der Folge kam es in der Literatur zu einigen Diskussionen um die Struktur der Verbindung.<sup>[63,64]</sup> 2010 gelang es *Wandner et al.*, phasenreines  $\text{EuC}_2$  darzustellen und zu charakterisieren.<sup>[1,2]</sup>

$\text{EuC}_2$  kristallisiert bei Raumtemperatur im  $\text{CaC}_2$ -II Typ ( $C2/c, Z=4$ ); insgesamt sind drei Modifikationen von  $\text{EuC}_2$  bekannt. Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktometrie von *Wandner et al.* hat gezeigt, dass diese Modifikation in einem Temperaturbereich von  $-263^\circ\text{C}$  bis ca.  $357^\circ\text{C}$  stabil ist. Danach zeigt  $\text{EuC}_2$  eine Phasenumwandlung in den  $\text{CaC}_2$ -I Typ ( $I4/mmm, Z=2$ ), welcher jedoch nur in einem extrem kleinen Temperaturfenster bei ca.  $365^\circ\text{C}$  stabil zu sein scheint. Bereits oberhalb von  $365^\circ\text{C}$  erfolgt der Phasenübergang in die Hochtemperaturmodifikation der Struktur, den  $\text{CaC}_2$ -IV Typ ( $Fm\bar{3}m, Z=4$ ). Aufgrund eines auftretenden Volumensprungs handelt es sich gemäß der Klassifikation von *Ehrenfest*<sup>[65]</sup> um einen Phasenübergang erster Ordnung. Die Umwandlungstemperatur, das strukturelle Verhalten und die Stabilisierung der  $\text{CaC}_2$ -II Struktur bei Raumtemperatur deuten darauf hin, dass  $\text{EuC}_2$  den Erdalkalimetallacetylen deutlich ähnlicher ist als den Lanthanoiddicarbiden.

Mit Hilfe von Raman- und  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauerspektroskopie und Messungen der magnetischen Suszeptibilität konnte eine durchgängige Valenz von 2,0 bestätigt werden. Bis zu einer Temperatur von  $-258\text{ }^\circ\text{C}$  zeigt reines  $\text{EuC}_2$  halbleitende Eigenschaften. Unterhalb dieser Temperatur zeigt Europiumdicarbid ferromagnetischen Verhalten.<sup>[1]</sup> Unter Druck wurde ein Übergang in den metallischen Zustand mit einem dreiwertigen Zustand des Europiumkations beobachtet.<sup>[66]</sup>

## $\text{YbC}_2$

Mit Hilfe von Neutronenbeugung konnten *Link et al.* bestätigen, dass  $\text{YbC}_2$  wie die anderen Acetylide der Lanthanoide im  $\text{CaC}_2$ -I Typ ( $I4/mmm, Z = 2$ ) kristallisiert<sup>[3]</sup>, wie einige Autoren zuvor schon berichteten.<sup>[30,67,68]</sup> Abbildung 1.7 auf Seite 13 zeigt, dass die Volumen-anomalie des  $\text{YbC}_2$  deutlich geringer ausfällt als die des  $\text{EuC}_2$ . Mit einem Phasenübergang in den  $\text{CaC}_2$ -IV Typ bei  $750\text{ }^\circ\text{C}$  liegt  $\text{YbC}_2$ <sup>[3]</sup> zwischen den Übergangstemperaturen der binären Erdalkalimetallacetylide<sup>[18,36,37]</sup> und den  $\text{LnC}_2$ -Vertretern<sup>[69]</sup>, wie in Abbildung 1.8 gezeigt.



**Abb. 1.8:** Übergangstemperaturen der Lanthanoiddicarbide und Erdalkalimetallacetylide der Zusammensetzung  $\text{MC}_2$  in die kubische Hochtemperaturmodifikation. Die Daten der blauen Datenpunkte entstammen aus<sup>[69]</sup>, der grünen Datenpunkte jeweils aus  $\text{CaC}_2$ <sup>[18]</sup>,  $\text{SrC}_2$ <sup>[36]</sup>,  $\text{BaC}_2$ <sup>[37]</sup>,  $\text{EuC}_2$ <sup>[1]</sup>,  $\text{YbC}_2$ <sup>[3]</sup>.

Diese Eigenschaften des  $\text{YbC}_2$  deuten auf eine gemischtvalente Verbindung hin, was durch mehrere Arbeiten bestätigt werden konnte.<sup>[67,68,70]</sup> *Atoji* hat in magnetischen Messungen an  $\text{YbC}_2$  eine temperaturunabhängige Valenz von 2,83 festgestellt.<sup>[67]</sup> Im Gegensatz dazu haben *Sales* und *Wohlleben* das ICF-Modell (Interconfiguration Fluctuation) entwickelt, nach dem das Ytterbiumkation eine Valenzfluktuation zeigt. Bei Raumtemperatur kann ein ähnlicher Wert für die Valenz von 2,7 berechnet werden, zu tiefen Temperaturen nimmt die Valenz des Kations im Gegensatz zu *Atoji* ab.<sup>[70]</sup> Eine genauere Betrachtung des Modells erfolgt in Kapitel 1.2.2 ab Seite 16.

Mit Hilfe von XANES-spektroskopischen Untersuchungen konnte *Link* eine über einen großen Temperaturbereich (-258-850 °C) konstante Gemischtvalenz von 2,81 für das Ytterbiumkation in  $\text{YbC}_2$  bestimmen. Dieses Ergebnis konnte mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten bestätigt werden, in dem gemessenen Temperaturbereich von -268 bis -173 °C wurde ein C-C-Abstand zwischen 1,282 und 1,287 Å gefunden.<sup>[3]</sup> Einerseits kann eine signifikante Abhängigkeit der Valenz von der Temperatur aufgrund dieser Messergebnisse ausgeschlossen werden, andererseits wurden magnetische Messungen an  $\text{YbC}_2$ <sup>[4]</sup> durchgeführt, die die Messergebnisse von *Sales* und *Wohlleben* bestätigen.

## 1.2.2 Valenzeffekte in Eu- und Yb-Verbindungen

Die häufigsten Oxidationsstufen in der Reihe der Lanthanoide sind in Tabelle 1.2 dargestellt. La, Gd und Lu liegen ausschließlich dreiwertig vor, sie zeigen die stabilen f-Konfigurationen  $f^0$ ,  $f^7$  und  $f^{14}$ . Dieselben stabilen Konfigurationen werden allerdings auch bei  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Yb}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Tb}^{4+}$  erreicht. Europium und Ytterbium zeigen die stabilsten Verbindungen mit zweiwertigen Kationen und weisen dementsprechend Maxima bei der 3. Ionisierungsenergie innerhalb der Lanthanoidenreihe auf.<sup>[28,29]</sup>

**Tab. 1.2:** Beobachtete Oxidationsstufen der Lanthanoide in Verbindungen. Die stabilen Oxidationsstufen sind fett gedruckt.<sup>[28]</sup>

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	2	2	2	2	<b>2</b>		2	2	2	2	2	<b>2</b>	
<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>3</b>
	4	4	4				4	4					

Ein Valenzwechsel kann entweder als sprunghafte oder als kontinuierliche Änderung der Oxidationsstufe eines Ions infolge der Änderung einer Zustandsgröße erfolgen. Valenzeffekte können durch verschiedene direkte wie indirekte Analysemethoden nachgewiesen werden. Neben der in dieser Arbeit genutzten XANES-Spektroskopie seien die Mößbauerspektroskopie und auch die Messung der magnetischen Suszeptibilität  $\chi_m$  genannt. Die Manipulation eines Valenzzustandes kann durch verschiedene Faktoren erfolgen und konnte schon in zahlreichen Verbindungen beobachtet werden.<sup>[5,71-84]</sup>

Häufig werden druck- oder temperaturabhängige Änderungen der Valenz beobachtet. Aber auch eine chemische Substitution kann die physikalischen wie strukturellen Eigenschaften einer Verbindung ändern. Als Grund für den auftretenden Valenzwechsel wird die geringe Energiedifferenz zwischen den Zuständen  $4f^n$  und  $4f^{n-1}$  angegeben. Die Valenzänderung führt dabei meist zu einem Zwischenvalenzzustand, der als "homogen gemischter Valenzzustand", "fluktuierender Valenzzustand" oder auch als "Interkonfigurationsfluktuation" bezeichnet worden ist.<sup>[85,86]</sup>

Bei einer großen Differenz zwischen den Energieniveaus des zwei- und dreiwertigen Zustandes wird ein so großer Energiebetrag benötigt, um eine Oxidation/Reduktion des Systems zu bewirken, dass eine vollständige Besetzung des energetisch günstigeren Zustandes angenommen werden kann. Ist die Energiedifferenz dagegen geringer, so erfolgt eine teilweise Besetzung beider Valenzzustände. Durch eine Änderung der Zustandsgrößen (z.B. p, T) kann die Besetzung der Niveaus infolge einer Änderung der Gesamtenergie beeinflusst werden. Ist keine Energiedifferenz zwischen den Niveaus vorhanden, so kann der Austausch der Valenzzustände auch ohne eine Änderung einer Zustandsgröße erfolgen.

### ICF-Modell (Interconfiguration-Fluctuation)

Untersuchungen an einigen Seltenerdverbindungen, u.a.  $\text{YbC}_2$ , haben ergeben, dass eine 4f-Elektron-Wechselwirkung für einige Systeme Schwankungen erzeugen kann, die zwischen zwei ionenartigen Konfigurationen der 4f-Schale liegen. Das Modell geht von einem Metallion mit n Elektronen in der 4f-Schale aus. Für dieses Metallion existiert ein zweiter Zustand mit n-1 Elektronen in der 4f-Schale und einem Elektron delokalisiert im Leitungsband. Für die Energiedifferenz der beiden Zustände gilt:

$$E_{ex} = E_n - E_{n-1} \quad (1.1)$$

---

Die magnetische Suszeptibilität kann für ICF-Systeme nur bei hohen Temperaturen durch das *Curie-Weiss*-Gesetz beschrieben werden, für tiefe Temperaturen zeigen diese Systeme magnetische Ordnungen oder eine Abweichung vom *Curie-Weiss*-Verhalten. Man unterscheidet zwei Fälle:  $E_{ex} > 0$  und  $E_{ex} < 0$ . Für  $E_{ex} > 0$  ergibt sich eine temperaturunabhängige Valenz von 2,89-3. Ist  $E_{ex} < 0$ , so kann die Valenz Werte zwischen 2 und 2,89 annehmen. Für kleine Werte von  $E_{ex}$  kann es zu einer statistischen Besetzung beider Valenzzustände kommen, dies ist bei  $\text{YbC}_2$  der Fall.

Die Bestimmung der gemittelten Valenz kann demnach mit Hilfe von magnetischen Messungen erfolgen, indem die magnetischen Momente  $J_n$  und  $J_{1-n}$  beider Zustände sowie deren Besetzungsfaktor  $v(t)$  in der Berechnung berücksichtigt werden. Zudem muss ein weiterer Korrekturfaktor eingeführt werden, da eine Hybridisierung des 4f-Niveaus mit dem Leitungsband ebenfalls eine Valenzfluktuation hervorrufen kann. Dieser Faktor wird als  $T_{sf}$  bezeichnet und geht mit in die absolute Temperatur ein. Die Bestimmung der Valenz erfolgt gemäß  $\text{Valenz} = 2 + v(T)$ , wobei  $v(T)$  für Ytterbium durch Gleichung 1.2 bestimmt werden kann.<sup>[70,87]</sup>

$$v(T) = \frac{8}{8 + e^{\left(\frac{-E_{ex}}{k_b(T+T_{sf})}\right)}} \quad (1.2)$$

Es gibt einige Beispiele für die Anwendung des ICF-Modells auf valenzflukturierende Systeme in der Literatur, *Cho et al.* konnten die Valenzfluktuation erfolgreich mit dem ICF-Modell für die Verbindung  $\text{Yb}_2\text{Ni}_{12}\text{P}_7$  beschreiben.<sup>[74]</sup> Eine Übertragung des ICF-Modells auf die Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  scheint nicht geeignet, so wurde z.B. in  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  eine Valenzabnahme des Ytterbiumkations mit steigender Temperatur gefunden, was nicht mit dem ICF-Modell zu erklären ist.<sup>[4,5]</sup>

### 1.3 $\text{LnC}_2$ und $\text{EAC}_2$ - ein physikalischer Vergleich

Obwohl die Acetylide der Erdalkalielemente<sup>[18,27,36,37]</sup> sowie Europium-<sup>[1,2]</sup> und Ytterbiumdicarbid<sup>[3]</sup> ähnliche Kristallstrukturen aufweisen, zeigen sie unterschiedliche physikalische Eigenschaften. Die Verbindungen der Seltenen Erden zeigen metallische Leitereigenschaften, wohingegen die Erdalkalimetallacetylide Isolatoren sind.

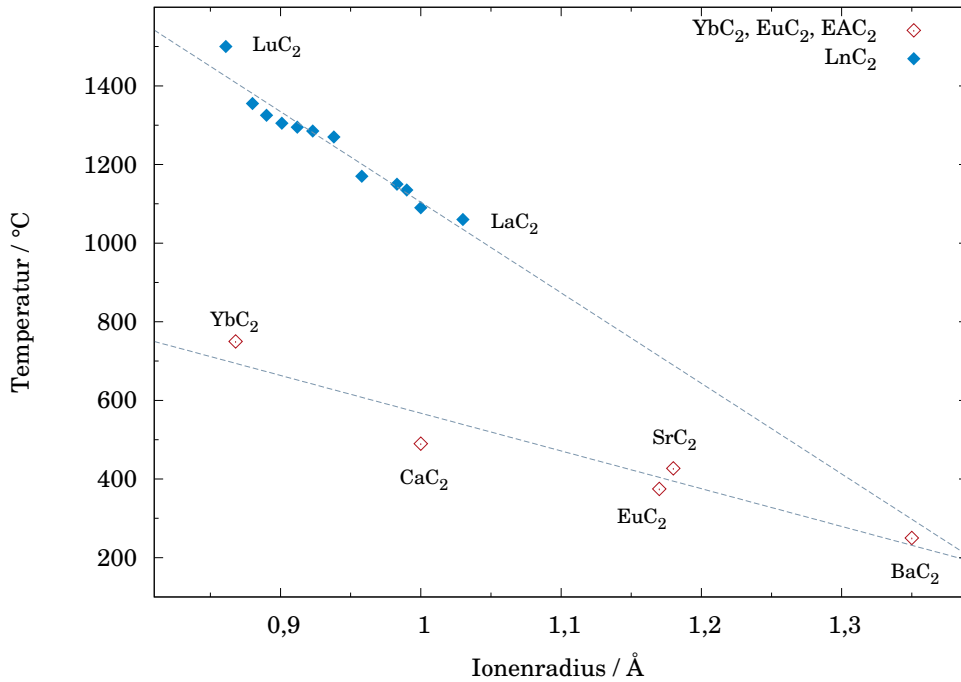
Vorherige Arbeiten im Arbeitskreis *Ruschewitz* haben gezeigt, dass  $\text{EuC}_2$  unter Standardbedingungen ein Halbleiter ist. Europium liegt dabei zweiwertig vor und verfügt somit über eine halb gefüllte 4f-Schale. Auf der anderen Seite zeigt  $\text{YbC}_2$

Leitereigenschaften und ist eine gemischtvalente Verbindung mit einer mittleren Valenz von 2,81.<sup>[3]</sup> Am einfachsten lassen sich die Erdalkalimetallacetylide ionisch bestehend aus  $EA^{2+}$  und  $C_2^{2-}$  beschreiben. Der C-C-Abstand liegt bei ca. 120 pm, was typisch für eine C-C-Dreifachbindung ist.<sup>[88]</sup> Im Gegensatz dazu können die Verbindungen der Lanthanoiddicarbide gemäß  $Ln^{3+}(C_2^{2-})(e^-)$  beschrieben werden. Das freie Elektron wird zum Teil an das Leitungsband abgegeben und ist somit der Grund für die metallischen Eigenschaften. Darüber hinaus wird ein verlängerter C-C-Abstand (1,28 Å in  $LaC_2$ <sup>[60]</sup>) gefunden, als Folge der Besetzung eines antibindenden Zustandes im  $C_2^{2-}$ -Anion. Bandstrukturrechnungen für die binären Erdalkalimetallacetylide<sup>[53]</sup> und Seltenerdcarbide<sup>[89]</sup> bestätigen diese Beschreibung. Für Europium bei Standardbedingungen sollte man daher eine Erdalkalimetall-ähnliche Beschreibung annehmen. Der C-C-Abstand beträgt hier 1,197(1) Å.<sup>[1,2]</sup>

### 1.3.1 Gitterspannung in binären Dicarbiden $EAC_2$ und $LnC_2$

Die Dicarbide der Erdalkalimetalle und Lanthanoide, mit Ausnahme von  $EuC_2$ , kristallisieren bei Raumtemperatur tetragonal im  $CaC_2$ -I Typ. Alle Dicarbide zeigen bei hohen Temperaturen eine Phasenumwandlung in den  $CaC_2$ -IV Typ. Die Übergangstemperaturen in die kubische Hochtemperaturphase variieren bei den bekannten Dicarbiden sehr stark, von 455 °C bei  $CaC_2$  bis zu 1500 °C bei  $LuC_2$ . Während die Phasenumwandlungen bei den meisten Lanthanoiddicarbiden bei über 1000 °C auftreten, zeigen die Erdalkalimetallacetylide eine um mindestens 500 °C geringere Phasenumwandlungstemperatur.  $EuC_2$  ist diesbezüglich eher zu den Erdalkalimetallacetyliiden zu zählen, die Umwandlungstemperatur von  $YbC_2$  befindet sich genau zwischen den beiden Carbidgeuppen. Die Umwandlungstemperaturen der Dicarbide nehmen mit steigender Ordnungszahl systematisch ab. *McColm et al.* führen dies auf verschiedene Stärken der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung bei den tetragonalen Verbindungen zurück. Für die kubische Hochtemperaturmodifikation hingegen werden ähnliche Schmelzpunkte für die Dicarbide gefunden. Die Fehlordnung der  $C_2$ -Hanteln in der Hochtemperaturphase wirkt attraktiven Wechselwirkungen zwischen Metall und Kohlenstoff entgegen. Je kleiner folglich die Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung, desto eher erfolgt die Stabilisierung der Hochtemperaturphase. Die Phasenübergänge der untersuchten Verbindungen werden als martensitisch beschrieben und verlaufen diffusionslos über Keimbildung und Wachstum.<sup>[90,91]</sup>

Abbildung 1.9 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Ionenradius und Phasenumwandlungstemperatur. Dieses Modell passt sehr gut zu den unterschiedlichen Phasenumwandlungstemperaturen der Erdalkalimetallacetylide. Die größte Umwandlungstemperatur zeigt  $\text{CaC}_2$ <sup>[18]</sup> mit dem kleinsten Kation  $\text{Ca}^{2+}$  mit entsprechend relativ hoher Ladungsdichte.<sup>[90]</sup>



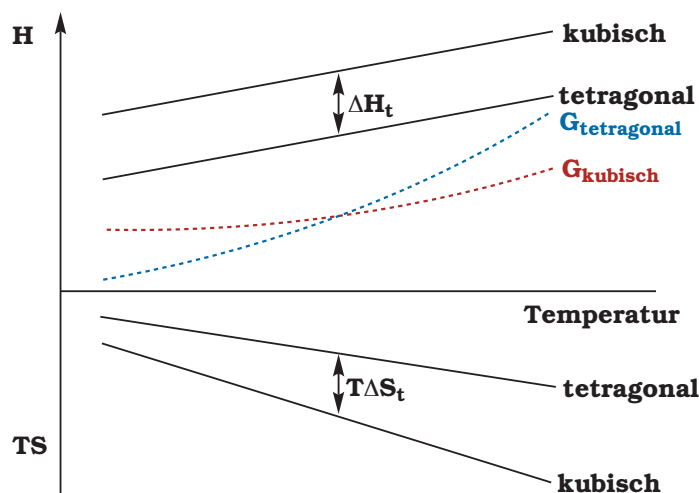
**Abb. 1.9:** Übergangstemperaturen der Lanthanoiddicarbide und Erdalkalimetallacetylide der Zusammensetzung  $\text{MC}_2$  in die kubische Hochtemperaturmodifikation als Funktion des Ionenradius. Die Daten der blauen Datenpunkte entstammen aus<sup>[69]</sup>, die der roten Datenpunkte jeweils aus  $\text{CaC}_2$ <sup>[18]</sup>,  $\text{SrC}_2$ <sup>[36]</sup>,  $\text{BaC}_2$ <sup>[37]</sup>,  $\text{EuC}_2$ <sup>[1]</sup> und  $\text{YbC}_2$ <sup>[3]</sup>.

Die Dicarbide der Lanthanoide haben aufgrund der kleinen Ionenradien in Kombination mit dem dreiwertigen Zustand in der Regel eine größere Ladungsdichte als die zweiwertigen Erdalkalimetallacetylide und  $\text{EuC}_2$ , einen erhöhten kovalenten Bindungsanteil und damit einhergehend eine stärkere  $\text{M}-(\text{C}_2)$  Wechselwirkung und höhere Übergangstemperaturen.<sup>[90]</sup> Die Übergangstemperaturen liegen mit Ausnahme von  $\text{EuC}_2$ <sup>[1]</sup> und  $\text{YbC}_2$ <sup>[3]</sup> im Bereich von 1000-1500 °C<sup>[69]</sup>.

Damit ein temperaturabhängiger Phasenwechsel auftreten kann, müssen bei einer bestimmten Temperatur beide Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen. Die freie Enthalpie für beide Systeme ist gleich Null. Oberhalb und unterhalb dieser Temperatur wird jeweils eine der beiden Phasen stabilisiert. Daraus ergibt sich bei der Umwandlungstemperatur von der tetragonalen in die kubische Hochtemperaturmodifikation für die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung folgender Zusammenhang:

$$T_{trans} = \frac{-\Delta H_{trans}}{\Delta S_{trans}} \quad (1.3)$$

Abbildung 1.10 zeigt schematisch den Phasenübergang erster Ordnung vom tetragonalen in das kubische System.<sup>[90]</sup>  $\Delta S_{trans}$  wird nur vom Strukturtyp beeinflusst und sollte somit für alle tetragonalen Verbindungen gleich sein, unabhängig vom Metallkation. Der Entropieterm wird für die kubische Phase größer, da die Unordnung im System durch die Fehlordnung der C<sub>2</sub>-Hantel zunimmt.<sup>[90]</sup> Aus diesem Grund tritt bei hohen Temperaturen eine Phasenumwandlung in die kubische Modifikation auf.



**Abb. 1.10:** Schematische Darstellung des Zusammenhangs der *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung beim Phasenübergang erster Ordnung von einer tetragonalen in eine kubische Modifikation.<sup>[90]</sup>



---

## 1.4 Mischkristallbildung

Die erste Mischkristallreihe von Dicarbiden mit einem dreiwertigen Metallkation und einem Erdalkalimetall wurde von *Hajek* synthetisiert und kann mit der allgemeinen Summenformel  $Y_xCa_{1-x}C_2$  beschrieben werden. Es wird von einer starken Abweichung vom Vegard-Gesetz berichtet, was die Autoren auf einen anormalen Valenzzustand der Yttriumkationen zurückführen.<sup>[92]</sup>

Im Allgemeinen wird der schrittweise Ersatz von Anionen oder Kationen innerhalb einer Struktur als *Mischkristallbildung* oder auch *Isomorphie* bezeichnet. Es kommt dabei zu einer statistischen Verteilung von Fremdatomen, ohne dass sich dabei der Strukturtyp ändert. Genauer wird dies als *homöotype Mischkristallbildung* bezeichnet. Im Gegensatz dazu kristallisieren in *heterotypen Mischkristallreihen* die beiden Randkomponenten in unterschiedlichen Strukturtypen bzw. wird bei dem gebildeten Mischkristall ein anderer Strukturtyp gefunden als für die beiden Randkomponenten. Ist die Löslichkeit der Komponenten ineinander begrenzt, kommt es zur Ausbildung einer Mischungslücke.<sup>[28,29]</sup>

### 1.4.1 Allgemeine Voraussetzungen

Grundvoraussetzung zur Bildung eines Mischkristallsystems ist nicht ausschließlich wie früher angenommen und in der Regel vom *Mitscherlich* beschrieben die exakt gleiche chemische Zusammensetzung der beiden Randkomponenten. Es kommt vielmehr auf die Gleichheit des Formeltyps, der Gitterabstände und oft auch des Strukturtyps bei der Mischung zweier salzartiger Komponenten an. So bilden  $KMnO_4$ ,  $KBF_4$ ,  $BaSO_4$  und  $YPO_4$  untereinander Mischkristalle, obwohl sie in ihrem chemischen Charakter und in der Wertigkeit der einzelnen Komponenten sehr unterschiedlich sind. Je ähnlicher sich dabei die beiden Randsysteme sind, desto eher wird eine unbegrenzte Mischbarkeit erreicht.<sup>[28]</sup>

Es gibt Fälle, bei denen ein Salz dem anderen durch den Einbau der Ionen "seinen Strukturtyp aufzwingt". In einem solchen Fall spricht man dann von einer *heterotypen Mischkristallbildung* oder *Heteromorphie*.  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  kristallisiert rhomboedrisch, wohingegen  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  eine monokline Kristallstruktur aufweist. Der Einbau der jeweils anderen Kationensorte führt zu rhomboedrischen bzw. monoklinen Mischkristallen.<sup>[28]</sup>

Diskutiert wird die Grenze einer möglichen vollständigen Mischung allgemein bei relativen Gitterparameterdifferenzen zweier isotyp kristallisierender Verbindungen oberhalb von 6 %.<sup>[28]</sup> Die Grenze der Mischbarkeit von intermetallischen Phasen liegt bei einer relativen Atomradiendifferenz von 15 %.<sup>[29]</sup>

Zusätzlich gibt *Adachi* für untersuchte Mischkristallsysteme des Typs  $\text{Ln}_x\text{Ln}'_{1-x}\text{C}_2$  einen Grenzwert der relativen Ionenradiendifferenzen von 14 % für das Auftreten der Hochtemperaturmodifikation im  $\text{CaC}_2$ -IV Typ bei Raumtemperatur an.<sup>[93]</sup> *McColm et al.* ergänzen diese Theorie um die Beobachtung, dass nicht nur die relative Ionenradiendifferenz entscheidend ist, sondern auch die Mischungsverhältnisse eine Rolle spielen. So kommt es zu einer maximalen Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur bei einer Mischung der Metalle in einem Verhältnis von 1:1.<sup>[91]</sup> Die Diskussion des Zusammenhangs von Mischkristallbildung, Gitterspannung und Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur erfolgt im nächsten Kapitel.

### 1.4.2 Gitterspannung

Gitterspannungen in Mischkristallreihen wurden u.a. von *Adachi et al.* studiert.<sup>[93-95]</sup> Die Bildung von Mischkristallen von Seltenerd dicarbiden mit ähnlichen Ionenradien führen zu der von den jeweiligen Randkomponenten bekannten Struktur im  $\text{CaC}_2$ -I Typ. Wurden allerdings Mischkristalle aus Dicarbiden mit einer relativen Ionenradiendifferenz der Metallkationen größer als 14 % synthetisiert, führte dies zur Kristallisation einer Mischkristallphase in der von  $\text{CaC}_2$  bekannten Hochtemperaturmodifikation  $\text{CaC}_2$ -IV. Im System La-Y-C, La-Dy-C und Pr-Dy-C trat die Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur in einem Mischungsverhältnis von 1:1 auf.<sup>[93]</sup> Die Kationen wechselwirken unterschiedlich stark mit dem Anion und beeinflussen somit die Ausrichtung der  $\text{C}_2$ -Hanteln. Je unterschiedlicher die Kationen sind, desto eher kann eine Stabilisierung der Hochtemperaturphase auch bei Raumtemperatur erfolgen.<sup>[91]</sup>

---

Aufgrund der Mischkristallbildung mit Ionen unterschiedlicher Ionenradien wird die Gitterspannung im tetragonalen Kristallsystem erhöht. Für die *Gibbs-Helmholtz*-Gleichung wird für Phasenübergänge erster Ordnung ein zusätzlicher Energieterm  $E_s$  eingeführt, der die Gitterspannung im Mischkristall beschreibt. Damit gilt für die Phasenumwandlungstemperatur  $T_{trans}(MK)$  des Mischkristalls (MK) von der tetragonalen in die kubische Modifikation Gleichung 1.4.<sup>[90,91]</sup>

$$T_{trans}(MK) = \frac{-(\Delta H_{trans} - E_s)}{\Delta S_{trans}} \quad (1.4)$$

Die Enthalpie  $H_{tet.}$  wird im Vergleich zu  $H_{kub.}$  in einem Mischkristallsystem erhöht. Gleichung 1.5 zeigt zum Vergleich die entsprechende Beziehung für die jeweiligen Randkomponenten (RK). Für die Phasenumwandlungstemperatur  $T_{trans}(RK)$  gilt:

$$T_{trans}(RK) = \frac{-\Delta H_{trans}}{\Delta S_{trans}} \quad (1.5)$$

Aus dem Vergleich der Gleichungen 1.4 und 1.5 wird ersichtlich, dass die Phasenumwandlungstemperatur im Mischkristall unterhalb der Temperatur der Randkomponente liegt. Durch die Erhöhung der Gitterspannung ( $E_s$ ) liegen beide Modifikationen bereits bei einer geringeren Temperatur  $T_{trans}(MK)$  im Gleichgewicht. Oberhalb dieser Temperatur wird die kubische Modifikation stabilisiert. Setzt man in Gleichung 1.4 für  $\Delta H$  die Beziehung aus Gleichung 1.5 ein; so erhält man für die Gitterspannung ( $E_s$ ) im Mischkristall:

$$E_s = \Delta S(T_{trans}(MK) - T_{trans}(RK)) \quad (1.6)$$

Damit ist die Reduktion der Phasenumwandlungstemperatur ein guter Indikator für die Spannung im System.<sup>[91,94,95]</sup> *McColm et al.* führen noch ein, dass die Größe der Ionen des Gitters eine Rolle spielt. Der Einbau eines größeren Kations in ein kleineres Gitter bewirkt eine größere Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur.<sup>[91]</sup>

## 1.5 Alkalimetallacetylide

Die Alkalimetallacetylide besitzen die allgemeine Zusammensetzung  $A_2C_2$  und werden zu den ionischen Carbiden gezählt. Im Gegensatz zu den Erdalkalimetallacetyriden und Lanthanoiddicarbiden, die über eine Hochtemperatursynthese dargestellt werden, erhält man zu den meisten binären Alkalimetallacetyriden über eine Syntheseroute in flüssigem Ammoniak Zugang. Bei den Alkalimetallacetyriden handelt es sich um farblose Substanzen, die schon durch leichte Graphitverunreinigungen grau erscheinen können.<sup>[10]</sup>

### 1.5.1 Gemischtkationische Alkalimetallacetylide

Als erstes ternäres Acetylid konnte  $KLiC_2$  von *Nesper* dargestellt werden. Die Kristallstruktur von  $KLiC_2$  und  $LiNaC_2$  konnte mittels Einkristalldiffraktometrie bestimmt werden. Bei  $KLiC_2$  handelt es sich um einen neuen Strukturtyp, der als eine Variante der Struktur des  $Li_2C_2$ <sup>[96]</sup> beschrieben wird.<sup>[10]</sup>  $LiNaC_2$  kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $F\bar{4}3m$ . Beide Verbindungen konnten aus den Elementen dargestellt werden.<sup>[10,97]</sup>

*Wallraff* entwickelte analog zur Herstellung der binären Acetylide eine Syntheseroute für  $KNaC_2$ , indem Kaliumhydrogenacetylid mit Natrium in flüssigem Ammoniak suspendiert und anschließend im Vakuum geheizt wurde.<sup>[98]</sup> Die Substanz war polykristallin zugänglich und die Struktur wurde mit Hilfe von Röntgenbeugungsexperimenten aufgeklärt. Es handelt sich um eine Variante des *anti*- $PbCl_2$  Strukturtyps<sup>[99]</sup>, der in der Raumgruppe  $Pnma$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert, wobei der Schwerpunkt der Acetylidhantel der  $Pb$ -Lage entspricht.  $RbNaC_2$  ist auch auf diesem Weg zugänglich und kristallisiert isotyp. Zu höheren Temperaturen zeigt diese Verbindung einen Phasenübergang erster Ordnung. Bei der Kristallstruktur der Hochtemperaturmodifikation handelt es sich um eine Variante des *anti*- $PbFCl$  Strukturtyps<sup>[100]</sup>, die in der Raumgruppe  $P4/nmm$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert.<sup>[101]</sup>

Die bisher beschriebenen Synthesewege ebneten den Weg zur Darstellung ternärer Acetylide, waren jedoch nur in wenigen Fällen zur Herstellung ternärer gemischtkationischer Alkalimetallacetylide geeignet und erwiesen sich zudem als schwierig in Bezug auf Reproduzierbarkeit und Phasenreinheit. *Liebig* entwickelte darüber hinaus eine Synthesemöglichkeit in Anlehnung an eine Synthesemethode

---

für gemischt-kationische Alkalimetallchalkogenide.<sup>[102–105]</sup> Dabei wurden zunächst die binären Acetylide  $A_2C_2$  und  $A'_2C_2$  auf bekanntem Syntheseweg<sup>[106,107]</sup> hergestellt. Diese wurden anschließend innig vermischt, zu einer Tablette gepresst und im dynamischen Vakuum geheizt. Die Vorteile dieser neu entwickelten Synthesemöglichkeit sind die Steuerung der Qualität der Produkte über die eingesetzten binären Acetylide, die Einschränkung möglicher Nebenreaktionen auf ein Minimum sowie die zuverlässige Reproduzierbarkeit.<sup>[108]</sup> Durch die von *Liebig* entwickelte Syntheseroute über die binären Alkalimetallacetylide konnten die ternären gemischt-kationischen Acetylide  $CsNaC_2$ ,  $CsKC_2$ ,  $CsRbC_2$  und  $KRbC_2$  unter moderaten Bedingungen dargestellt und mit Hilfe von Synchrotronpulverdiffraktometrie strukturell analysiert werden.  $CsKC_2$ ,  $CsRbC_2$  und  $KRbC_2$  kristallisieren in einer Variante des *anti*- $PbCl_2$  Typs (*Pnma*,  $Z = 4$ ). Für  $CsNaC_2$  wurde ein neuer Strukturtyp (*Pbcm*,  $Z = 4$ ) gefunden.<sup>[108,109]</sup> Details bezüglich der Kristallstrukturen und der Charakterisierung sind in Kapitel 2.3 ab Seite 126 beschrieben.

## 1.6 Zielsetzung dieser Arbeit

Die Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  ist aufgrund der ähnlichen Ionenradien der beiden Metallkationen ein Beispiel für eine lückenlose Mischkristallreihe mit geringer Gitterspannung. Die Volumina aller Verbindungen gehorchen dem Vegard-Gesetz.  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-Spektren belegen eine Valenz von 2,0 für alle untersuchten Verbindungen dieser Mischkristallreihe.<sup>[6]</sup>

Die Ionenradien von  $\text{Yb}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  sind sich sehr ähnlich, allerdings wurde in  $\text{YbC}_2$  eine Valenz von 2,81 gefunden, im Gegensatz zu einer Valenz von 2,0 bei  $\text{EuC}_2$ . Die Volumina der untersuchten Verbindungen im Mischkristallsystem  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  zeigen eine deutliche Abweichung von der Vegard-Geraden. Die Mischkristallreihe zeigt auf der calciumreichen Seite ein mehrphasiges System aus dem  $\text{CaC}_2$ -I, -II und -III Strukturtyp, ähnlich zur entsprechenden Randkomponente  $\text{CaC}_2$ <sup>[18]</sup>. XANES-spektroskopische Messungen belegen hier eine Valenz von 2,0. Für die ytterbiumreiche Seite wird eine Valenz von etwa 2,8 und das Auftreten des  $\text{CaC}_2$ -I Strukturtyps gefunden. Bei  $x=0,75$  tritt ein Wechsel der Phasen auf, es koexistieren der  $\text{CaC}_2$ -I und der  $\text{CaC}_2$ -II Typ. Die Volumendifferenz zwischen den Volumina der beiden Modifikationen liegt bei 12 %, was mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten bestätigt werden konnte. Der Valenzwechsel ist streng mit dem Strukturwechsel vom  $\text{CaC}_2$ -I in den  $\text{CaC}_2$ -II Typ verknüpft. Neben dem strukturinduzierten Valenzwechsel konnte auch eine temperaturabhängige Valenzabnahme bei  $\text{Yb}_{0,75}\text{Ca}_{0,25}\text{C}_2$  beobachtet werden. Ab 200 °C kommt es zu einer kontinuierlichen Abnahme der Valenz von etwa 2,8 bis hin zu 2,0 bei 450 °C. Der Valenzwechsel ist auch an das Auftreten der kubischen Hochtemperaturmodifikation gebunden. Somit handelt es sich um eine Kombination aus temperaturabhängigem und strukturinduziertem Valenzwechsel.<sup>[5]</sup>

Ähnliche Valenzwechsel konnten auch für die Systeme  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  gefunden werden. Das Valenzverhalten des Ytterbiumkations in den Mischkristallreihen hängt eng mit den auftretenden Strukturtypen zusammen. Monokline und kubische Modifikationen enthalten ausschließlich zweiwertiges Ytterbium, während der tetragonale Strukturtyp eher dreiwertiges Ytterbium zu stabilisieren scheint.<sup>[4]</sup>

Die generelle Zielsetzung dieser Arbeit besteht einerseits darin, zur vollständigen strukturellen und spektroskopischen Aufklärung bekannter Mischkristallsysteme des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  bzw.  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  beizutragen, andererseits neue Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  herzustellen, zu charakterisieren und einen systematischen

---

Zusammenhang zwischen den auftretenden Phänomenen zu finden. Die untersuchten Mischkristallreihen wurden in Bezug auf den Einfluss der Ionenradien und die Art des Kations, der Valenzwechsel, der Struktur motive, das Verhalten der Volumina der Verbindungen nach Vegard und das temperaturabhängige Verhalten hin untersucht. Dabei standen folgende Fragestellungen im Vordergrund:

- Sind weitere Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  zugänglich und wenn ja, treten dabei neue ternäre Strukturen auf?
- Inwiefern sind die bisher diskutierten Grenzwerte der Mischkristallbildung aus der Literatur auf das System  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  bzw.  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  übertragbar bzw. sollten eigene Grenzen für die Mischkristallbildung gefunden werden?
- Gibt es struktur- und/oder temperaturinduzierte Valenzwechsel auch bei Carbiden des Europiums?
- Welchen Einfluss haben Änderungen der Zustandsvariablen Temperatur und Zusammensetzung auf die Valenz von Europium und Ytterbium in den Mischkristallreihen?
- Hängt der Substitutionsgrad der Kationen vom Radienquotient der beteiligten Ionen ab?
- Welchen Einfluss hat die Größe und Art des Kations auf die Bildung der einzelnen Modifikationen und die Phasenumwandlungstemperatur?
- Welche Strukturtypen treten auf und können einzelne Faktoren für das Auftreten der verschiedenen Strukturtypen gefunden werden?
- Gelten die Grenzwerte für das Absenken der Phasenumwandlungstemperatur bis hin zu Raumtemperatur auch für diese Mischkristallsysteme?
- Auf welchem Wege kann eine Reduzierung der Gitterspannung erfolgen und damit eine vollständige Mischkristallreihe gebildet werden?





---

## 2 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel wird zunächst ein Überblick über die Ergebnisse gegeben, die dann mit den schon bekannten Mischkristallreihen verglichen und zueinander in Beziehung gesetzt werden. Dabei wurde das Hauptaugenmerk auf die in der Zielstellung formulierten Fragestellungen gelegt. In den weiteren Teilkapiteln schließen sich die detaillierten Strukturbeschreibungen und Diskussionen der XANES-spektroskopischen sowie differenzkalorimetrischen Messungen für die einzelnen Mischkristallreihen an. Das letzte Kapitel befasst sich mit dem von *Liebig* entwickelten Modell zur Beschreibung einer neuartigen Fehlordnung der C<sub>2</sub>-Hantel in gemischt-kationischen Alkalimetallacetylidien AA'C<sub>2</sub>.

### 2.1 Ergebnisüberblick Mischkristallreihen

Zwei neue Mischkristallreihen Eu<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub> und Yb<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub> konnten im Rahmen dieser Arbeit dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Die Synthese von Eu<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub> wurde bereits von *Link* durchgeführt und konnte erfolgreich reproduziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit erfolgte die vollständige Charakterisierung dieser Mischkristallreihe. Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktometrie an ausgewählten Beispielen der Mischkristallreihe Eu<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub> und den bekannten Mischkristallreihen Yb<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub> und Yb<sub>x</sub>Eu<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub> trägt dazu bei, das strukturelle Verhalten der genannten Verbindungen im Detail aufzuklären.

Das Auftreten verschiedener Strukturtypen, das Ausbilden einer vollständigen Mischkristallreihe wie auch das Auftreten von Mischungslücken hängen vom Stoffmengenanteil  $x$ , der Temperatur, den relativen Ionenradiendifferenzen, der Art des Kations, sowie von den Volumen- und einzelnen relativen Gitterparameterdifferenzen ab. Die Bildung von lückenlosen Mischkristallreihen und die Ausbildung von Mischungslücken sind dabei stets gegenüber der Bildung neuer ternärer Strukturen bevorzugt. Abbildung 2.1 zeigt die bisher bekannten und die in dieser Arbeit vorgestellten Mischkristallreihen des Typs Ln<sub>x</sub>EA<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub> und Yb<sub>x</sub>Eu<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub>.

**Tab. 2.1:** Überblick über die Mischkristallreihen  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  bzw.  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ , die im Arbeitskreis *Ruschewitz* dargestellt und strukturell charakterisiert werden konnten.

	Mg	Ca	Sr	Ba	Eu
<b>Europium</b>	+ <sup>◊</sup>	✓ <sup>◊,◊</sup>	✓ <sup>[6]</sup>	✓ <sup>◊</sup>	-
<b>Ytterbium</b>	+ <sup>◊</sup>	✓ <sup>[5]</sup>	✓ <sup>[4]</sup>	✓ <sup>◊</sup>	✓ <sup>[4]</sup>

◊ = Synthese von *Link*<sup>[4]</sup>

+ = Randmischung von Mg in  $\text{LnC}_2$

◊ = im Rahmen dieser Arbeit

Die Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe zwischen zwei Metallen erfolgt in der Regel nur, wenn die Metalle im gleichen Gittertyp kristallisieren, die relative Atomradiendifferenz nicht größer als 15% ist und sich die Elektronegativitätswerte ähneln.<sup>[29]</sup>

Im Folgenden werden die Eigenschaften der Mischkristallreihen und der verwendeten Metalle bzw. Metalldicarbide dargestellt und überprüft, inwiefern sich diese Randbedingungen auf die Mischkristallreihen anwenden lassen. Tabelle 2.2 gibt einen Überblick über die auftretenden Modifikationen der Erdalkalimetallacetylide, von  $\text{EuC}_2$  und  $\text{YbC}_2$ .

**Tab. 2.2:** Überblick über die verschiedenen Modifikationen der Erdalkalimetallacetylide, von  $\text{EuC}_2$  und  $\text{LnC}_2$ .

	$\text{MgC}_2$ <sup>◊</sup>	$\text{CaC}_2$	$\text{SrC}_2$	$\text{BaC}_2$	$\text{EuC}_2$	$\text{YbC}_2$
<b>TT</b>	-	$C2/c$	$C2/c$	$C2/c$	-	-
<b>RT</b>	$P4_2/mnm$	$I4/mmm$ $C2/c$ $C2/m$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$C2/c$	$I4/mmm$
<b>HT</b>	-	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$I4/mmm$ $Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$

◊ =  $\text{MgC}_2$  zersetzt sich bei 497 °C in  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  und Kohlenstoff.

---

Alle Dicarbide, mit Ausnahme von  $\text{MgC}_2$ , kristallisieren in der gleichen Hochtemperaturmodifikation. Zudem sind die Raumtemperaturmodifikationen der Erdalkalimetallacetylide und Ytterbiumdicarbid isotyp. Das gleiche gilt für die Tieftemperaturmodifikationen der Erdalkalimetallacetylide und die Raumtemperaturmodifikation von Europiumdicarbid. Während die Elektronegativitäten von Strontium, Ytterbium und Europium nur geringfügig voneinander abweichen, nimmt Magnesium mit dem größten Elektronegativitätswert auch hier eine Sonderstellung ein.

**Tab. 2.3:** Elektronegativitätswerte nach *Allred* der in dieser Arbeit verwendeten Metalle.<sup>[28,31]</sup>

<i>Ba</i>	<i>Sr</i>	<i>Ca</i>	<i>Yb</i>	<i>Eu</i>	<i>Mg</i>
0,97	0,99	1,04	1,06	1,10	1,23

In Analogie zur relativen Atomradiendifferenz von 15% für eine vollständige Mischbarkeit intermetallischer Phasen wurden für die Dicarbide die relativen Differenzen der Zellvolumina  $\Delta V/V$  der Randkomponenten betrachtet. Zur Berechnung des prozentualen Anteils wurde die Differenz der Zellvolumina stets durch die größere Komponente geteilt.

Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über die relativen Volumendifferenzen der binären Randkomponenten der Mischkristallreihen und den erhaltenen Befund. Die Mischkristallreihen sind nach den Lanthanoidkationen sortiert. Europium wird in der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  als Pseudo-Erdalkalimetall behandelt.

**Tab. 2.4:** Ergebnisüberblick der Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  bzw.  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ , sortiert nach den Lanthanoidkationen und der aufsteigenden relativen Volumendifferenz. Magnesiumhaltige Verbindungen werden als Sonderfall betrachtet.

System	$\Delta V/V$	Befund
$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	2	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	13	Mischungslücke
$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$	18	komplexes Phasenverhalten, Mischungslücke wahrscheinlich
$\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	17	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2^\circ$	28	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	29	kleine Mischungslücke
$\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$	41	komplexes Phasenverhalten, Mischungslücke wahrscheinlich
$\text{Yb}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2^*$	4	Randmischung von Mg in $\text{YbC}_2$
$\text{Eu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2^*$	31	Randmischung von Mg in $\text{EuC}_2$

\* $\text{MgC}_2$  kristallisiert in  $P4_2/mnm$  und hat eine geringe thermische Stabilität.

$^\circ$ zweiwertiges Europium.

Die Grenzen für das Auftreten einer lückenlosen Mischkristallreihe sind bei den ytterbiumhaltigen Verbindungen mit einer relativen Volumendifferenz von 28 % wesentlich höher als für europiumhaltige Verbindungen des Typs  $\text{Eu}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ . Hier tritt eine Mischungslücke schon bei einer relativen Volumendifferenz von 13 % auf. Die Mischbarkeit in den Systemen Yb-Mg-C und Eu-Mg-C ist stark begrenzt. Es wurden jeweils nur Randmischungen von Magnesium in den Seltenerdmetalldicarbiden beobachtet. Aus diesem Grund werden diese "Mischkristallreihen" gesondert betrachtet und aus dem allgemeinen Zusammenhang weitestgehend ausgeklammert.

Die einzelnen Faktoren, die zur Bildung auftretender lückenloser Mischkristallreihen sowie Mischungslücken beitragen, korrelieren mitunter stark. Aufgrund der Übersichtlichkeit wird in den nächsten Teilkapiteln dennoch versucht, die einzelnen Faktoren herauszuarbeiten.

---

### 2.1.1 Verhalten nach Vegard

Das Verhalten nach Vegard ist ein guter Indikator für die vorhandene Gitterspannung in einem Mischkristallsystem. Quasi spannungsfreie Verbindungen wie  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  zeigen ein ideales Vegard-Verhalten.<sup>[6]</sup>  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  sind genau wie  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  vollständige heterotype Mischkristallreihen, zeigen aber ein unterschiedliches Verhalten in Bezug auf das Vegardsche Gesetz. Während bei  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  ein nahezu perfektes Vegard-Verhalten - aufgrund der Ausbildung der Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur - zu beobachten ist,<sup>[4]</sup> liegen die Volumina von  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  nur bei den tetragonalen Strukturen mit  $x=0,75-0,91$  auf der Vegard-Geraden.<sup>[5]</sup> Die Verbindungen, die monoklin im  $\text{CaC}_2$ -II Strukturtyp kristallisieren und in denen Ytterbium durchgängig eine Valenz von 2,0 besitzt, zeigen kein Vegard-Verhalten ( $0,17 \leq x \leq 0,75$ ). Zwischen den beiden Modifikationen wird ein Volumensprung beobachtet, der auf einen Valenzwechsel des Ytterbiumkations zurückgeführt werden konnte.<sup>[5]</sup>

Neben Valenzwechseln konnten im Rahmen dieser Arbeit auch Mischungslücken als Gründe für ein Abweichen vom Vegard-Gesetz gefunden werden. Die Volumina der Verbindungen der - mit einem Volumenquotient von 29% - spannungsreichen Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  liegen alle etwas oberhalb der Vegard-Geraden. Für das Ytterbiumkation wurden unterschiedliche Valenzzustände in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil des Ytterbiums beobachtet.<sup>[4]</sup> Für die Zusammensetzung  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  wurde im Rahmen dieser Arbeit zusätzlich eine Mischungslücke gefunden. Eine ausgeprägte Mischungslücke zeigt das System Eu-Ca-C. Betrachtet man die normierten Volumina aller Modifikationen als Funktion des Stoffmengenanteils von Europium entsprechend der Einwaage, so weichen die Volumina der einzelnen Verbindungen im Bereich der Mischungslücke stark vom Vegard-Gesetz ab.

$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  zeigen ein komplexes Phasenverhalten, bei dem bis zu sechs Phasen koexistieren. Das strukturelle Verhalten konnte aufgrund der vorliegenden Daten im Rahmen dieser Arbeit nicht eindeutig geklärt werden. Das Abweichen der Volumina vom Vegard-Gesetz und die große Differenz der Zellvolumina sprechen - auch im Hinblick auf das Verhalten der anderen Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  - für das Auftreten einer Mischungslücke. XANES-spektroskopische Messungen an  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  bestätigen die Gemischtvalenz des Ytterbiumkations.

### 2.1.2 Valenzwechsel

Für die Mischkristallreihen  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ ,  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  konnten bereits strukturinduzierte Valenzwechsel des Ytterbiumkations beobachtet werden.<sup>[4,5]</sup> Der  $\text{CaC}_2$ -II Typ scheint dabei den zweiwertigen Valenzzustand des Ytterbiumkations zu stabilisieren, wohingegen der dreiwertige Valenzzustand im  $\text{CaC}_2$ -I Strukturtyp bevorzugt wird.

Alein bei der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  wird eine Erhöhung der Valenz des Ytterbiumkations auf 2,25 in den monoklinen Strukturen und bei den kubischen Strukturen auf bis zu 2,9 beobachtet.<sup>[4]</sup> Dies ist die einzige Mischkristallreihe, bei der für das Ytterbiumkation eine größere Valenz gefunden wird als bei reinem  $\text{YbC}_2$ . Dies ist ein Indiz dafür, dass auch der Typ des Kations (Ln vs EA) einen Einfluss auf das strukturelle Verhalten hat. <sup>151</sup>Eu-Mößbauerspektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass Europium in der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  durchgängig eine Valenz von 2,0 zeigt.<sup>[6]</sup>

Die unten stehenden Tabellen geben einen Überblick über die relative Ionenradiendifferenzen  $\Delta r/r$  der Mischkristallsysteme im Hinblick auf die Reduzierung der Gitterspannung aufgrund eines Valenzwechsels von Europium bzw. Ytterbium. Zur Berechnung des prozentualen Anteils wurde die Ionenradiendifferenz stets durch den größeren Ionenradius geteilt.

**Tab. 2.5:** Relative Ionenradiendifferenz für die Mischkristallreihen mit Europium in Prozent.

$\Delta r/r$	<b>Eu<sup>2+</sup></b>	<b>Eu<sup>3+</sup></b>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	15	5
<b>Yb<sup>2+/3+</sup></b>	26/13	7/8
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	1	20
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	13	30

**Tab. 2.6:** Relative Ionenradiendifferenz für die Mischkristallreihen mit Ytterbium in Prozent.

$\Delta r/r$	<b>Yb<sup>3+</sup></b>	<b>Yb<sup>2+</sup></b>
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	13	2
<b>Eu<sup>2+</sup></b>	26	13
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	26	14
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	36	24

Ausgehend von den Valenzzuständen der Lanthanoidkationen in den Randkomponenten bedeutet ein Valenzwechsel des Ytterbiumkations hin zu einem rein zweiwertigen Zustand für alle Mischkristallreihen  $\text{Yb}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  eine Reduktion der relativen Ionenradiendifferenz und damit einhergehend eine geringere Gitterspannung. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass in allen Mischkristallreihen

---

strukturinduzierte Valenzwechsel für das Ytterbiumkation gefunden werden konnten. In  $\text{EuC}_2$  liegt Europium rein zweiwertig vor, ein Valenzwechsel in den dreiwertigen Zustand würde folglich nur für die Mischkristallreihen  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  eine Absenkung der Gitterspannung bedeuten.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte an ausgewählten Beispielen gezeigt werden, dass in der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  entsprechend der Erwartungen kein Valenzwechsel des Europiumkations vorliegt. Erstaunlicherweise zeigt Europium auch in der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  keinen Valenzwechsel, obwohl dies eine Erniedrigung der relativen Ionenradiendifferenz von 10 % bedeuten würde. Stattdessen wird eine ausgeprägte Mischungslücke gefunden. Über eine Valenz von 2,0 für Europium in der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  bei Raumtemperatur wurde bereits berichtet.<sup>[4]</sup>

Temperaturinduzierte Valenzwechsel waren bislang meist mit Strukturänderungen verknüpft, wie z.B. in der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ ; dies wurde auch für einige Verbindungen der Mischkristallreihen  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  gefunden.<sup>[4,5]</sup>

Mit Hilfe der Analyse temperaturabhängiger Synchrotronpulverdiffraktometrie konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass der temperaturabhängige Verlauf der Valenz des Ytterbiums in der Verbindung  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$ <sup>[4]</sup> dem Verlauf des Volumens der Verbindung mit steigender Temperatur entspricht. Eine Phasenumwandlung wurde nicht beobachtet, damit handelt es sich um einen rein temperaturabhängigen Valenzwechsel. Für die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  sowie  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  konnte an einigen Verbindungen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Valenz zwischen 2,81 und 2,0 festgestellt werden.<sup>[4,5]</sup> Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen dieses Verhalten und stehen somit im Widerspruch zum ICF-Modell von *Sales* und *Wohleben*. Offenbar kann dieses Modell für die Beschreibung der Valenzfluktuation auf die von *Link* und in dieser Arbeit diskutierten Mischkristallreihen nicht übertragen werden.

An der Verbindung  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  konnten erstmalig temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktometrie mit XANES-spektroskopischen Messungen beider Elemente, Ytterbium und Europium, direkt miteinander verknüpft werden. Die Analyse der Daten bestätigt eindeutig, dass die beobachtete Valenzänderung ausschließlich dem Ytterbiumkation zuzuschreiben ist. Europium besitzt über den kompletten untersuchten Temperaturbereich eine konstante Valenz von 2,0. Der Valenzwechsel des Ytterbiums erstreckt sich über einen Temperaturbereich von über 100 °C. In diesem Temperaturbereich zeigt die Verbindung zwei isotype kubische Hochtemperaturmodifikationen mit verschiedenen Volumina. Da keine

Phasenumwandlung in eine andere Modifikation beobachtet werden konnte, ist der Valenzwechsel rein temperaturabhängig. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wird in den folgenden Teilkapiteln die Möglichkeit einer dreiwertigen Valenz des Europiumkations für diese Systeme ausgeschlossen.

### 2.1.3 Kationeneinfluss

In Tabelle 2.7 sind die Ionen- und Kristallradien nach *Shannon*<sup>[110]</sup> der in dieser Arbeit verwendeten Metalle mit einer Koordinationszahl sechs aufgelistet, da sich alle auftretenden Strukturtypen mehr oder weniger von der NaCl-Struktur ableiten lassen. XANES-Messungen haben für Ytterbium in YbC<sub>2</sub> eine Valenz von 2,81<sup>[3]</sup> ergeben, der Ionenradius entspricht in diesem Fall 0,90 Å. Europium besitzt in EuC<sub>2</sub> eine Valenz von 2,0.<sup>[1,2]</sup>

**Tab. 2.7:** Ionenradien  $r_I$  und Kristallradien  $r_C$  nach *Shannon* für die Koordinationszahl sechs nach aufsteigenden Ionenradien in Å.<sup>[110]</sup>

	Mg <sup>2+</sup>	Yb <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Yb <sup>2+</sup>	Eu <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Ba <sup>2+</sup>
$r_I / \text{Å}$	0,72	0,87	1,00	1,02	1,17	1,18	1,35
$r_C / \text{Å}$	0,86	1,01	1,14	1,16	1,31	1,32	1,49

In unten stehenden Tabellen werden die Ionen- und Kristallradienquotienten der verwendeten Metalle verglichen. Zur Berechnung des prozentualen Anteils wurde die Ionenradien- bzw. Kristallradiendifferenz stets durch den größeren Radius geteilt. Da sich die relativen Radiendifferenzen durch einen Faktor ineinander umrechnen lassen und der Trend innerhalb der gezeigten Reihe dementsprechend gleich ist, wird im Folgenden immer mit dem Ionenradius - auch im Hinblick auf die in der Literatur diskutierten relativen Ionenradiendifferenzen - argumentiert.<sup>[90,91,93,94]</sup> Der Vergleich der relativen Ionenradiendifferenzen für die jeweiligen Mischkristallreihen erlaubt es, einen Trend für die Gitterspannung im System abzuschätzen. Das System Eu-Sr-C ist mit einer relativen Ionenradiendifferenz von einem Prozent quasi spannungsfrei, ein Valenzwechsel ist in diesem System daher nicht zu erwarten. Im Gegenteil - vielmehr sollte eine Erhöhung der Oxidationsstufe des Europiumkations zu einem drastischen Anstieg der Gitterspannung im System führen.



**Tab. 2.8:** Relative Ionenradiendifferenzen in Prozent.

	<b>Yb<sup>3+</sup></b>	<b>Yb<sup>2+</sup></b>	<b>Eu<sup>2+</sup></b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	17	29	38
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	13	2	15
<b>Eu<sup>2+</sup></b>	26	13	-
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	26	14	1
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	36	24	13

**Tab. 2.9:** Relative Kristallradiendifferenzen in Prozent.

	<b>Yb<sup>3+</sup></b>	<b>Yb<sup>2+</sup></b>	<b>Eu<sup>2+</sup></b>
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	15	26	34
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	12	2	13
<b>Eu<sup>2+</sup></b>	24	13	-
<b>Sr<sup>2+</sup></b>	24	12	1
<b>Ba<sup>2+</sup></b>	32	22	12

Sowohl für den dreiwertigen (2%), wie auch für den zweiwertigen (13%) Valenzzustand liegen die relativen Ionenradiendifferenzen für das System Yb-Ca-C unterhalb der Grenze von 15% für die Bildung von lückenlosen Mischkristallreihen. Die geringe Gitterspannung für beide Zustände kann als mögliche Ursache für eine temperaturabhängige Valenzfluktuation angesehen werden. Ein Valenzwechsel in Richtung des zweiwertigen Zustands von Ytterbium reicht für das System  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  aus, um eine vollständige lückenlose Mischkristallreihe ausbilden zu können.

Tabelle 2.10 listet die Ergebnisse nach aufsteigender, für das System günstigster relativen Ionenradiendifferenz. Allein aufgrund des Vergleichs der Volumenquotienten konnte für die europium- und ytterbiumhaltigen Mischkristallreihen keine grundlegende Systematik ausgemacht werden. Es zeigt sich, dass bis zu einer relativen Ionenradiendifferenz von etwa 13% beide Lanthanoidkationen eine vollständige Mischbarkeit bei Mischkristallen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  bzw.  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  zeigen. Oberhalb dieses Grenzwertes wird keine vollständige Mischbarkeit mehr beobachtet.

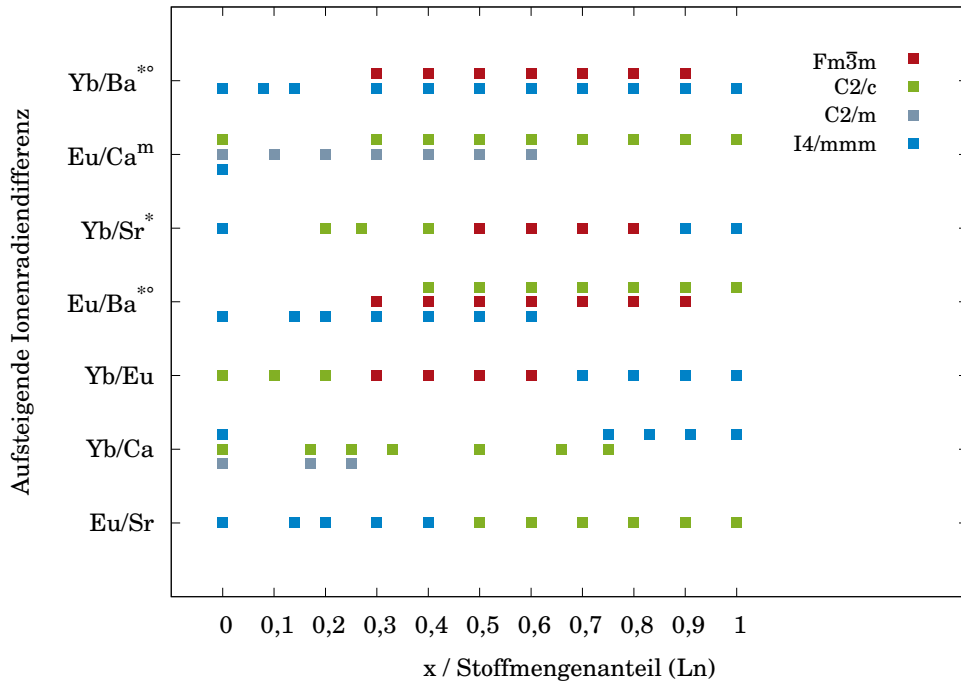
**Tab. 2.10:** Ergebnisüberblick der Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ , sortiert nach der aufsteigenden minimalen relativen Ionenradiendifferenz.

System	$\Delta r/r$ (%)		Befund
	$\text{Ln}^{3+}$	$\text{Ln}^{2+}$	
$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	-	1	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	13	2	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$	26	13	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$	-	13	komplexes Phasenverhalten
$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	26	14	kleine Mischungslücke
$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	-	15	Mischungslücke
$\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$	36	24	komplexes Phasenverhalten
$\text{Yb}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$	17	29	Randmischung von $\text{MgC}_2$ in $\text{YbC}_2$
$\text{Eu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$	-	38	Randmischung von $\text{MgC}_2$ in $\text{EuC}_2$

### 2.1.4 Auftretende Strukturtypen

Alle Verbindungen kristallisieren in den für  $\text{CaC}_2$  bekannten Strukturtypen,  $\text{CaC}_2$ -I,-II,-III und -IV. Die Bildung von lückenlosen Mischkristallreihen oder die Ausbildung von Mischungslücken sind dabei stets gegenüber der Bildung neuer ternärer Strukturen bevorzugt.

Abbildung 2.1 zeigt die auftretenden Strukturtypen der Mischkristallreihen sortiert nach aufsteigender relativer Ionenradiendifferenz in Abhängigkeit von der eingesetzten Stoffmenge des Lanthanoidmetalls. Es wurden korrigierte Zusammensetzungen aufgrund von hohen Oxidverunreinigungen berücksichtigt. In Systemen mit Mischungslücke sind die auftretenden Modifikationen entsprechend der Einwaage eingezeichnet.



**Abb. 2.1:** Auftretende Kristallstrukturtypen in den Mischkristallreihen  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ . Die Metallkombinationen sind im Fall der bestätigten Mischungslücke mit einem 'm', im Fall einer vermuteten Mischungslücke mit einem '\*' gekennzeichnet. Im Falle von  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  gibt x den Stoffmengenanteil von Ytterbium an. Treten zwei Modifikationen in derselben Raumgruppe nur mit unterschiedlichen Volumina auf, so sind die Metallkombinationen zusätzlich mit einem '°' gekennzeichnet.

Anhand der obigen Graphik wird ersichtlich, dass alle Mischkristallreihen heterotyper Natur sind, unabhängig davon, ob die Randkomponenten bei Raumtemperatur isotyp zueinander kristallisieren oder nicht. Die vollständigen heterotypen Mischkristallreihen kristallisieren zum großen Teil einphasig, im Gegensatz zu den Mischkristallreihen mit Mischungslücke bzw. vermuteter Mischungslücke, die einen ausgeprägten Polymorphismus zeigen. Diese Aussage gilt vor allem in Bezug auf europiumhaltige Mischkristallreihen.

Es ist zu erkennen, dass ähnlich wie es auch *McColm* und *Adachi* für die Mischkristallreihen bei Lanthanoiddicarbiden mit einer relativen Ionenradiendifferenz über 14% beobachteten, bei einigen Mischkristallreihen die Hochtemperaturmodifikation schon bei Raumtemperatur als eine Möglichkeit zur Reduzierung der Gitterspannung im Mischkristall stabilisiert wird. Ab einer relativen Ionenradiendifferenz von 13% tritt in europiumhaltigen Mischkristallreihen die kubische Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur auf. Im Hinblick auf die Valenzbeschreibungen für die ytterbiumhaltigen Mischkristalle von *Link*<sup>[4,5]</sup>, bei denen das Ytterbiumkation

entweder direkt im zweiwertigen Valenzzustand vorliegt oder aber eine kontinuierliche Valenzabnahme hin zu einem zweiwertigen Zustand zeigt, kann auch hier eine Grenze oberhalb von 13 % für die relative Ionenradiendifferenz angesetzt werden. Auch treten die Hochtemperaturmodifikationen auf der Seite der Mischkristallreihe die das kleinere Wirtsgitter stellt eher auf. Die Ergebnisse der diskutierten Mischkristallreihen können also mit den Ergebnissen von *Adachi* und *McColm* vollständig in Einklang gebracht werden.

Auffällig ist, dass die Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur ausschließlich dann auftritt, wenn das Erdalkalimetallkation größer ist als das Lanthanoidkation, da nur für die Systeme Eu-Ba-C, Yb-Ba-C und Yb-Sr-C der Strukturtyp  $\text{CaC}_2\text{-IV}$  bei Raumtemperatur stabilisiert wird. Bei der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  mit einem relativen Ionenradiendifferenz von 15 % im Vergleich zu  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  mit 13 % hingegen existieren ausschließlich monokline Verbindungen bei Raumtemperatur. Es scheint, als sei die Ausbildung einer Mischungslücke mit  $r(\text{EA}^{2+}) < r(\text{Ln}^{x+})$  gegenüber einer starken Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur bis hin zu Raumtemperatur bevorzugt.

Die meisten auftretenden Modifikationen der Mischkristallreihen sind entweder zu den jeweilig näheren Randkomponenten isotyp, wie z.B.  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ , oder aber die Verbindungen kristallisieren im kubischen  $\text{CaC}_2\text{-IV}$  Strukturtyp, der für alle Randkomponenten ( $\text{EuC}_2$ ,  $\text{YbC}_2$ ,  $\text{EAC}_2$  mit  $\text{EA} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) als Hochtemperaturmodifikation existiert. Dies kann für die Mischkristallreihen  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ ,  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ ,  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  beobachtet werden. Die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  ist ein Beispiel dafür, dass die Darstellung einer lückenlosen Mischkristallreihe auch dann möglich ist, wenn die Randkomponenten bei Raumtemperatur nicht isotyp zueinander kristallisieren.

Eine Ausnahme von diesem Verhalten zeigt die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ . Beide Randkomponenten kristallisieren isotyp zueinander im tetragonalen  $\text{CaC}_2\text{-I}$  Strukturtyp, die Verbindungen der Mischkristallreihe kristallisieren aber fast ausschließlich monoklin oder kubisch. Lediglich die Verbindung mit einem Stoffmengenanteil von 90 % Ytterbium kristallisiert im  $\text{CaC}_2\text{-I}$  Typ. Ein Vergleich der einzelnen Gitterparameterquotienten der verschiedenen Modifikationen gibt Aufschluss über den Grund dieser Abweichung.

Eine vollständige Mischkristallbildung kann in der Regel nur dann erfolgen, wenn die einzelnen Gitterparameter für die Randkomponenten nicht mehr als etwa sechs Prozent voneinander abweichen.<sup>[28]</sup> Die Tabellen 2.11, 2.12 und 2.13 zeigen die relativen

Gitterparameterdifferenzen  $\Delta P/P$  für die einzelnen Modifikationen. Zur Berechnung des prozentualen Anteils wurde die Differenz der Gitterparameter stets durch den größeren Gitterparameter geteilt. Es sollte erwähnt werden, dass die Temperaturen, bei denen die Gitterparameter bestimmt wurden, zum Teil unterschiedlich sind. Grund dafür ist, dass die Modifikationen je nach Verbindung bei verschiedenen Temperaturen stabil sind, daher können die sechs Prozent nur als grober Richtwert dienen.

Offensichtlich wird hierbei der Grund der fast vollständigen Abstinenz der tetragonalen Modifikation im System Yb-Sr-C. Die Längen der a-Achsen unterscheidet sich um fast 12%, die der c-Achsen immerhin noch um fast 10%. Dahingegen liegt die relative Gitterparameterdifferenz für die kubische Struktur bei unter 6% und wird im Mischkristallsystem auch über einen weiten Bereich von x (Stoffmenge Ytterbium) realisiert. Ein Vergleich zur monoklinen Phase kann nicht gezogen werden, da diese für  $\text{YbC}_2$  nicht bekannt ist.

**Tab. 2.11:** Relative Gitterparameterdifferenzen  $\Delta P/P$  für den  $\text{CaC}_2$ -I Strukturtyp in Prozent.

	GP	$\text{CaC}_2$	$\text{SrC}_2$	$\text{EuC}_2$	$\text{BaC}_2$
$\text{YbC}_2$	a	6,58	11,77	12,53	17,39
	c	4,68	9,83	7,94	14,35
$\text{EuC}_2$	a	6,37	0,86	-	5,56
	c	3,42	2,05	-	6,96

**Tab. 2.12:** Relative Gitterparameterdifferenzen  $\Delta P/P$  für den  $\text{CaC}_2$ -II Typ in Prozent.

	GP	$\text{CaC}_2$	$\text{SrC}_2$	$\text{BaC}_2$
$\text{EuC}_2$	a	5,19	0,54	6,84
	b	4,77	1,30	7,05
	c	3,43	1,21	6,12
	$\beta$	0,32	0,28	0,77

**Tab. 2.13:** Relative Gitterparameterdifferenzen  $\Delta P/P$  für den  $\text{CaC}_2$ -IV Typ in Prozent.

	GP	$\text{CaC}_2$	$\text{SrC}_2$	$\text{EuC}_2$	$\text{BaC}_2$
$\text{EuC}_2$	a	4,10	1,22	-	6,48
$\text{YbC}_2$	a	0,51	5,76	4,60	10,78

Für die drei Mischkristallreihen  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ ,  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ , die eine vollständige heterotype Mischkristallreihe ausbilden, liegen nahezu alle relativen Gitterparameterdifferenzen unter oder bei etwa sechs Prozent. Eine Ausnahme bildet die tetragonale Modifikation für das System Yb-Eu-C. Hier liegen die relativen Gitterparameterdifferenzen zwischen ca. 8 und 13%. Auch bei dieser Mischkristallreihe tritt allerdings bei einem Stoffmengenanteil des Ytterbiums von 30-60% die kubische Modifikation bei Raumtemperatur auf.

Während die Gitterparameterquotienten für das System Eu-Ba-C zwar hoch, aber noch im einstelligen Bereich liegen, weichen alle Gitterparameter für System Yb-Ba-C sehr stark voneinander ab, sodass in keiner Modifikation eine vollständige Mischung zu erwarten ist.

### 2.1.5 Abbau von Gitterspannung

Die Bestrebung, Gitterspannung im System abzubauen, kann auf drei verschiedenen Wegen erreicht werden: Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur, Valenzwechsel des Lanthanoidkations oder das Ausbilden einer Mischungslücke. Tabelle 2.14 gibt einen Überblick über das Auftreten und die Realisierung der drei Möglichkeiten.

**Tab. 2.14:** Möglichkeiten und Realisierung zum Abbau von Gitterspannung, geordnet nach aufsteigender minimaler relativer Ionenradiendifferenz (ML = Mischungslücke, HT = Hochtemperatur, RT = Raumtemperatur).

	Valenz- änderung	HT-Phase bei RT	ML*	Details
$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	×	×	×	-
$\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	✓	×	×	Valenzänderung: 2,0-2,76
$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2^*$	✓	✓	×	Valenzänderung: 2,0-2,9 HT-Phase bei RT: $0,3 \leq x \leq 0,7$
$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	✓	✓	✓	Valenzänderung: 2,0-2,68 HT-Phase bei RT: $0,5 \leq x \leq 0,8$ ML bei: bei $x = 0,5$
$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$	×	✓	(✓)	HT-Phase bei RT: $0,3 \leq x \leq 0,9$ kompl. Phasenverhalten: ML wahrscheinlich
$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	×	×	✓	Mischungslücke: $0,26 \leq x \leq 0,61$
$\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$	(✓)	✓	(✓)	Gemischavalenz: 2,74 ( $x = 0,7, 0,9$ ) HT-Phase bei RT $0,3 \leq x \leq 0,9$ kompl. Phasenverhalten ML wahrscheinlich
$\text{Yb}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$	×	×	✓	Randmischung: ca. 20 %
$\text{Eu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$	×	×	✓	Randmischung: ca. 10 %

\*ML = Mischungslücke

### 2.1.6 Art der Phasenübergänge

Ein Phasenübergang wird als ein Vorgang beschrieben, bei dem sich eine Eigenschaft eines Stoffes diskontinuierlich (sprunghaft) ändert. Dabei kann es sich z.B. um Änderungen des magnetischen Verhaltens, der elektrischen Leitfähigkeit, der spezifischen Wärme oder von strukturellen Eigenschaften handeln. Bei Phasenübergängen in Festkörpern kann es durch Änderung einer Zustandsvariablen, Druck oder Temperatur, zu einem Wechsel in eine andere Modifikation kommen. Dabei wird zwischen einer *monotropen* Phasenumwandlung bei Verbindungen, die bei jedem Druck und jeder Temperatur stabil sind, und einer *enantiotropen* Phasenumwandlung unterschieden. Diese ist reversibel und wird durch die Änderung einer Zustandsgröße wie Druck oder Temperatur ausgelöst. Für reversible Phasenübergänge erster Ordnung nach der Klassifizierung von *Ehrenfest*<sup>[65]</sup> gilt, dass latente Wärme mit der Umgebung ausgetauscht wird, zudem ändert sich die erste Ableitung der freien Enthalpie  $G$  nach der jeweiligen Zustandsvariable sprunghaft. Phasenübergänge zweiter Ordnung zeigen eine Unstetigkeit in der zweiten Ableitung der freien Enthalpie  $G$  und einen stetigen Übergang bei der ersten Ableitung. Sie werden auch als kontinuierliche Phasenübergänge bezeichnet.<sup>[111,112]</sup>

Bei nahezu allen untersuchten Mischkristallverbindungen konnte nach den Kriterien von *Ehrenfest* ein Phasenübergang erster Ordnung in die kubische Hochtemperaturmodifikation beobachtet werden. In allen Fällen geht ein Volumensprung mit der Phasenumwandlung einher. Im Fall der Phasenumwandlung des monoklinen  $\text{CaC}_2$ -II Strukturtyps in die kubische Hochtemperaturmodifikation kann, neben einem auftretenden Volumensprung, aufgrund der fehlenden Gruppe-Untergruppebeziehung auf einen Phasenübergang erster Ordnung geschlossen werden.<sup>[65,112]</sup>

Einige Verbindungen der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  zeigen zu höheren Temperaturen eine drastische Änderung ihres Zellvolumens. Als Ursache dafür konnte anhand der Verbindung  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  ein Valenzwechsel des Ytterbiums gefunden werden, ohne dass dabei ein Wechsel in eine andere Modifikation stattfindet. Nach der Erweiterung von *Christy* kann diese Art von Übergang als ein Phasenübergang nullter Ordnung bezeichnet werden, bei dem weder Änderungen der Raumgruppe noch der *Wyckoff-Lagen* der Struktur auftreten.<sup>[113]</sup>



---

## 2.2 Ergebnisdetails Mischkristallreihen

In diesem Kapitel werden die Mischkristallreihen vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und untersucht wurden. Die Reihenfolge der behandelten Kapitel ist sortiert nach den Lanthanoidkationen, analog zur aufsteigenden Volumendifferenz. Die Ergebnisse des Systems Ln-Mg-C werden abschließend diskutiert. In den einzelnen Kapiteln wird zunächst die detaillierte, strukturelle Analyse der Synchrotronbeugungsuntersuchungen bei Raumtemperatur präsentiert. Anschließend folgt ein Vergleich der temperaturabhängigen Strukturanalysen mit entsprechenden DSC-Untersuchungen. In den weiteren Teilkapiteln schließt sich die Diskussion der Ergebnisse der XANES-spektroskopischen Untersuchungen an.

### 2.2.1 Analysemethoden

#### Strukturverfeinerungen - Röntgenbeugung

Alle in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen der Mischkristallreihen kristallisieren in bekannten Strukturtypen. Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden die Röntgen- bzw. Synchrotronpulverdiffraktogramme zunächst mit Hilfe der Algorithmen TREOR<sup>[114]</sup>, Visser<sup>[115]</sup> und DICVOL<sup>[116]</sup> in dem Programm *WinXPow*<sup>[117]</sup> indiziert. Die Auswertung der experimentellen Daten erfolgte anschließend mit Hilfe der Rietveldmethode.<sup>[118]</sup> Hierbei fand eine Profilanpassung eines simulierten Röntgenpulverdiffraktogramms gegen alle Messpunkte des Diffraktogramms statt. Die Verfeinerung der Parameter und verwendeten analytischen Funktionen erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate:

$$S_y = \sum w_i (y_{i,o} - y_{i,c})^2 \quad (2.1)$$

Die Wichtung erfolgte dabei unter Annahme eines rein statistischen Fehlers durch:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2[y_{o,i}]} \quad (2.2)$$

Zur Beurteilung der Güte der Verfeinerungen wurden die Profilübereinstimmungsindices  $R_p$ ,  $R_{wp}$  und  $R_{Bragg}$  - zur Bewertung der Anpassung der Reflexintensitäten - sowie die Analyse der Differenzlinie genutzt:<sup>[118]</sup>

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_o - I_c|}{\sum_i I_o} \quad (2.3)$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{o,i} - y_{c,i}|}{\sum_i y_{o,i}} \quad (2.4)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{o,i} - y_{c,i})^2}{\sum_i w_i (y_{o,i})^2}} \quad (2.5)$$

mit  $y_{o,i}$ : beobachtete Intensität beim Schritt  $i$ ,  $y_{c,i}$ : berechnete Intensität beim Schritt  $i$ ,  $I = mF^2$ ,  $m$ : Multiplizität,  $F$ : Strukturfaktor,  $w_i$ : Wichtungsfaktor,  $\sigma_i$ : Standardabweichung

Für die Bearbeitung, Umwandlung, Indizierung und Visualisierung der Rohdaten wurden die Programme *Fit2D*<sup>[119]</sup> und *WinXPow*<sup>[117]</sup> verwendet. Rietveldverfeinerungen wurden mit *GSAS*<sup>[120,121]</sup> durchgeführt. Die Visualisierung der Kristallstrukturen erfolgte mit dem Programm *Diamond*<sup>[122]</sup>, die der Messdaten mit *Gnuplot*<sup>[123]</sup>.

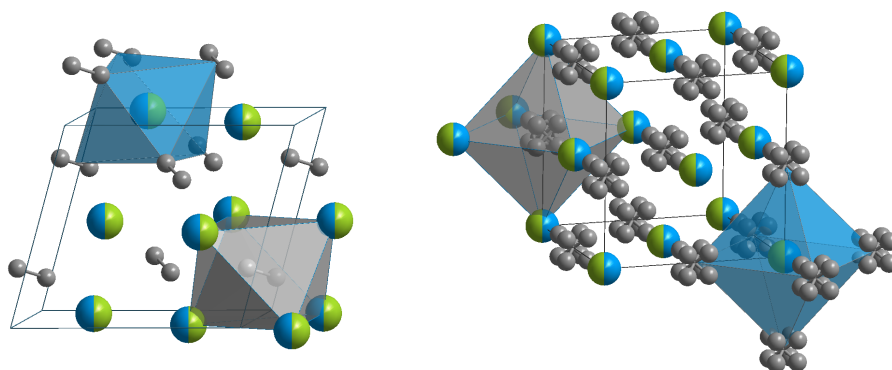
### Analyse - Röntgenabsorptionsspektroskopie

Röntgenabsorptionsspektren wurden mit Hilfe des Programms *Athena*, implementiert in das Programmpaket *IFEFFIT*,<sup>[124]</sup> auf einen Kantenhub von 1 normiert. Die Auswertung der Spektren an der K-Kante erfolgte durch die Positionsbestimmung des Maximums der ersten Ableitung mit Hilfe des Programms *Origin*<sup>[125]</sup>. Die Spektren an der L(III)-Kante der Lanthanoide wurden mittels *Peakfitting*-Methode ausgewertet. Dabei wurde die Kante mit Hilfe einer Arcustangensfunktion und die auftretenden *white lines* durch eine oder mehrere Gaußfunktionen an das Spektrum angepasst. Der zweiwertige und dreiwertige Zustand der Lanthanoidkationen des Ytterbiums und des Europiums unterscheiden sich um ca. 7-10 eV.<sup>[126,127]</sup> Die quantitative Auswertung der Messdaten erfolgte durch eine *Least-Squares*-Anpassung mit Hilfe des Programms *Origin*<sup>[125]</sup>.

## 2.2.2 $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$

Die Synthese von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  im Bereich  $0,1 \leq x \leq 0,9$  wurde in vorausgehenden Arbeiten im Arbeitskreis *Ruschewitz* bereits entwickelt<sup>[4]</sup>, eine umfassende Analytik stand aber noch aus. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Mischkristallreihe erfolgreich reproduziert und strukturell charakterisiert werden. Des Weiteren wurden thermoanalytische (DSC-Messungen) und temperaturabhängige strukturelle Untersuchungen (Synchrotronpulverdiffraktometrie) an den Verbindungen durchgeführt. Details zur Synthese und Analytik sind im experimentellen Teil in Kapitel 4.1.2 ab Seite 152 zu finden. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen und der DSC-Messungen befinden sich im Anhang in Kapitel 5.1 ab Seite 179.

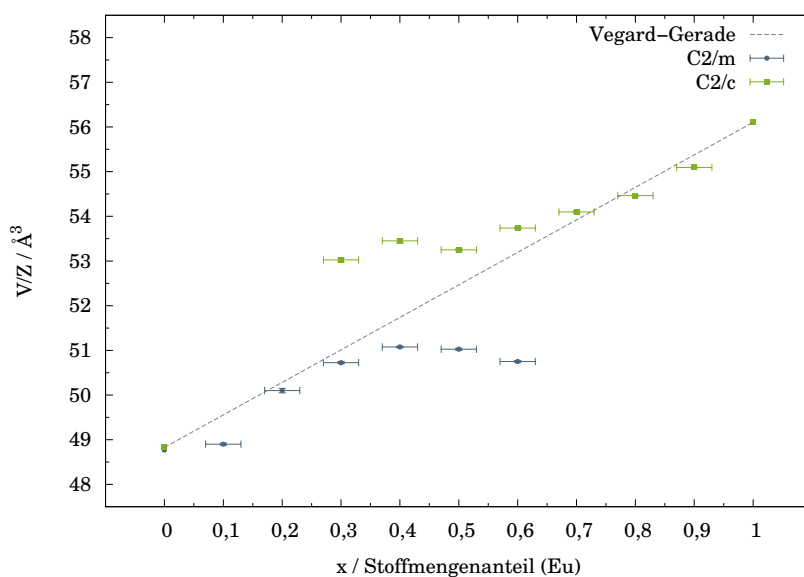
Die binären Dicarbide  $\text{EuC}_2$  und  $\text{CaC}_2$  kristallisieren bei Raumtemperatur u.a. im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle, wie in Abbildung 2.2 gezeigt. Damit erfüllt dieses System ein Kriterium zur Bildung von Mischkristallreihen. Die relative Differenz der Zellvolumina beträgt rund 13%, während sich die relativen Ionenradiendifferenzen (Koordinationszahl 6) um 15% für  $\text{Eu}^{2+}$  und 5% für  $\text{Eu}^{3+}$  unterscheiden. Die relative Differenz der Zellvolumina liegt somit in der Nähe von 15%, was als Mischungsgrenze von intermetallischen Phasen angegeben wird.<sup>[29]</sup> Zusätzlich wandeln sich beide Dicarbide bei höheren Temperaturen in den  $\text{CaC}_2$ -IV Typ um. Abbildung 2.2 zeigt die Elementarzelle und die Koordinationsumgebungen von Metallkation und  $\text{C}_2$ -Hantel von  $\text{EuC}_2$  und  $\text{CaC}_2$  als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$ .



**Abb. 2.2:** Kristallstrukturen von  $\text{CaC}_2$  und  $\text{EuC}_2$  als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  (● Europium, ● Calcium, ● Kohlenstoff), wobei eine statistische Besetzung der Metalllagen angenommen wurde; links:  $\text{CaC}_2$ -II Typ, rechts: die Hochtemperaturmodifikation im  $\text{CaC}_2$ -IV Typ.

Dem System bieten sich drei Möglichkeiten zur Absenkung der Gitterspannung: einerseits die Erhöhung der Eu-Valenz von +2 auf +3, andererseits das Ausbilden der Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur und letztlich das Ausbilden einer Mischungslücke. Die relative Ionenradiendifferenz von 15 % liegt im Grenzbereich dessen, was *Adachi* mit 14 % für das Auftreten der kubischen Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur angibt.<sup>[93]</sup> Es ist also möglich, dass bei diesem System die Hochtemperaturmodifikation schon bei Raumtemperatur vorliegt. Sollte es zu einer Ausbildung der Hochtemperaturmodifikation kommen, würde diese nach *McColm* am wahrscheinlichsten bei einer 1:1 Mischung der beiden Metallkationen auftreten. Darüber hinaus scheint der Einfluss auf die Erniedrigung der Phasenumwandlungstemperatur größer, wenn das größere Kation in das kleinere Wirtsgitter eingebaut wird.<sup>[91]</sup>

In Abbildung 2.3 sind die normierten Volumina aller untersuchten Mischkristallzusammensetzungen mit einer entsprechenden Einwaage von  $x = 0,1 - 0,9$  mit  $\Delta x = 0,1$  gezeigt. Für die europiumreichen Phasen ist der  $\text{CaC}_2$ -II Typ dominant, wohingegen Verbindungen mit hohem Calciumanteil überraschenderweise in der als metastabil diskutierten Modifikation des  $\text{CaC}_2$ , den  $\text{CaC}_2$ -III Typ kristallisieren. Die kubische Hochtemperaturmodifikation  $\text{CaC}_2$ -IV wird nicht gebildet.



**Abb. 2.3:** Normierte Volumina der verschiedenen Modifikationen von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  als Funktion des Stoffmengenanteils von Europium bei Raumtemperatur (■  $\text{CaC}_2$ -II Strukturtyp,  $C2/c$ ,  $Z = 4$ ; ●  $\text{CaC}_2$ -III Strukturtyp,  $C2/m$ ,  $Z = 4$ ).

---

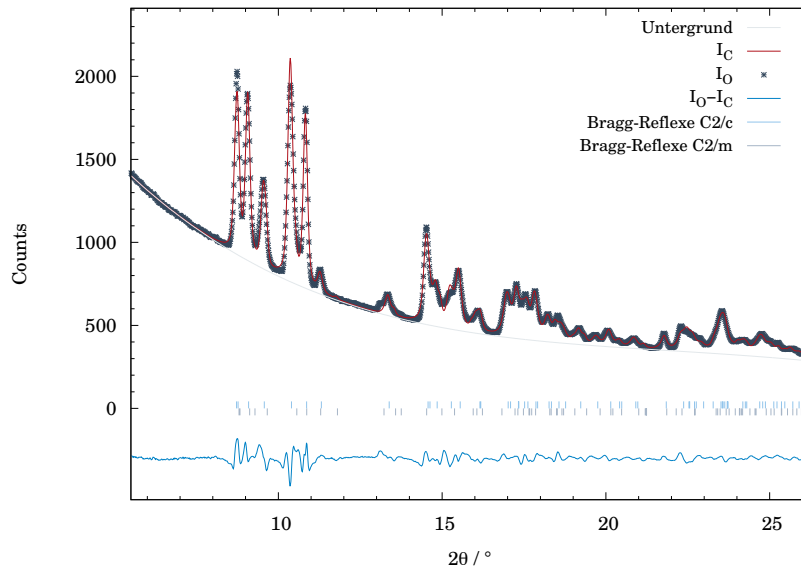
Für  $x = 0,7-0,9$  kristallisieren die Verbindungen in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Für die Verbindungen mit einem Stoffmengenanteil von 70 % Europium ist im Diffraktogramm zwar ein geringer Anteil an der Verbindung zu erkennen, der in der Raumgruppe  $C2/m$  kristallisiert, jedoch ist dieser zu klein, um eine stabile Verfeinerung für beide Phasen zu erhalten. Diese Modifikation wurde daher in der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Für  $x \geq 0,7$  erfüllen die Volumina der Modifikationen die Vegardsche Regel.

Für  $x \leq 0,2$  tritt ausschließlich der  $\text{CaC}_2\text{-III}$  Typ auf. Das Volumen von  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{C}_2$  liegt etwas unterhalb der Vegard-Geraden. Bisher konnte noch kein System gefunden werden, in welchem ausschließlich die  $\text{CaC}_2\text{-III}$  Modifikation auftritt. Der maximale Anteil der  $\text{CaC}_2\text{-III}$  Modifikation in  $\text{CaC}_2$  liegt bei Raumtemperatur bei 22% und erhöht sich bis 367 °C auf 43%.<sup>[18]</sup>

Für  $0,3 \leq x \leq 0,6$  koexistieren beide Modifikationen, der Massenanteil der  $\text{CaC}_2\text{-III}$  Modifikation nimmt mit steigendem Europiumgehalt ab, während die  $\text{CaC}_2\text{-II}$  Modifikation im selben Maße zunimmt. In allen Verbindungen kommt es zu einer Volumenreduktion der  $\text{CaC}_2\text{-III}$  Modifikation ( $C2/m$ ) im Vergleich zu  $\text{CaC}_2\text{-II}$  ( $C2/c$ ). Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen, die man für das binäre System  $\text{CaC}_2$  gemacht hat. Hier ist die Dichte von  $C2/m$  mit 2,1712(3) g/cm<sup>3</sup> etwas niedriger als die von  $C2/c$  mit 2,1798(2) g/cm<sup>3</sup>.<sup>[18]</sup>

Bei den Verbindungen mit Stoffmengenanteilen von  $0,3 \leq x \leq 0,6$  handelt es sich um bimodale Systeme, wobei die Volumina für die  $\text{CaC}_2\text{-II}$  Modifikationen jeweils höher, die Volumina der Verbindungen in der  $\text{CaC}_2\text{-III}$  Modifikationen niedriger liegen, als nach dem Vegard-Gesetz zu erwarten wäre.

Als Beispiel ist in Abbildung 2.4 die Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  zu sehen. Die kristallographischen Daten befinden sich in Tabelle 2.15 auf Seite 51, die Atomlageparameter in Tabelle 2.16 auf Seite 51.



**Abb. 2.4:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  (VM) mit gemessenen Intensitäten ( $I_o$ ), berechneten Intensitäten ( $I_c$ ), Differenzkurve ( $I_o - I_c$ ), Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA, Wellenlänge 0,551155 Å.

**Tab. 2.15:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  (VM).

Summenformel		$\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	$\beta$ / °	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>
<i>C2/m</i>	4	10,6(5)	7,263(3)	3,900(1)	7,531(3)	107,87(4)	203,0(1)
<i>C2/c</i>	4	89,36(9)	6,916(1)	4,3230(8)	7,542(1)	107,60(1)	214,95(9)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5 \leq 2\theta \leq 26,2$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye-Scherrer	
Datenpunkte		1427		$R_p^*$		0,0193/0,0271	
Parameter		23		$R_{wp}^*$		0,0270/0,0362	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,0401	
Constraints		$U_{iso, x, y, z}$		$R_{Bragg} (C2/c)$		0,0184	
Eu, Ca				$R_{Bragg} (C2/m)$		0,0392	
Constraints		GW					
Phasen							

\*ohne / mit Untergrund

\*\*Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 2.16:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  (VM). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>C2/m</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0,211(2)	0	0,259(2)	0,004(1)
	C1	<i>4i</i>	0,439	0	0,065	0,025
	C2	<i>4i</i>	0,925	0	0,447	0,025
<i>C2/c</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0	0,1853(5)	1/4	0,004(1)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025

Die Strukturanalyse gestaltete sich aufgrund der relativ großen Halbwertsbreite der Reflexe, bedingt durch Spannungen im System und einer geringen Auflösung des Röntgenpulverdiffraktometers, als schwierig. Die Reflexe der Phasen sind stark überlagert und in der Regel nicht aufgelöst, sondern nur als Schultern erkennbar.

Um möglichst aussagekräftige Werte für die Zellparameter und den Anteil der jeweiligen Phasen zu erhalten, wurde die Anzahl der zu verfeinernden Parameter möglichst gering gehalten. Ein Vergleich des angepassten Profils zu dem gemessenen Profil in den Rietveldverfeinerungen bei Raumtemperatur lässt den Schluss zu, dass in dieser Mischkristallreihe möglicherweise weitere Modifikationen vorhanden sind. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich dabei um den tetragonalen  $\text{CaC}_2$ -I Typ ( $I4/mmm$ ,  $Z=2$ ) handelt, der bei Raumtemperatur in  $\text{CaC}_2$  einen Anteil von immerhin 32% hat; auch sind keine der Randkomponenten  $\text{EuC}_2$ ,  $\text{CaC}_2$  oder etwaige Verunreinigungen durch Oxide bzw. Hydroxide der eingesetzten Metalle zu finden.

Bei  $x=0,3-0,6$  als zweiphasiges System sollten nach der Vegardschen Regel beide Modifikationen ein ähnliches Volumen zeigen. Dies ist aber nicht der Fall. Aufgrund der in Kapitel 2.2.2 ab Seite 73 vorgestellten XANES-spektroskopischen Untersuchungen kann ein Valenzwechsel als mögliche Ursache für die unterschiedlichen Volumina ausgeschlossen werden.

Die einzige Möglichkeit zur Erklärung des Phasenverhaltens ist daher, dass zwischen ca.  $0,3 \leq x \leq 0,6$  eine Mischungslücke ausgebildet wird. Die  $\text{CaC}_2$ -III Modifikation, welche für  $\text{EuC}_2$  unbekannt ist, scheint nur bedingt in der Lage zu sein, Europium aufnehmen zu können. Die  $\text{CaC}_2$ -II Modifikation, in der  $\text{EuC}_2$  bei Raumtemperatur ausschließlich kristallisiert und die bei  $\text{CaC}_2$  einen Massenanteil von immerhin 63% hat, nimmt dagegen Calcium nur bis zu einem Anteil von ca. 30% auf. Von daher ist hier nicht nur die für  $\text{EuC}_2$  nicht bekannte Modifikation, sondern vielmehr die Größe der Kationen ausschlaggebend.

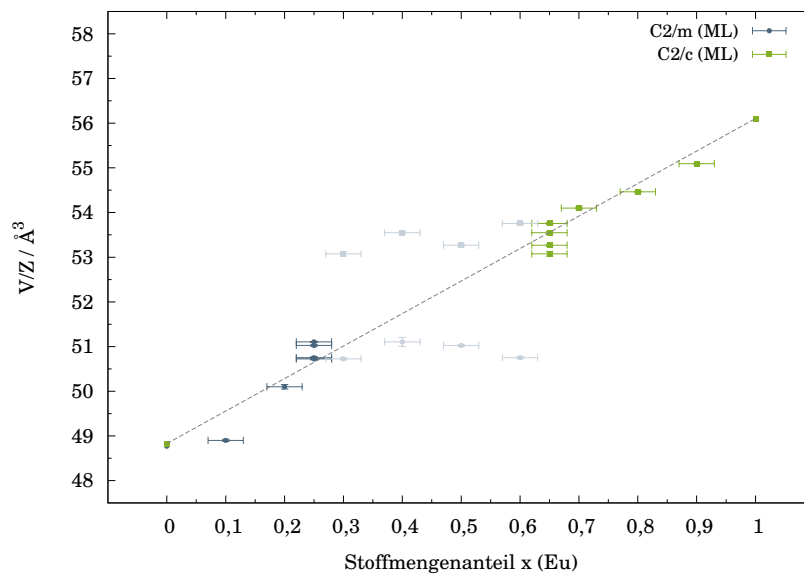
Der Stoffmengenanteil von Europium und Calcium wurde bei den Rietveldverfeinerungen vorgegeben, da eine Freigabe dieses Parameters bei den Daten aus physikalischer Sicht nicht zu sinnvollen Werten führt. Dies ist insofern vertretbar, als dass die Umsetzung der Metalle mit Kohlenstoff in dem geschlossenen System vollständig verlief, keine Nebenprodukte nachgewiesen werden konnten und daher davon ausgegangen werden kann, dass die Zusammensetzung des Produktes der Einwaage entspricht.



Da die bisherige Diskussion das Vorhandensein einer Mischungslücke erwarten lässt, wurde die Verfeinerung der Beugungsdaten modifiziert. Die Verfeinerungen der Synchrotronpulverdiffraktogramme im Bereich  $0,3 \leq x \leq 0,6$  erfolgte aufgrund vorgegebener Werte für die Stoffmenge  $x$  der Metalle auf Basis folgender Annahmen:

- 1)  $x$  entsprechend einer vollständigen Mischbarkeit (VM)
- 2)  $x$  entsprechend einer Mischungslücke;  $x_1 = 0,26$  ( $C2/m$ ),  $x_2 = 0,61$  ( $C2/c$ ) (ML)

Die  $x$ -Werte der Mischungslücke wurden aus dem Schnittpunkt der Mittelwerte von  $V/Z$  mit der Vegard-Geraden ermittelt. Die Ergebnisse der Verfeinerungen ohne Mischungslücke sind in Abbildung 2.3 auf Seite 48 zu sehen, Abbildung 2.5 zeigt  $V/Z$  in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil  $x$  mit dem Modell der Mischungslücke. Zum besseren Vergleich wurden die Ergebnisse von  $x = 0,3-0,6$  zusätzlich in hellgrau an der Position dargestellt, die der Einwaage entspricht. Die Ergebnisse werden im Folgenden verglichen und diskutiert. Zur besseren Übersicht wird bei der Diskussion der Ergebnisse jeweils die Summenformel der Einwaage beibehalten und ggf. auf die Mischungslücke hingewiesen.



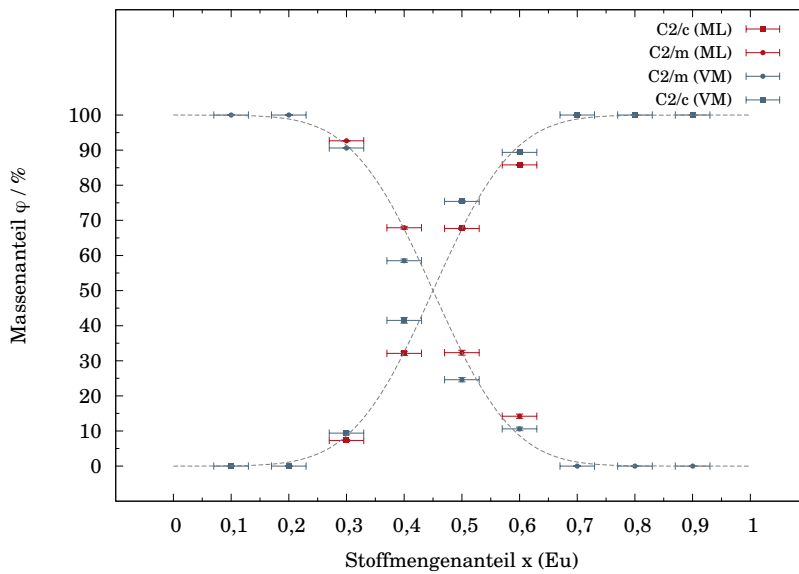
**Abb. 2.5:** Normiertes Volumen der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  als Funktion der Stoffmengenanteile von Europium mit Mischungslücke (■  $\text{CaC}_2$ -II Strukturtyp,  $C2/c$ ; ●  $\text{CaC}_2$ -III Strukturtyp,  $C2/m$ ).

In Abbildung 2.6 auf Seite 54 sind die Massenanteile der beiden Phasen in  $C2/c$  und  $C2/m$  als Funktion des Stoffmengenanteils von Europium gezeigt. Die Daten wurden aus den entsprechenden Rietveldverfeinerungen erhalten. Der Anteil der Phase in  $C2/m$  nimmt mit steigendem Stoffmengenanteil von Europium ab, während im Gegenzug der Anteil der Phase in  $C2/c$  zunimmt. Der Verlauf der Phasenanteile folgt der Dichtefunktion der Normalverteilung<sup>[128]</sup>:

$$\varphi_{\mu,\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^x e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (2.6)$$

mit  $\mu$ : Erwartungswert (0,44) und  $\sigma$ : Varianz (0,11)

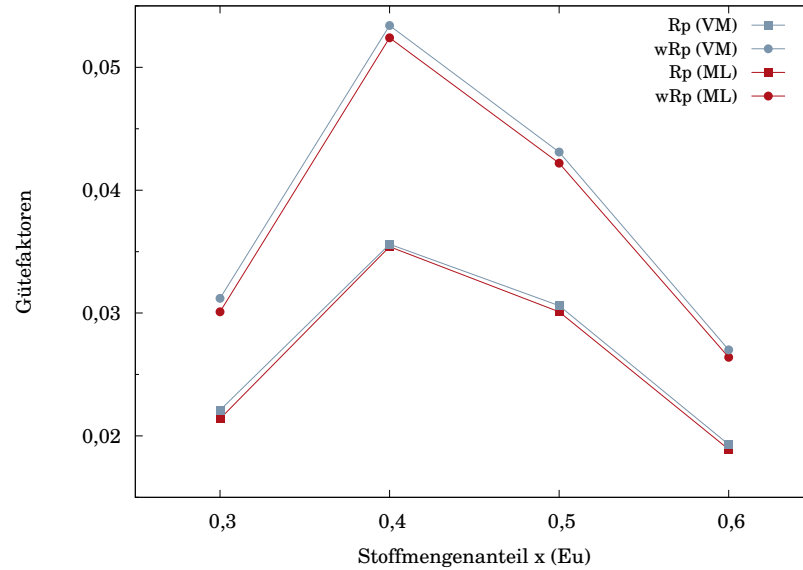
Je kleiner die Varianz  $\sigma$  ist, umso rascher fällt die Dichtefunktion symmetrisch um den Erwartungswert  $\mu$  ab. Der Erwartungswert  $\mu$  gibt den Schnittpunkt der Massenanteile beider Modifikationen an ( $\mu = 0,44 \pm 0,11$ ).



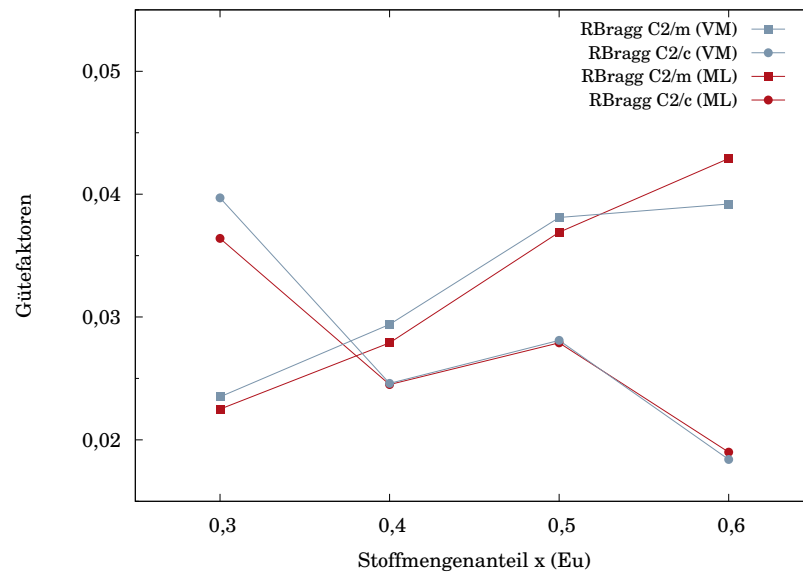
**Abb. 2.6:** Massenanteil der verschiedenen Modifikationen von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  als Funktion der Stoffmengenanteile von Europium mit der Annahme einer vollständigen Mischbarkeit (VM) und einer Mischungslücke (ML).

Die Gütefaktoren aller Verfeinerungen von  $x=0,3-0,6$  sind in Abbildung 2.7 und 2.8 gegenübergestellt. Die Zellparameter aus den Rietveldverfeinerungen finden sich in Tabelle 2.17 auf Seite 56. Allein aufgrund der Gütefaktoren der Rietveldverfeinerungen ist eine eindeutige Aussage bezüglich der Richtigkeit der Modelle nicht möglich. Die

Werte liegen alle in einem ähnlichen Bereich. Die Vorgabe für die Stoffmengenanteile an Europium und Calcium im Bereich der Mischungslücke scheint keinen großen Einfluss auf die Ergebnisse zu haben.



**Abb. 2.7:** Gütefaktoren der Rietveldverfeinerungen mit der Annahme einer vollständigen Mischbarkeit und einer Mischungslücke von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  im Vergleich.



**Abb. 2.8:**  $R_{Bragg}$  der Rietveldverfeinerungen mit der Annahme einer vollständigen Mischbarkeit und einer Mischungslücke von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  im Vergleich.

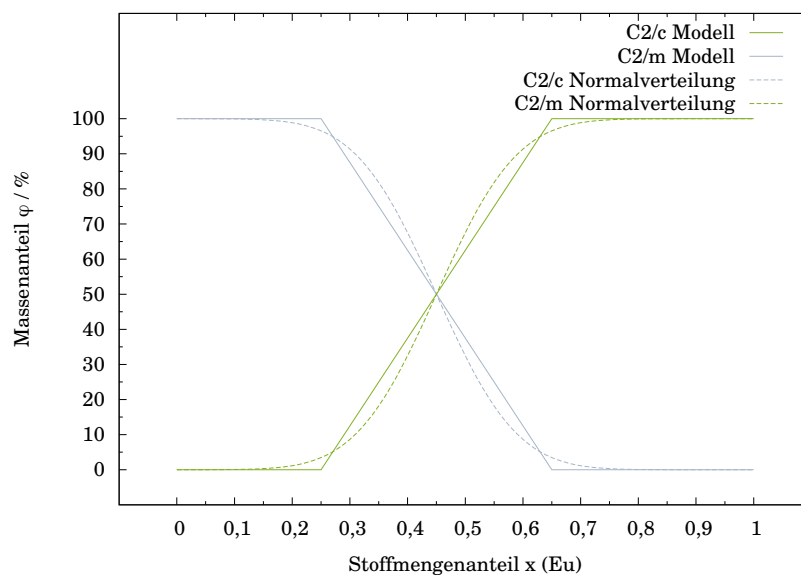
**Tab. 2.17:** Zellparameter aus den Rietveldverfeinerungen der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  mit und ohne Mischungslücke. Im Falle der Mischungslücke liegen alle Werte mit dem Stoffmengenanteil von Europium zwischen 0,26 und 0,61 genau auf diesen Grenzwerten (die ursprünglichen Werte entsprechend der Einwaage sind aufgrund der Übersichtlichkeit in der ersten Spalte in Klammern angegeben).

$x$	$RG, Z$	$Gew. - \%$	$a / \text{\AA}$	$b / \text{\AA}$	$c / \text{\AA}$	$\beta / ^\circ$	$V / \text{\AA}^3$
0,1	$C2/m, 4$	100	7,215(2)	3,856(1)	7,374(2)	107,52(1)	195,6(1)
0,2	$C2/m, 4$	100	7,254(3)	3,897(2)	7,445(3)	107,83(2)	200,4(2)
0,3	$C2/m, 4$	90,63(9)	7,277(2)	3,9169(9)	7,478(2)	107,83(1)	202,9(1)
0,4	$C2/m, 4$	58,5(5)	7,289(2)	3,826(1)	7,500(1)	107,85(1)	204,3(1)
0,5	$C2/m, 4$	24,6(6)	7,295(2)	3,912(1)	7,518(2)	107,95(4)	204,1(1)
0,6	$C2/m, 4$	10,6(5)	7,263(3)	3,900(1)	7,531(3)	107,87(4)	203,0(1)
0,3	$C2/c, 4$	9,4(5)	7,018(4)	4,244(3)	7,570(5)	109,87(6)	212,1(2)
0,4	$C2/c, 4$	41,5(8)	6,945(4)	4,289(2)	7,552(5)	108,07(4)	213,8(2)
0,5	$C2/c, 4$	75,4(3)	6,930(2)	4,287(1)	7,453(2)	108,12(2)	213,0(1)
0,6	$C2/c, 4$	89,36(9)	6,916(1)	4,3230(8)	7,542(1)	107,60(1)	214,95(9)
0,7	$C2/c, 4$	100	6,929(1)	4,3354(9)	7,553(2)	107,507(8)	216,4(1)
0,8	$C2/c, 4$	100	6,9411(5)	4,3520(3)	7,5542(5)	107,307(3)	217,86(4)
0,9	$C2/c, 4$	100	6,9672(4)	4,3838(3)	7,5453(4)	107,013(3)	220,37(3)
0,26(0,3)	$C2/m, 4$	92,67(7)	7,278(2)	3,9166(8)	7,477(2)	107,818(9)	202,9(1)
0,26(0,4)	$C2/m, 4$	67,9(4)	7,292(1)	3,9262(5)	7,501(1)	107,85(1)	204,42(4)
0,26(0,5)	$C2/m, 4$	32,3(7)	7,296(2)	3,911(1)	7,517(2)	107,95(2)	204,1(1)
0,26(0,6)	$C2/m, 4$	14,2(6)	7,261(3)	3,900(1)	7,530(3)	107,85(3)	203,0(1)
0,61(0,3)	$C2/c, 4$	7,3(3)	7,018(3)	4,248(2)	7,568(5)	109,79(5)	212,3(2)
0,61(0,4)	$C2/c, 4$	32,1(6)	6,951(3)	4,292(2)	7,556(4)	108,16(4)	214,2(1)
0,61(0,5)	$C2/c, 4$	67,7(3)	6,930(2)	4,289(2)	7,544(2)	108,15(1)	213,1(1)
0,61(0,6)	$C2/c, 4$	85,8(1)	6,917(1)	4,3236(8)	7,543(1)	107,601(9)	215,02(9)

## Modell Mischungslücke

Ein abstraktes Modell zur Erklärung der auftretenden Mischungslücke nimmt an, dass die Modifikation in  $C2/m$ , der  $CaC_2$ -III Typ, Europium bis zu einem Stoffmengenanteil von 26 % aufnehmen kann; im Gegenzug ist die Modifikation in  $C2/c$  in der Lage, Calcium bis zu einem Stoffmengenanteil von 39 % aufzunehmen (s. Abb. 2.9).

Bis zu einer Einwaage von 26 mol% Europium tritt ausschließlich der  $CaC_2$ -III Strukturtyp auf. Wird der Europiumanteil weiter erhöht, kommt es zur Ausbildung einer zweiten Phase in der  $CaC_2$ -II Modifikation, da aufgrund der Gitterspannung kein weiteres Europium in die Struktur eingebaut werden kann. Die Zusammensetzung in  $C2/m$  bleibt von da an konstant bei  $Eu_{0,26}Ca_{0,74}C_2$ , die Zusammensetzung in  $C2/c$  bei  $Eu_{0,61}Ca_{0,39}C_2$ . Die Summe aus den Produkten von Massenanteil und Zusammensetzung der beiden Phasen entspricht dem Stoffmengenanteil der eingewogenen Metalle. Der Anteil an  $C2/m$  nimmt daher mit größer werdendem Stoffmengenanteil an Europium ab, entsprechend dem in Abbildung 2.9 gezeigten Verlauf. Ab einem Stoffmengenanteil von 61 % Europium tritt nur noch die  $CaC_2$ -II Modifikation auf.

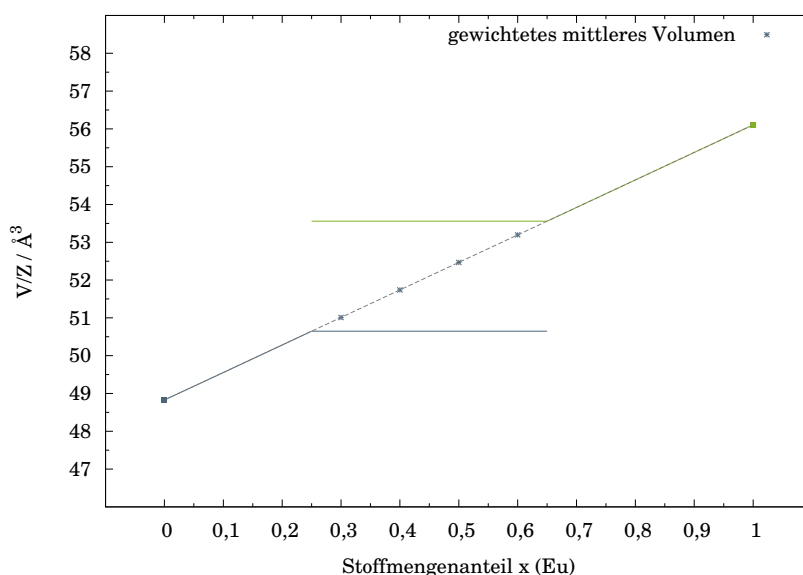


**Abb. 2.9:** Modell Massenanteil der beiden verschiedenen Modifikationen von  $Eu_xCa_{1-x}C_2$ . Die Graphen zeigen den Verlauf der Normalverteilung im Vergleich zu einem linearen Modell.

Näherungsweise lässt sich die Normalverteilung auch durch ein lineares Modell beschreiben. Für den erwarteten Verlauf des normierten Volumens  $V/Z$  ergibt sich aufgrund der Vegardschen-Regel:

$$V/Z(x) = 7,09x + 49,02 \quad (2.7)$$

Die Gleichung gilt für Werte  $x \leq 0,26$  und  $x \geq 0,61$ . Im Bereich der Mischungslücke gilt, dass die Volumina konstant gleich  $V/Z_{C2/m} = 50,9(2) \text{ \AA}^3$  bzw.  $V/Z_{C2/c} = 53,4(3) \text{ \AA}^3$  sind. Diese Werte wurden durch Bildung des Mittelwertes der normierten Volumina der Phasen in der Mischungslücke und dem Schnittpunkt der Vegard-Geraden gebildet. Es spricht somit alles dafür, dass zwischen einem Stoffmengenanteil von 26(2) % und 61(4) % im System  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  eine Mischungslücke ausgebildet wird.



**Abb. 2.10:** Modell  $V/Z$  der verschiedenen Modifikationen von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  als Funktion der Stoffmengenanteile von Europium (■  $\text{CaC}_2$ -II Strukturtyp, ●  $\text{CaC}_2$ -III Strukturtyp, × berechnetes Volumen nach Vegard). Die mit Sternchen markierten Positionen entsprechen dem gewichteten gemittelten Volumen für jede der vier Verbindungen.

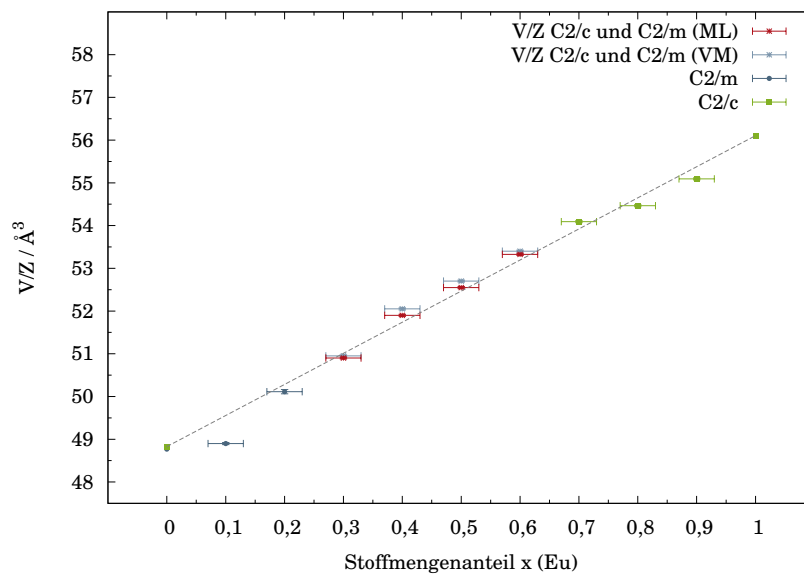
## Anwendung des Modells auf die experimentellen Daten

Wird das Modell auf die experimentell bestimmten Größen Volumen und Anteile der auftretenden Modifikationen in der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  übertragen, sollte das gewichtete mittlere Volumen der Vegard-Beziehung gehorchen. Für das erwartete Volumen bei einem bestimmten Stoffmengenanteil von Europium für das Gesamtsystem ergibt sich folgende Gleichung:

$$V_{\text{gew,gem}} = AV_{\text{C2/c}} + (1 - A)V_{\text{C2/m}} \quad (2.8)$$

mit  $V_{\text{gew,gem}}$ : erwartetes Volumen nach Vegard,  $A$ : prozentualer Anteil der Modifikation  $\text{C2/c}$ ,  $V$ : experimentell bestimmte Volumina der Modifikationen in  $\text{C2/c}$  und  $\text{C2/m}$

Abbildung 2.11 zeigt, dass das gewichtete gemittelte Volumen der Mischkristallreihe für jede Zusammensetzung vollständig der Vegard-Beziehung gehorcht.



**Abb. 2.11:** Gemittelttes gewichtetes  $V/Z$  von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  als Funktion des Stoffmengenanteils von Europium mit und ohne Annahme einer Mischungslücke. Zum besseren Vergleich wurden die gemittelten Volumina an der entsprechenden Stelle der Einwaage aufgetragen.

Für  $x=0,3-0,6$  wurden die gemittelten Volumina für die beiden auftretenden Modifikationen gemäß der durch die Rietveldverfeinerung gewonnenen Wichtungen bestimmt. Da diese Volumina dem Vegard-Verhalten perfekt entsprechen, ist eine Mischungslücke zwischen einem Stoffmengenanteil von Europium von 26(2)% und 61(4)% für die Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  augenscheinlich.

### Temperaturabhängige Strukturanalyse

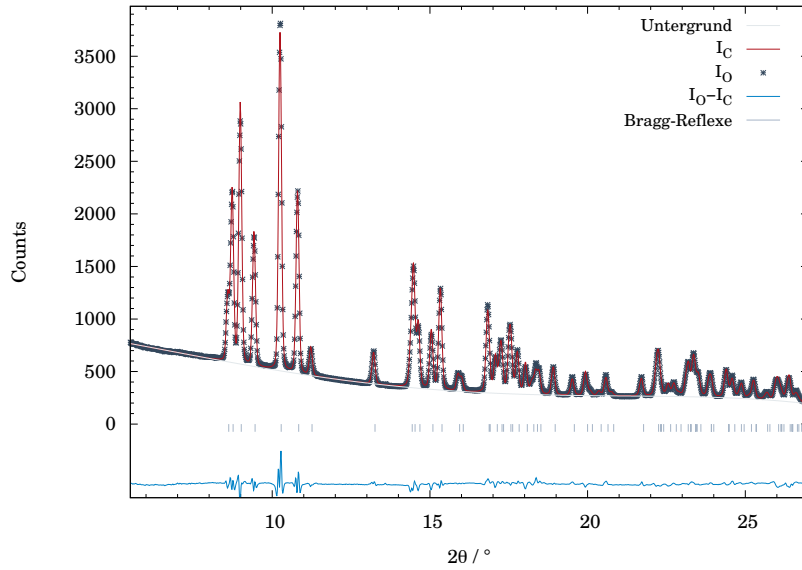
Es wurden von den zwei Verbindungen  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  und  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  im Temperaturbereich von 25 °C bis 530 °C Beugungsexperimente an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA vorgenommen. Das ist insofern von Bedeutung, als die Annahme einer Mischungslücke durch die Untersuchungen der Phasenumwandlungen verifiziert werden kann. Existieren für die Verbindung  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  die beiden Modifikationen  $\text{Eu}_{0,26}\text{Ca}_{0,74}\text{C}_2$  in  $C2/m$  und  $\text{Eu}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{C}_2$  in  $C2/c$ , dann sollten sich auch zwei kubische Hochtemperaturphasen der entsprechenden Zusammensetzung zeigen. Diffusion scheint bei den Umwandlungstemperaturen von ca. 300 °C im Vergleich zu den Synthesebedingungen (850 °C) unwahrscheinlich, so dass die Bildung eines Mischkristalls der Zusammensetzung  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  nicht zu erwarten ist.

$\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  dient hier als Vergleich, bei dem eine einzelne kubische Hochtemperaturmodifikation entsprechend zu  $\text{EuC}_2$  auftritt. Daher soll zunächst mit der Beschreibung dieser Verbindung begonnen werden.

### **$\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$**

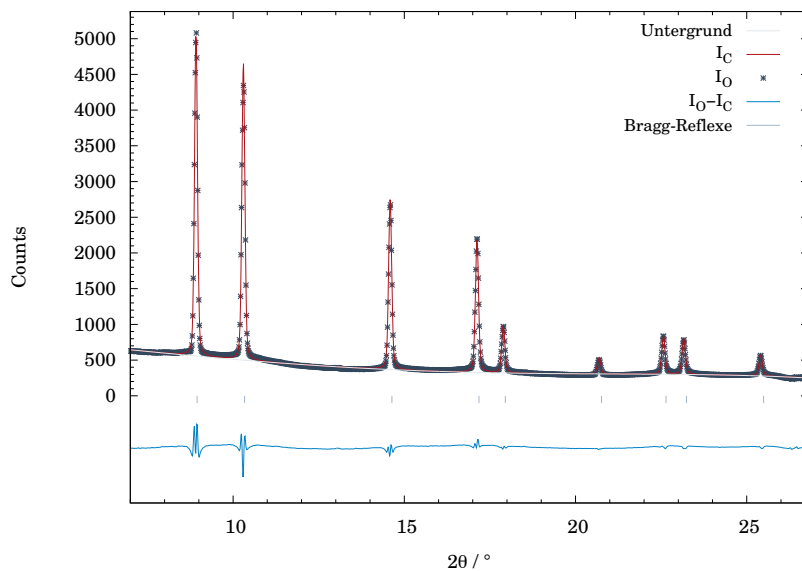
Die Verbindung  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  kristallisiert ausschließlich im  $\text{CaC}_2$ -II Typ. Als Beispiel wird in Abbildung 2.12 die Rietveldverfeinerung bei 117,5 °C gezeigt. Die Parameter und Gütefaktoren der Verfeinerung sowie alle anderen Rietveldverfeinerungen von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  in einem Temperaturbereich von 117,5 °C bis 530 °C sind im Anhang in Kapitel 5.1 ab Seite 202 zu finden.



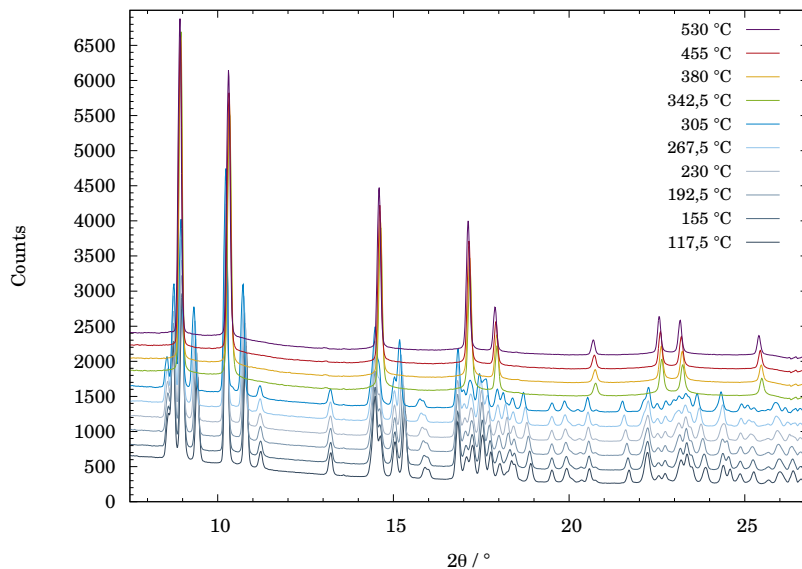


**Abb. 2.12:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 117,5\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA, Wellenlänge 0,551155 Å.

Zwischen 305 und 342,5 °C findet eine reversible Phasenumwandlung in die Hochtemperaturphase in  $Fm\bar{3}m$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle statt. Die Rietveldverfeinerung ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Die temperaturabhängigen Synchrotronpulverdiffraktogramme sind in Abbildung 2.14 gezeigt.

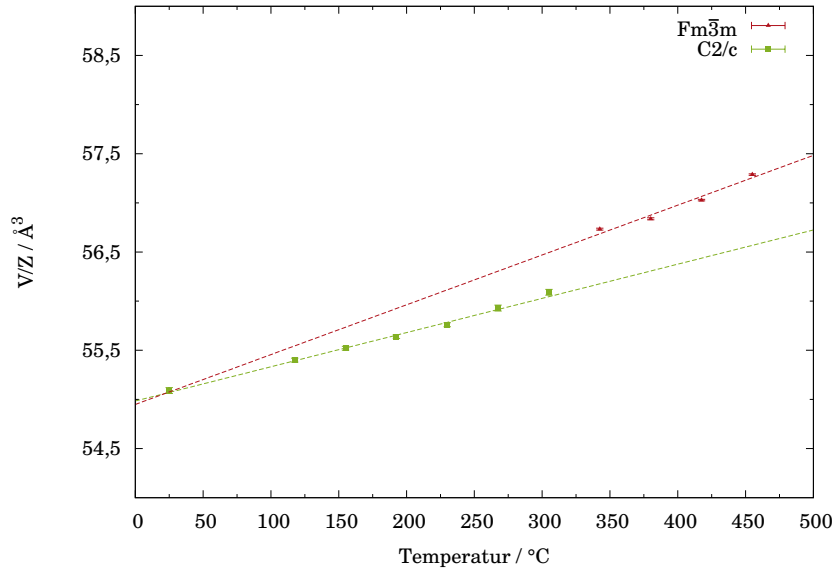


**Abb. 2.13:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 530\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA, Wellenlänge 0,551155 Å.



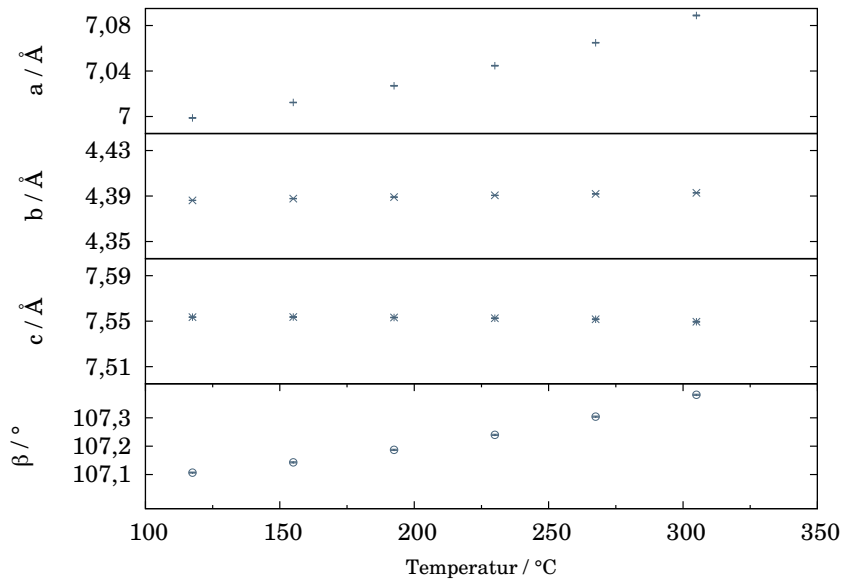
**Abb. 2.14:** Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten als Funktion von  $2\theta$ ;  $T = 117,5 - 530\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA, Wellenlänge 0,551155 Å.

Abbildung 2.15 auf Seite 63 zeigt das temperaturabhängige Verhalten der Volumina von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$ . Die Volumina steigen für die Modifikation in  $C2/c$  linear mit der Temperatur an. Die Umwandlung der Struktur in die kubische Hochtemperaturphase entspricht einer Phasenumwandlung erster Ordnung, da sie mit einem Volumensprung einhergeht.<sup>[65,111]</sup> Im weiteren Verlauf steigt das Volumen der Hochtemperaturmodifikation in  $Fm\bar{3}m$  innerhalb des Messbereichs ebenfalls linear mit der Temperatur an.



**Abb. 2.15:**  $V/Z$  von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  in  $C2/c$  und  $Fm\bar{3}m$  mit linearer Anpassung als Funktion der Temperatur;  $T = 25 - 530^\circ\text{C}$ .

Wie in Abbildung 2.16 zu sehen ist, zeigen die Gitterparameter ein unterschiedliches Temperaturverhalten. Während die  $a$ -Achse und der  $\beta$ -Winkel mit der Temperatur ansteigen, verhalten sich  $b$ - und  $c$ -Achse nahezu temperaturunabhängig.



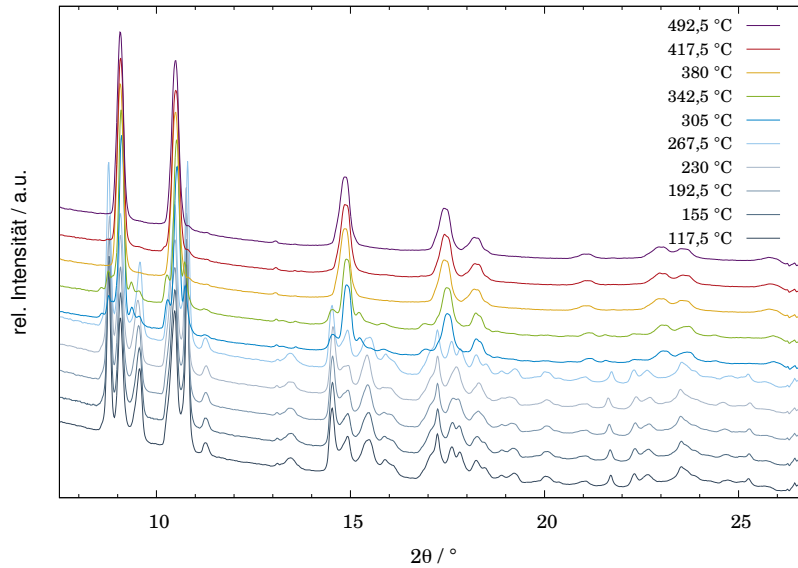
**Abb. 2.16:** Gitterparameter von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur.

### **Eu<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>C<sub>2</sub>**

Wie bei Eu<sub>0,9</sub>Ca<sub>0,1</sub>C<sub>2</sub> und den binären Randkomponenten CaC<sub>2</sub> und EuC<sub>2</sub> konnte bei der Verbindung Eu<sub>0,5</sub>Ca<sub>0,5</sub>C<sub>2</sub> ebenfalls eine Phasenumwandlung in die kubische Hochtemperaturmodifikation beobachtet werden. Der Phasenübergang erfolgt allerdings über einen großen Temperaturbereich, zudem tritt zwischen 230 und 492,5 °C ein komplexes Phasenverhalten auf.

Abbildung 2.17 auf Seite 65 zeigt die gemessenen Synchrotronpulverdiffraktogramme in Abhängigkeit von der Temperatur. Zwischen 117,5 und 230 °C kann eine Verschiebung der Reflexlagen aufgrund des Temperaturanstiegs beobachtet werden. Ab einer Temperatur von 305 °C koexistieren zunächst alle in dieser Verbindung auftretenden Phasen. Die Phasenumwandlungen sind im untersuchten Temperaturbereich bis 492,5 °C noch nicht vollständig abgeschlossen. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch keine weiteren Hochtemperaturmessungen vorgenommen werden. Eine zusätzliche Messung bei Raumtemperatur nach der Abkühlphase zeigt, dass die Phasenumwandlung reversibel verläuft.

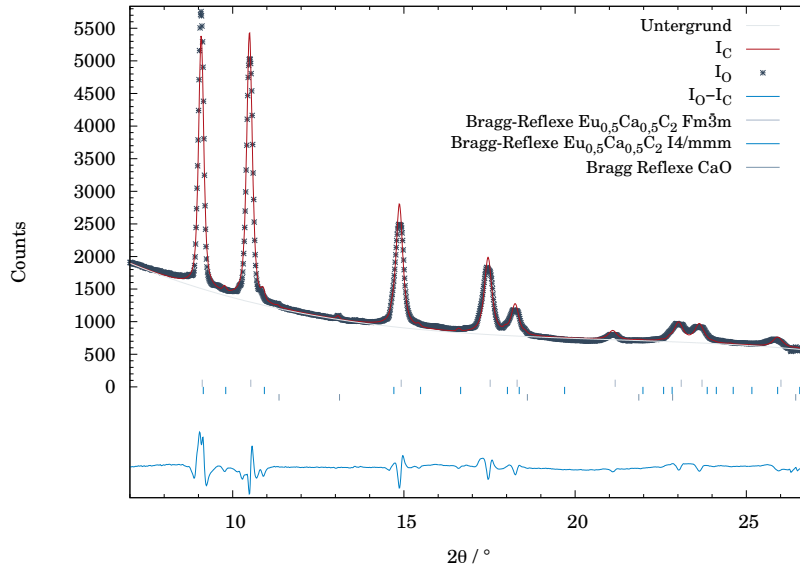
Die Analyse der Synchrotronpulverdiffraktogramme zeigt eine geringfügige Verunreinigung der Probe mit Calciumoxid (ca. 1%), die im Labor-Röntgenpulverdiffraktogramm nicht zu sehen war. Aufgrund der geringen Menge wird in der anschließenden Diskussion darauf nicht näher eingegangen. Die Rietveldverfeinerungen, Parameter der Verfeinerung und Atomlagen sind im Anhang in Kapitel 5.1 ab Seite 211 zu finden.



**Abb. 2.17:** Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten als Funktion von  $2\theta$  bei verschiedenen Temperaturen;  $T = 117,5\text{-}492,5\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA, Wellenlänge 0,551155 Å.

Ab einer Temperatur von  $417,5\text{ }^\circ\text{C}$  sind die beiden monoklinen Phasen mit den Raumgruppen  $C2/c$  und  $C2/m$  vollständig umgewandelt. Zur Bestätigung der Theorie der Mischungslücke wurden Rietveldverfeinerungen einerseits unter der Annahme gemacht, dass die beiden monoklinen Phasen dieselbe Zusammensetzung haben, demnach eine gemeinsame Hochtemperaturmodifikation besitzen; andererseits wurde angenommen, dass eine Mischungslücke der Phasen vorliegt und sich daher zwei Hochtemperaturmodifikationen ausbilden, die sich in ihrer Zusammensetzung und damit auch in ihren Volumina unterscheiden.

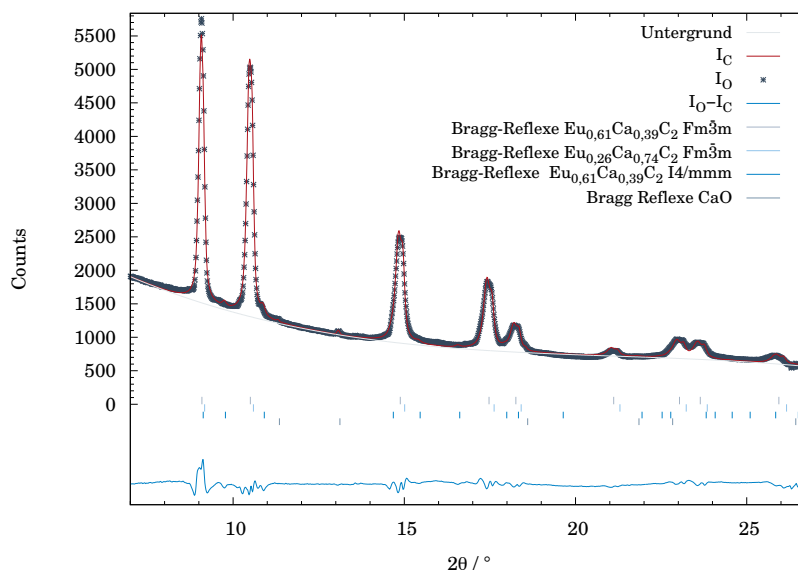
Abbildung 2.18 auf Seite 66 zeigt die Verfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  bei  $417,5\text{ }^\circ\text{C}$  unter Annahme einer einzelnen Hochtemperaturmodifikation. Die Profilanpassung zeigt, dass das berechnete Profil zu schmal für die gemessenen Reflexe ist. Die Intensität wird zunächst zu niedrig und dann zu stark berechnet, was sich in einer Systematik der Differenzlinie bemerkbar macht.



**Abb. 2.18:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  unter Annahme einer einzelnen Hochtemperaturmodifikation mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 417,5^\circ\text{C}$ ,  $0,3\text{ mm}$  Kapillare, DELTA, Wellenlänge  $0,551155\text{ \AA}$ .

Die Rietveldverfeinerung unter Annahme einer Mischungslücke ist in Abbildung 2.19 auf Seite 67 gezeigt. Deutlich erkennbar ist die bessere Profilanpassung. Zu höheren  $2\theta$  Winkeln zeigt sich eine Verbreiterung der Reflexe und ein Auftreten von Plateaus anstatt der Spitze eines Reflexes, was auf zwei Modifikationen mit geringem Volumenunterschied hindeutet. Die Differenzlinie zeigt keine erkennbare Systematik mehr. Die Güte der Verfeinerung ist mit  $R_p$  (0,0214/0,0297) und  $wR_p$  (0,0286/0,0364) zudem besser als bei der Verfeinerung mit nur einer kubischen Phase ( $R_p$  (0,0289/0,0526) und  $wR_p$  (0,0404/0,0679)). Die Ergebnisse der Hochtemperaturuntersuchungen an diesem System bestätigen somit die Existenz einer Mischungslücke für das System  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ . Bis zu einer Temperatur von  $492,5^\circ\text{C}$  existieren beide kubischen Phasen.

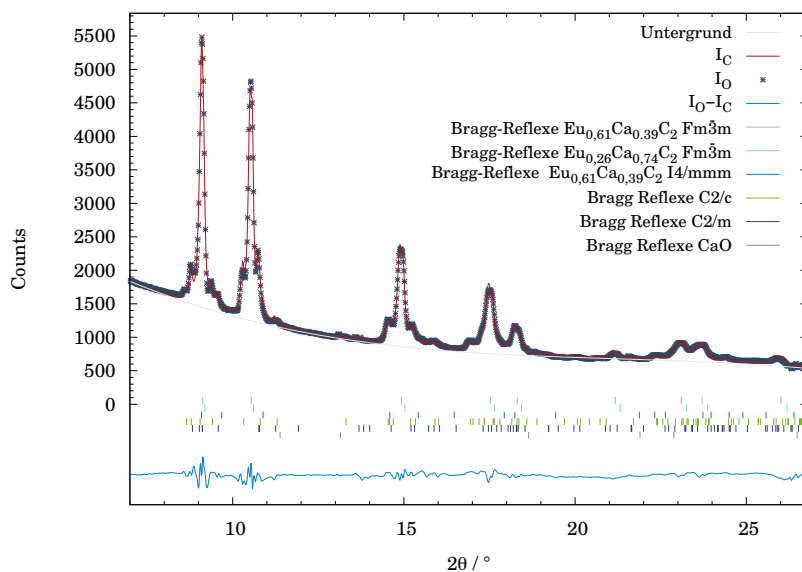
Beugungsexperimente bei noch höheren Temperaturen könnten in Zukunft zeigen, ob durch Diffusion bei höheren Temperaturen eine einzige kubische Phase der Zusammensetzung  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  entsteht.



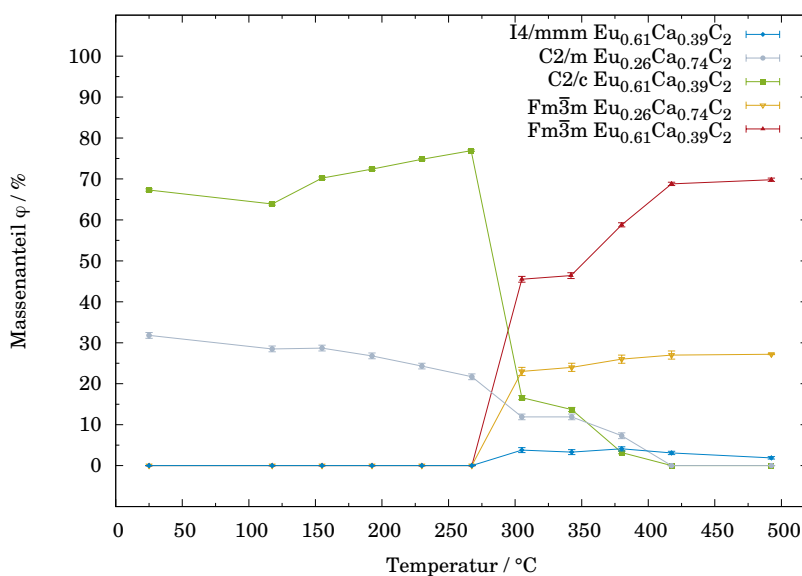
**Abb. 2.19:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit zwei kubischen Hochtemperaturmodifikationen und gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T=417,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA, Wellenlänge 0,551155 Å.

Im Bereich von 25 bis  $305^\circ\text{C}$  sind mindestens die zwei Phasen  $\text{CaC}_2\text{-II}$  und  $\text{CaC}_2\text{-III}$  koexistent. Die Rietveldanalysen (Anhang 5.29 ab Seite 211) lassen jedoch vermuten, dass eine weitere, unbekannte Modifikation auftritt. Durch die mangelnde Auflösung und eine starke Überlagerung der Reflexe ist eine Indizierung der Reflexlagen im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen. Modifikationen wie  $\text{CaC}_2\text{-I}$ , -II, -III, oder -IV mit verschiedenem Stoffmengenanteil an Europium sowie typische Verunreinigungen wurden überprüft und können ausgeschlossen werden.

Deutlich komplexer verhält sich die Substanz im Temperaturbereich zwischen  $305$  und  $380^\circ\text{C}$ . Hier sind sowohl zweimal der  $\text{CaC}_2\text{-IV}$  Typ als auch der  $\text{CaC}_2\text{-I}$ , -II und -III Typ koexistent, wenngleich der Anteil an  $\text{CaC}_2\text{-I}$  sehr gering ist. Das Auftreten des  $\text{CaC}_2\text{-I}$  Typs wurde bereits bei  $\text{EuC}_2$  zu höheren Temperaturen beobachtet. Die Modifikation ist dort nur über einen kleinen Temperaturbereich um  $365^\circ\text{C}$  stabil, tritt aber mit knapp 60% in deutlich größerem Massenanteil auf als in  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$ .<sup>[1,2]</sup> Abbildung 2.20 auf Seite 68 zeigt beispielhaft die Rietveldverfeinerung bei  $305^\circ\text{C}$ .



**Abb. 2.20:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke und gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 305\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA, Wellenlänge 0,551155 Å.



**Abb. 2.21:** Massenanteil der verschiedenen Modifikationen von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  als Funktion der Temperatur.

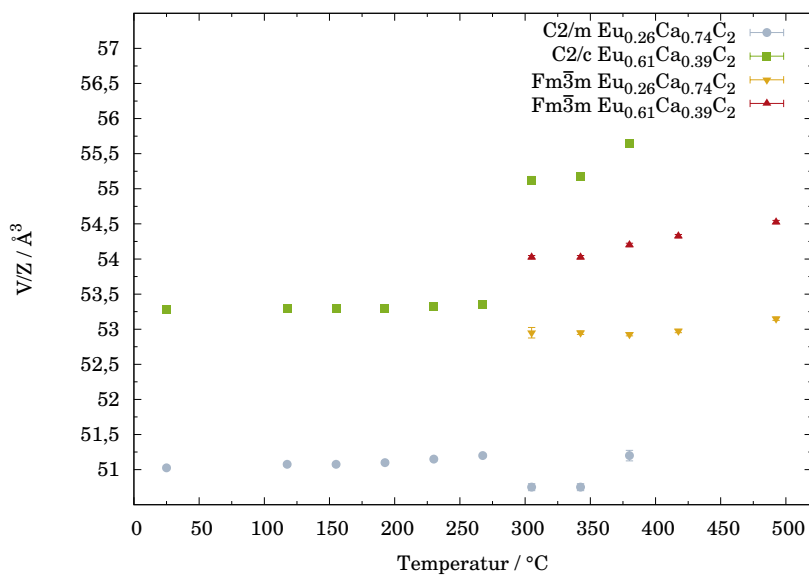


---

Abbildung 2.21 zeigt die Anteile der verschiedenen Modifikationen als Funktion der Temperatur. Bis zur Phasenumwandlung beträgt das Verhältnis von  $C2/c$  zu  $C2/m$  immer ungefähr 2:1. Ab 305 °C besitzt die kubische Hochtemperaturmodifikation den größten Massenanteil. Die Phasenumwandlung von  $C2/m$  in  $Fm\bar{3}m$  verläuft genau wie die Umwandlung von  $C2/c$  in  $Fm\bar{3}m$  über einen breiten Temperaturbereich von mehr als 100 °C. Nach abgeschlossener Phasenumwandlung haben die kubischen Modifikationen annähernd den gleichen prozentualen Massenanteil wie die Modifikationen in  $C2/c$  bzw.  $C2/m$ , aus denen sie jeweils entstanden sind.

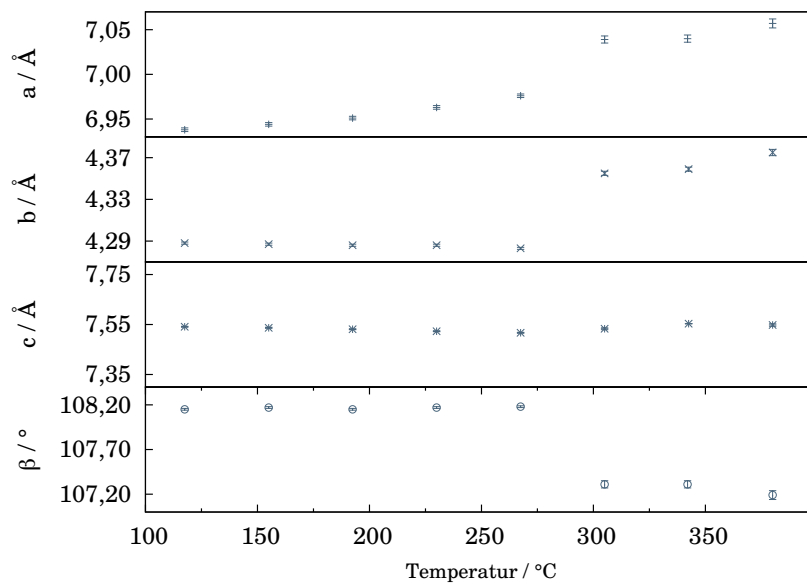
Die normierten Volumina der einzelnen Modifikationen sind in Abbildung 2.22 in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Die Volumina der beiden Modifikationen  $C2/m$  und  $C2/c$  steigen nur geringfügig mit der Temperatur an. Die Phasenumwandlung geht für beide Modifikationen einher mit einem Volumensprung für V/Z. Nach der Klassifikation von *Ehrenfest* handelt es sich daher um einen Phasenübergang erster Ordnung.<sup>[65,111]</sup>

Das Volumen der kubischen Modifikationen steigt anschließend mit der Temperatur an, wobei für die Modifikation mit  $\text{Eu}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{C}_2$  ein stärkerer Volumenanstieg zu verzeichnen ist. Der lineare Ausdehnungskoeffizient von  $\text{CaC}_2$  und  $\text{EuC}_2$  verhält sich im Vergleich zueinander hingegen ähnlich.<sup>[2,18]</sup>

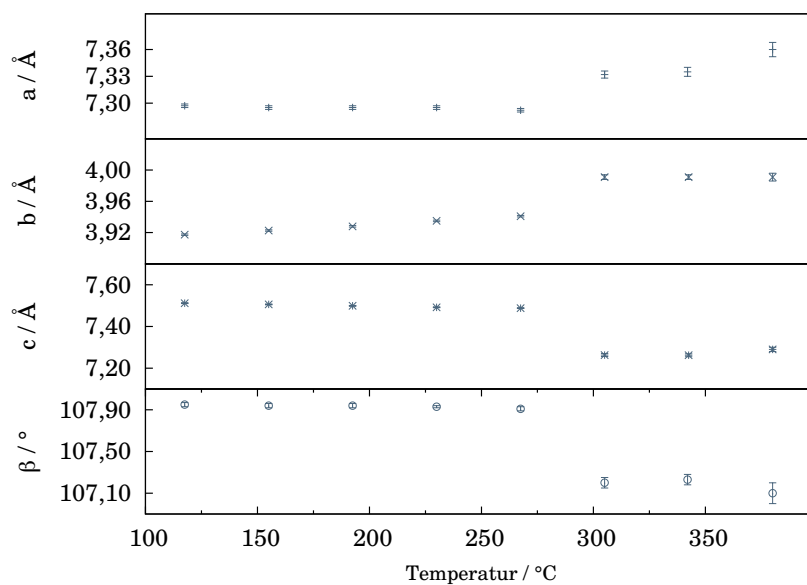


**Abb. 2.22:**  $V/Z$  von  $Eu_{0,5}Ca_{0,5}C_2$  mit Mischungslücke als Funktion der Temperatur; zur besseren Übersicht werden hier nur die monoklinen und kubischen Modifikationen gezeigt.

Dieses Verhalten spiegelt sich auch im temperaturabhängigen Verlauf der Gitterparameter wider, wie in den Abbildungen 2.23 und 2.24 auf Seite 71 zu sehen ist. Für  $C2/c$  zeigen - wie auch schon bei  $Eu_{0,9}Ca_{0,1}C_2$  - die a- und b-Achse eine starke Temperaturabhängigkeit. Anders verhält es sich bei der Modifikation in  $C2/m$ , dort zeigen alle drei Achsen eine Temperaturabhängigkeit, die am stärksten für die c-Achse ist. Ab einer Temperatur von 300 °C sind die Phasen nur noch zu einem geringen Prozentsatz vorhanden, was sich direkt in der Qualität der Anpassung der Parameter und einer leicht größeren Standardabweichung der Parameter für die einzelnen Phasen bemerkbar macht. Auffällig ist ein Sprung der Werte der Gitterparameter ab 305 °C, welcher mit einem extrem geringen Massenanteil der monoklinen Modifikationen und dementsprechend schwierigen Anpassung erklärt werden kann.



**Abb. 2.23:** Gitterparameter von  $\text{Eu}_{0,61}\text{Ca}_{0,39}\text{C}_2$  (alias  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$ ) in  $C2/c$  mit Mischungslücke in Abhängigkeit der Temperatur.



**Abb. 2.24:** Gitterparameter von  $\text{Eu}_{0,26}\text{Ca}_{0,74}\text{C}_2$  (alias  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$ ) in  $C2/m$  mit Mischungslücke in Abhängigkeit der Temperatur.

### DSC-Messungen

Die Übergangstemperatur von  $\text{CaC}_2$  in die kubische Hochtemperaturphase liegt bei  $490^\circ\text{C}$ , die von  $\text{EuC}_2$  bei  $375^\circ\text{C}$ . Durch die Bildung einer Mischkristallreihe sollten die Umwandlungstemperaturen der jeweiligen Verbindung im Vergleich zu den Randkomponenten abgesenkt sein und bei einer Mischung von 1:1 minimal werden. In Bezug auf die auftretende Mischungslücke sollten bei den Verbindungen mit  $x = 0,3-0,6$  zwei Übergangssignale zu beobachten sein.

Das Ermitteln der Phasenübergangstemperatur mittels Differenzkalometrie wird durch die zum Teil über einen großen Temperaturbereich verlaufenden Phasenübergänge erschwert. Diese Beobachtung konnte auch schon *Link* machen.<sup>[4]</sup> In vorausgehenden Arbeiten im Arbeitskreis *Ruschewitz* wurden von dieser Mischkristallreihe in einem Bereich von  $0,1 \leq x \leq 0,6$  DTA/TG-Messungen durchgeführt. Dort konnte ein endothermes Signal für die Verbindung  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{C}_2$  bei  $407^\circ\text{C}$  beim Aufheizvorgang registriert werden. Beim Abkühlen wird ein Signal bei  $398^\circ\text{C}$  detektiert. Die beiden Temperaturen können nicht direkt miteinander verglichen werden, um zu klären, ob diese Verbindungen eine Hysterese zeigen, da die Abkühlung passiv verlief.  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  zeigt ein Signal bei  $231^\circ\text{C}$  und bei  $226^\circ\text{C}$  in der Abkühlphase. Die Verbindungen mit  $x = 0,2-0,6$  zeigen dazu ein sehr breites, aber schwaches Signal zwischen  $350$  und  $500^\circ\text{C}$ , welches bisher nicht erklärt werden konnte.

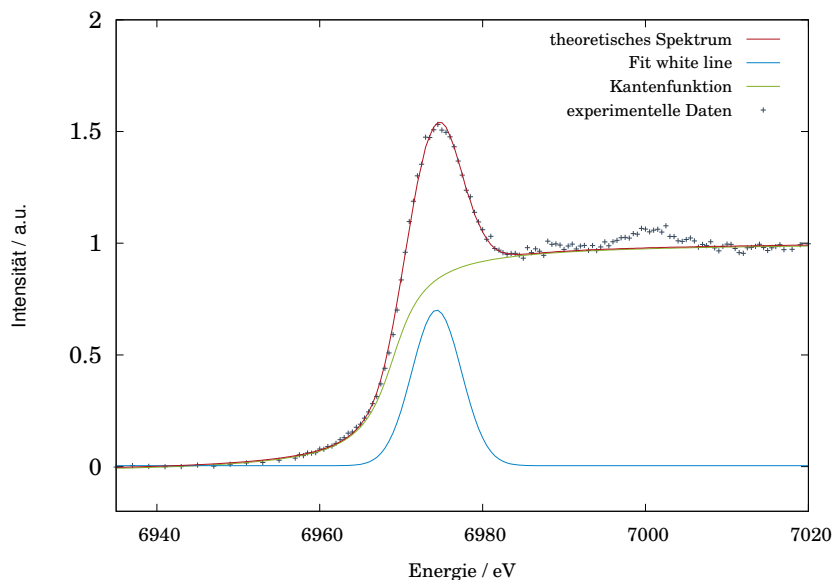
Mit Hilfe von DSC-Messungen wurden die Verbindungen zwischen einem Stoffmengenanteil von 50 % und 90 % Europium untersucht. Die DSC-Messungen aller untersuchten Verbindungen von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  sind im Anhang in Kapitel 5.1 ab Seite 199 gezeigt. Das Auftreten eines breiten Signals zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  kann nicht bestätigt werden. Wärmesignale, die auf einen Phasenübergang hindeuten, können tatsächlich nur für die Verbindungen mit einem Stoffmengenanteil von 0,5, 0,8 und 0,9 gefunden werden. Die Signale sind sehr schwach ausgeprägt. Für  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  werden zwei Signale bei  $230^\circ\text{C}$  und  $270^\circ\text{C}$  beobachtet. Die Temperaturen liegen im Vergleich zur Übergangstemperatur bei den Synchrotronbeugungsexperimenten deutlich zu niedrig. Dort wurde ein Bereich des Phasenüberganges von  $305-417^\circ\text{C}$  gefunden. Interessant ist allerdings, dass in der Abkühlphase nur noch ein einzelnes Signal bei ca.  $230^\circ\text{C}$  zu sehen ist. Die maximale Heiztemperatur lag bei  $600^\circ\text{C}$ . Verglichen mit der Synthesetemperatur von  $850^\circ\text{C}$  ist dies deutlich kälter, sodass Diffusionsprozesse eine untergeordnete Rolle spielen. Die Ausbildung eines einphasigen kubischen Systems erscheint bei diesen Temperaturen somit unwahrscheinlich. Die Daten sollen an dieser Stelle aufgrund der schwachen Signale zudem nicht überinterpretiert werden. Für die

Verbindung  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  existieren zwei endotherme Signale bei  $340^\circ\text{C}$  und  $270^\circ\text{C}$ . Der Bereich der Phasenumwandlung, der mit Hilfe von Rietveldverfeinerungen bestimmt wurde, liegt zwischen  $305^\circ\text{C}$  und  $342^\circ\text{C}$ . Das Signal bei  $270^\circ\text{C}$  kann nicht erklärt werden. Ein extrem schwach ausgeprägtes Signal bei  $350^\circ\text{C}$  zeigt die Verbindung  $\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{C}_2$ . Die Analyse der DSC-Messungen ist nicht eindeutig. Die Messungen sollten in jedem Fall mit verschiedenen Heizraten wiederholt werden und die Maximaltemperatur erhöht werden.

## Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)

Zur Bestimmung der Valenz des Europiumkations in der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  wurden an ausgewählten Verbindungen Röntgenabsorptionsspektren aufgenommen. Die Spektren mit Anpassung sind im Anhang 5.1 ab Seite 225 zu finden.

Alle Spektren zeigen, dass Europium in der Oxidationsstufe  $+2$  vorliegt. Die Verschiebung zum Maximum der *white line* von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  beträgt zwischen  $7,1$  -  $7,7$  eV. Die Differenz zwischen den beiden möglichen Valenzzuständen von Europium beträgt nach der Literatur ca.  $8$  eV.<sup>[127]</sup> Die *Least-Squares*-Anpassung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  ist in Abbildung 2.25 gezeigt.



**Abb. 2.25:** Ausschnitt der *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit experimentellen Daten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.

**Tab. 2.18:** Parameter der *Least-Squares*-Anpassungen der XANES-Spektren von  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ .

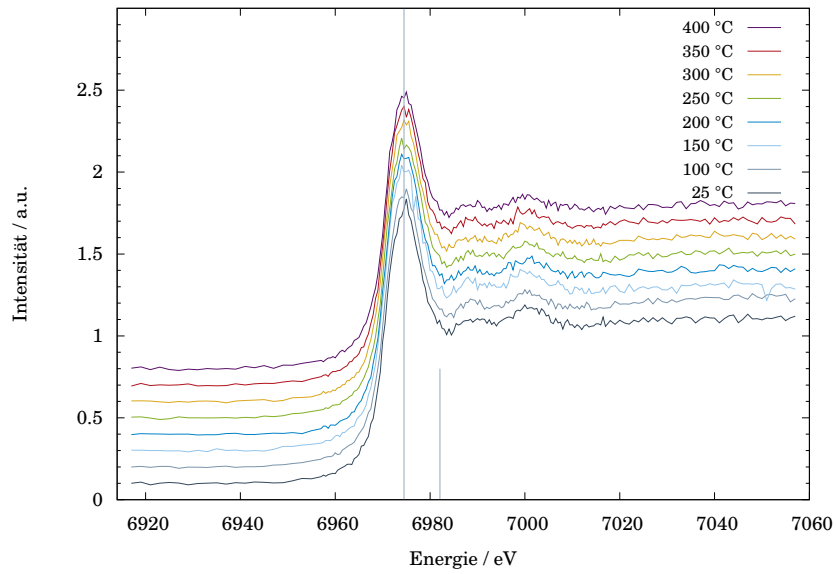
$x$		<i>Funktion</i>	$E^*/\text{eV}$	$A/\text{a.u.}$	$\sigma^{**}/\text{eV}$	Valenz
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Kante	Atan	6974,5	1,18	3,2	3,0
	$\text{Eu}^{3+}$	Gauß	6982,07	8,02	3,42	
0,2	Kante	Atan	6969,0	1,20	3,0	2,0
	$\text{Eu}^{2+}$	Gauß	6974,38	6,27	2,98	
0,3	Kante	Atan	6969,0	1,20	3,0	2,0
	$\text{Eu}^{2+}$	Gauß	6974,49	6,04	3,02	
0,4	Kante	Atan	6968,7	1,21	3,0	2,0
	$\text{Eu}^{2+}$	Gauß	6974,93	5,51	2,92	
0,5	Kante	Atan	6969,0	1,21	3,0	2,0
	$\text{Eu}^{2+}$	Gauß	6974,36	5,31	3,05	

\* $E_{Kante}$  = Umkehrpunkt der Funktion

\* $E_{\text{Eu}^{2+/3+}}$  = Maximum der Funktion

\*\* $\sigma$  = Wichtungsparameter

Die temperaturabhängige XANES-Spektroskopie an  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$  zeigt, dass für diese Verbindung kein Valenzwechsel zu hohen Temperaturen auftritt. Untersuchungen von *Link*<sup>[4]</sup> zeigen, dass es für Ytterbium in den Mischkristallreihen des Typs  $\text{Yb}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  in der Regel zu einer Valenzabnahme bei hohen Temperaturen kommt. Eine Valenz für Europium kleiner 2 ist nicht wahrscheinlich. Abbildung 2.26 zeigt die temperaturabhängigen XANES-Spektren. Offensichtliche Messartefakte, wie in den einzelnen XANES-Fits zu sehen, wurden aufgrund der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

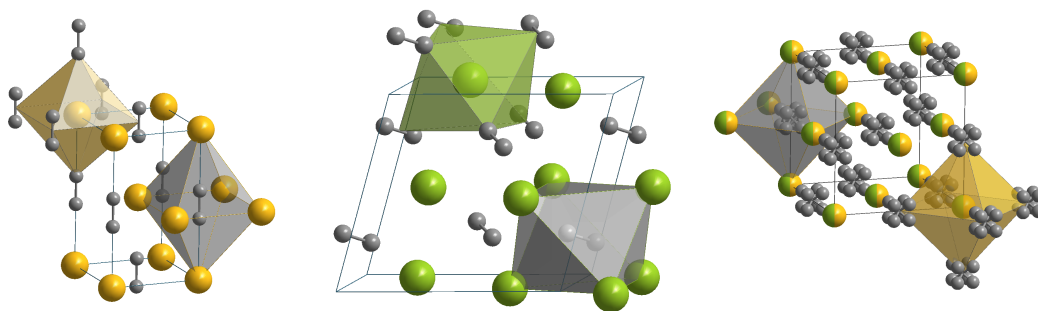


**Abb. 2.26:** Temperaturabhängige Röntgenabsorptionsspektren von  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$ . Offensichtliche Messartefakte wurden beim Erstellen der Graphik nicht berücksichtigt. Die beiden Linien verdeutlichen die aus den experimentellen Daten bei Raumtemperatur ermittelten Positionen der *white lines* für die beiden Valenzzustände  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  wobei  $E^{\text{Eu}^{2+}} < E^{\text{Eu}^{3+}}$  ist.

### 2.2.3 $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$

Durch Umsetzung der Elemente Barium, Europium und Kohlenstoff konnte die Mischkristallreihe der Zusammensetzung  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  mit  $0,1 \leq x \leq 0,9$  dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Des Weiteren wurden DSC- und XANES-spektroskopische Messungen an den Verbindungen durchgeführt.

Auch für die Mischung der binären Dicarbide  $\text{EuC}_2$  und  $\text{BaC}_2$  ist das Raumgruppenkriterium erfüllt, beide Randkomponenten kristallisieren bei Raumtemperatur im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Abbildung 2.27 zeigt die Elementarzelle und die Koordinationsumgebungen Metallkation und  $\text{C}_2$ -Hantel der kubischen Hochtemperaturmodifikation von  $\text{EuC}_2$  und  $\text{BaC}_2$  als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  sowie die Elementarzelle der für die jeweilige Randkomponente bei Raumtemperatur stabilen Modifikation. Die Differenz der Zellvolumina liegt bei knapp 18,3 %, die relative Ionenradiendifferenz beläuft sich bei einer Koordinationszahl von 6 auf 13,3 %. Die relative Differenz der Zellvolumina liegt über dem Wert von 15 %, der als Mischungsgrenze für intermetallischen Phasen angegeben wird.<sup>[29]</sup> Die relative Differenz der Ionenradien liegt leicht unter dem Bereich, der für die Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  berechnet wurde. Aus diesem Grund scheint die Ausbildung einer lückenlosen Mischkristallreihe unwahrscheinlich.

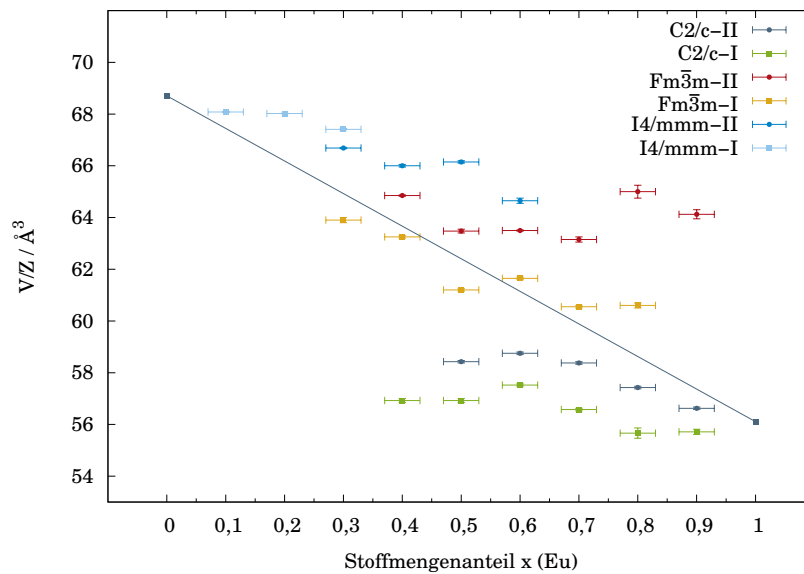


**Abb. 2.27:** Strukturtypen der Raumtemperaturmodifikationen von links:  $\text{EuC}_2$  ( $C2/c$ ), mittig:  $\text{BaC}_2$  ( $I4/mmm$ ) und rechts: der gemeinsamen Hochtemperaturmodifikation ( $Fm\bar{3}m$ ) von  $\text{EuC}_2$  und  $\text{BaC}_2$  als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  (● Europium, ● Barium), wobei eine statistische Besetzung der Metalllage angenommen wurde; links:  $\text{CaC}_2$ -I Typ, Mitte:  $\text{CaC}_2$ -II Typ, rechts: die Hochtemperaturmodifikation im  $\text{CaC}_2$ -IV Typ.



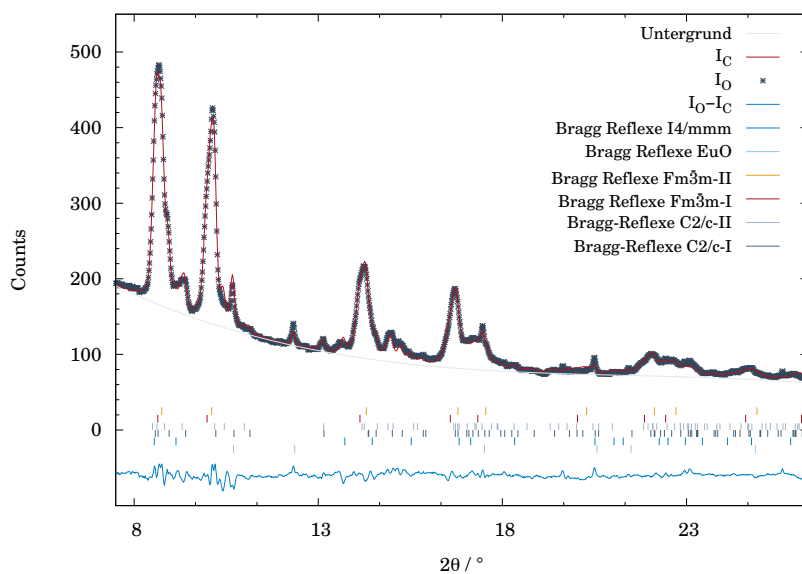
Als wahrscheinlich wird nach *Adachi* das Auftreten der kubischen Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur aufgrund der hohen Gitterspannung im System angenommen. Aufgrund der Größe des Bariumkations sollte die Hochtemperaturmodifikation bei höherem Europiumanteil eher auftreten als auf der bariumreichen Seite der Mischkristallreihe.<sup>[91,93]</sup> Für dieses System ist kein Valenzwechsel zu erwarten, da  $\text{Ba}^{2+}$  in oktaedrischer Koordination mit  $1,35 \text{ \AA}$ <sup>[110]</sup> einen größeren Ionenradius besitzt als  $\text{Eu}^{2+}$  und somit durch einen Valenzwechsel keine Gitterspannung abgebaut werden kann.

Die Analyse der Synchrotronpulverdiffraktogramme zeigt ein komplexes Phasenverhalten der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ . In Abbildung 2.28 sind die normierten Volumina aller untersuchten Mischkristallzusammensetzungen mit einer entsprechenden Einwaage von  $x=0,1-0,9$  mit  $\Delta x=0,1$  gezeigt. Auf der bariumreichen Seite tritt der  $\text{CaC}_2$ -I Strukturtyp auf. Ab einem Stoffmengenanteil von 30 % bis hin zu 90 % Europium tritt die kubische Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur auf.



**Abb. 2.28:** Normiertes Volumen der verschiedenen Modifikationen von  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  als Funktion des Stoffmengenanteils von Europium.

Die Rietveldverfeinerungen gestalteten sich aufgrund des ausgeprägten Polymorphismus dieser Mischkristallreihe als schwierig. Die besten Verfeinerungen gelangen mit der Annahme der Existenz von jeweils zwei Modifikationen pro Strukturtyp, die sich in ihren Volumina unterscheiden. Alle Rietveldverfeinerungen sind im Anhang in Kapitel 5.2 ab Seite 227 zu finden. Als Beispiel ist in Abbildung 2.29 die Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  gezeigt. Die Parameter der Verfeinerung sind in Tabelle 2.19 und 2.20 aufgelistet.



**Abb. 2.29:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , DELTA,  $0,551044\text{ \AA}$ .

**Tab. 2.19:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ .

Summenformel		$\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$		Kristallsystem			tet./ kub./ mon.
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	7,04(4)	4,374(2)	-	6,917(5)	-	132,3(1)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	4	36,6(1)	6,256(2)	-	-	-	244,8(2)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	4	16,9(2)	6,33(3)	-	-	-	253,9(3)
<i>C2/c-I</i>	4	21,65(8)	7,045(3)	4,406(2)	7,657(4)	107,35(3)	226,8(2)
<i>C2/c-II</i>	4	16,42(9)	7,178(4)	4,443(3)	7,743(5)	108,84(4)	233,7(2)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$	
Wellenlänge		0,551044 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Daten		1318		$R_p^*$		0,0225/0,0220	
Parameter		33		$R_{wp}^*$		0,0298/0,0222	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,01032	
<i>Constraints</i> (Eu, Ba)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>I4/mmm</i> )		0,0442	
<i>Constraints</i> Phasen		GW, $U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i> )		0,0298	
Gew % (EuO)		1,43(1)		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i> )		0,0385	
				$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c-I</i> )		0,0603	
				$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c-II</i> )		0,0589	

\*ohne / mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 2.20:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>I4/mmm</i>	Eu/Ba	<i>2a</i>	0	0	0	0,047(1)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,4168	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	Eu/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,047(1)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	Eu/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,047(1)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>C2/c-I</i>	Eu/Ba	<i>4e</i>	0	0,178(2)	1/4	0,047(1)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025
<i>C2/c-II</i>	Eu/Ba	<i>4e</i>	0	0,187(4)	1/4	0,047(1)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025

In den Tabellen 2.21, 2.22 und 2.23 sind die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen aufgelistet.

**Tab. 2.21:** Zellparameter der Modifikationen in der Raumgruppe *I4/mmm* für  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ .

<i>x</i>	<i>RG, Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a/Å</i>	<i>c/Å</i>	$V/\text{Å}^3$
0,10	<i>I4/mmm-I, 2</i>	100	4,3841(3)	7,0841(6)	136,16(3)
0,20	<i>I4/mmm-I, 2</i>	100	4,3810(2)	7,0879(5)	136,04(2)
0,30	<i>I4/mmm-I, 2</i>	35,96(9)	4,3848(7)	6,937(1)	133,37(5)
0,30	<i>I4/mmm-II, 2</i>	22,68(9)	4,3830(7)	7,018(1)	134,82(5)
0,40	<i>I4/mmm-II, 2</i>	9,89(5)	4,391(2)	6,8474(4)	132,0(1)
0,50	<i>I4/mmm-II, 2</i>	7,04(4)	4,374(2)	6,917(5)	132,3(1)
0,60	<i>I4/mmm-II, 2</i>	1,54(4)	4,387(4)	6,717(9)	129,3(2)

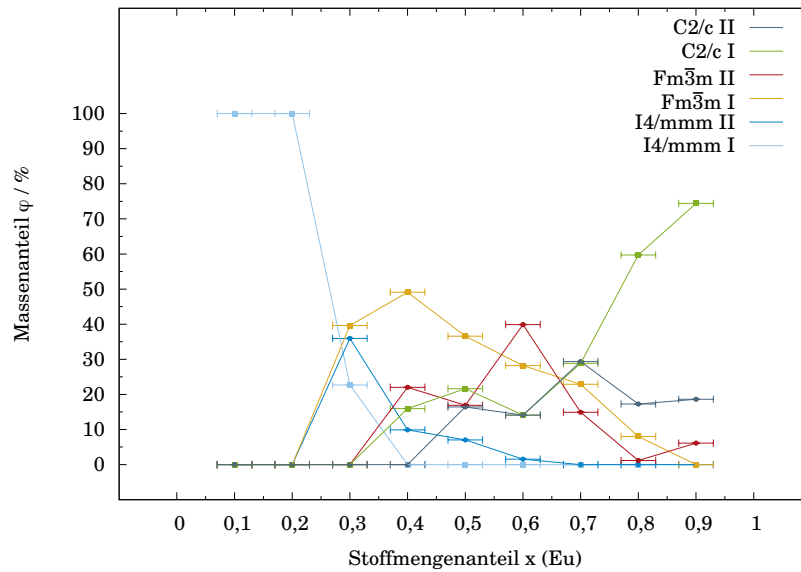
**Tab. 2.22:** Zellparameter der Modifikationen in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  für  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ .

$x$	$RG, Z$	$Gew.\%$	$a/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
0,30	$Fm\bar{3}m - I, 4$	39,62(8)	6,347(3)	255,6(4)
0,40	$Fm\bar{3}m - I, 4$	49,1(1)	6,325(2)	253,0(2)
0,50	$Fm\bar{3}m - I, 4$	36,6(1)	6,256(2)	244,8(2)
0,60	$Fm\bar{3}m - I, 4$	28,2(1)	6,271(2)	246,6(2)
0,70	$Fm\bar{3}m - I, 4$	22,9(1)	6,234(2)	242,2(2)
0,80	$Fm\bar{3}m - I, 4$	8,02(1)	6,235(3)	242,4(4)
0,40	$Fm\bar{3}m - II, 4$	22,0(1)	6,378(1)	259,4(1)
0,50	$Fm\bar{3}m - II, 4$	16,9(2)	6,33(3)	253,9(3)
0,60	$Fm\bar{3}m - II, 4$	39,9(1)	6,3246(7)	253,99(9)
0,70	$Fm\bar{3}m - II, 4$	14,9(1)	6,321(3)	252,6(4)
0,80	$Fm\bar{3}m - II, 4$	1,18(2)	6,39(1)	260(1)
0,90	$Fm\bar{3}m - II, 4$	6,11(5)	6,354(6)	256,5(7)

**Tab. 2.23:** Zellparameter der Modifikationen in der Raumgruppe  $C2/c$  für  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ .

$x$	$RG, Z$	$Gew.\%$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\beta/^\circ$	$V/\text{\AA}^3$
0,40	$C2/c, 4$	15,97(6)	7,031(5)	4,414(3)	7,685(9)	107,29(6)	227,7(3)
0,50	$C2/c - I, 4$	21,65(8)	7,045(3)	4,406(2)	7,657(4)	107,35(3)	226,8(2)
0,60	$C2/c - I, 4$	14,1(1)	7,109(3)	4,417(2)	7,704(5)	107,94(4)	230,1(2)
0,70	$C2/c - I, 4$	28,84(8)	7,026(3)	4,408(2)	7,654(4)	107,34(3)	226,3(2)
0,80	$C2/c - I, 4$	59,73(4)	6,9882(9)	4,3988(7)	7,571(1)	106,922(7)	222,66(8)
0,90	$C2/c - I, 4$	74,41(3)	6,9920(5)	4,3995(3)	7,5725(5)	106,928(5)	222,85(4)
0,50	$C2/c - II, 4$	16,42(9)	7,178(4)	4,443(3)	7,743(5)	108,84(4)	233,7(2)
0,60	$C2/c - II, 4$	14,1(1)	7,217(4)	4,449(3)	7,732(6)	108,82(4)	235,0(2)
0,70	$C2/c - II, 4$	29,34(7)	7,189(2)	4,432(2)	7,746(3)	108,91(2)	233,5(2)
0,80	$C2/c - II, 4$	17,25(9)	7,076(4)	4,392(3)	7,774(5)	108,08(4)	229,7(2)
0,90	$C2/c - II, 4$	18,6(1)	7,055(3)	4,421(2)	7,626(3)	107,72(4)	226,5(2)

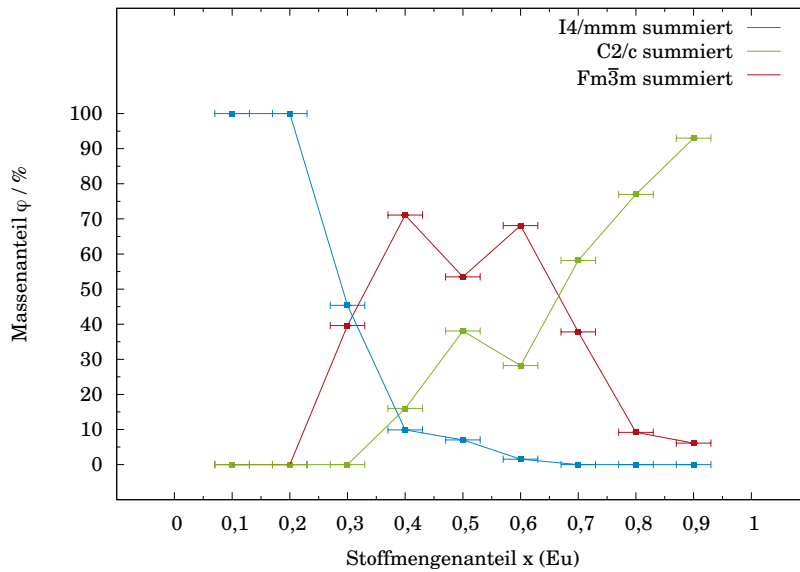
Die Massenanteile der auftretenden Modifikationen sind in Abbildung 2.30 gezeigt. Sie zeigen entsprechend der Anzahl der auftretenden Modifikationen ein kompliziertes Verhalten. *McColm* hat bei seinen untersuchten Mischkristallen der Lanthanoide ein Auftreten der kubischen Modifikationen nicht nur über einen Grenzwert der relativen Ionenradiendifferenzen von 14% wie von *Adachi* angegeben gefunden, sondern hat angemerkt, dass die maximale Absenkung der Phasenübergangstemperatur bei einer Zusammensetzung von 1:1 gefunden wurde und die kubische Phase eher auftritt wenn das Wirtsgitter das kleinere Kation beinhaltet. Für die Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  kann dieses Verhalten nicht beobachtet werden. Die tetragonale Modifikation tritt nur an der bariumreichen Seite auf. Die monokline Modifikation ab einem Stoffmengenanteil von 40% Europium und die kubischen Modifikationen treten wie erwartet im mittleren Bereich der Mischkristallreihe auf, der Anteil der kubischen Phase ist allerdings nicht in Richtung der europiumreichen Seite verschoben.



**Abb. 2.30:** Massenanteile der verschiedenen Modifikationen von  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  als Funktion des Stoffmengenanteils von Europium.

Die Anteile der kubischen Modifikationen zeigen Maxima bei Stoffmengenanteilen von 0,4 und 0,6 für Europium. Bei einer lückenlosen Mischkristallreihe würde man ein Maximum der kubischen Modifikation bei einem mittleren Stoffmengenanteil erwarten. Das Auftreten von jeweils isotypen Modifikationen mit verschiedenen Volumina und das Abweichen vom Vegard-Gesetz sprechen für das Auftreten einer Mischungslücke. Das komplexe Phasenverhalten lässt sich nicht vollständig interpretieren, aufgrund der vorhandenen Daten ist eine detaillierte Aussage nicht möglich.

In Abbildung 2.31 sind der Übersichtlichkeit halber die summierten Massenanteile der verschiedenen Modifikationen gezeigt. Grundsätzlich können die Beobachtungen von *Adachi* bestätigt werden. Die relative Ionenradiendifferenz von  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$  von 13,3% für eine Koordinationszahl von 6 liegt in dem Bereich, in dem *Adachi et al.* das Auftreten der kubischen Modifikation in anderen Mischkristallen mit Lanthanoidkationen beobachten konnten.<sup>[93]</sup> XANES-spektroskopische Messungen an der Europiumkante für ausgewählte Verbindungen dieser Mischkristallreihe zeigen, dass Europium ausschließlich zweiwertig vorliegt. Die Ergebnisse werden im nächsten Kapitel diskutiert.



**Abb. 2.31:** Massenanteile der verschiedenen Modifikationen von  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  als Funktion des Stoffmengenanteils von Europium.

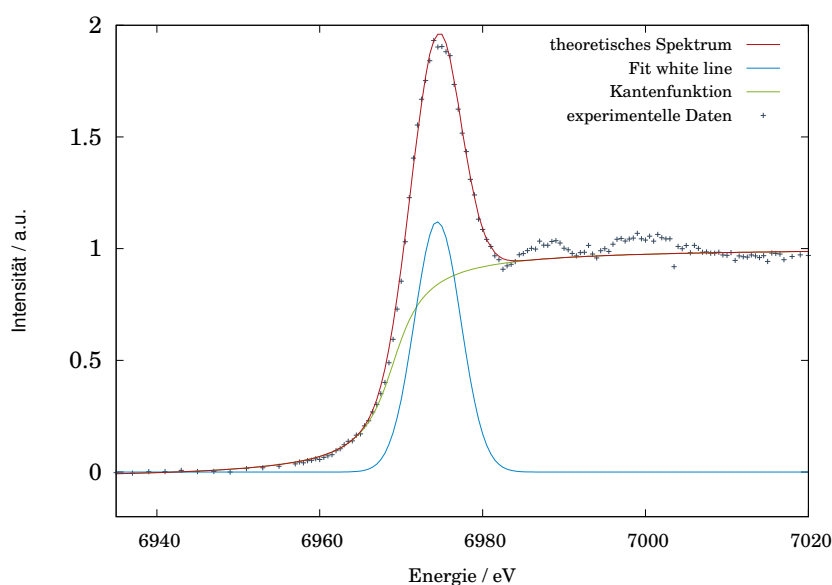
An allen Verbindungen dieser Mischkristallreihe wurden differenzkalorimetrische Messungen durchgeführt. Außer bei  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$  konnte bei keiner der Verbindungen ein Wärmesignal beobachtet werden. Die DSC-Messungen von  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$  und  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$  sind beispielhaft im Anhang in Kapitel 5.2 auf Seite 244 gezeigt. Die DSC-Messung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$  zeigt ein endothermes Signal bei ca.  $355^\circ\text{C}$ . Die Temperatur ist im Vergleich zur Umwandlungstemperatur von  $\text{EuC}_2$  mit  $375^\circ\text{C}$  entsprechend den Erwartungen leicht abgesenkt.



## Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)

Zur Bestimmung der Valenz des Europiumkations in der Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  wurden an ausgewählten Verbindungen Röntgenabsorptionsspektren aufgenommen. Die Spektren mit Anpassung sind im Anhang in Kapitel 5.2 ab Seite 245 zu finden.

Die XANES-spektroskopischen Messungen an allen untersuchten Verbindungen zeigen, dass Europium in der Oxidationsstufe +2 vorliegt. Die Verschiebung zum Maximum der *white line* von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  beträgt 7,32 bis 7,58 eV (s. Tab. 2.24 auf Seite 86). Die Differenz zwischen den beiden möglichen Valenzzuständen  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  beträgt laut Literatur ca. 8 eV.<sup>[127]</sup> Die *Least-Squares*-Anpassung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  ist in Abbildung 2.32 gezeigt.



**Abb. 2.32:** Ausschnitt der *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  mit experimentellen Daten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.

**Tab. 2.24:** Parameter der *Least-Squares*-Anpassungen der XANES-Spektren von  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  mit der Anpassung von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  als Referenz.

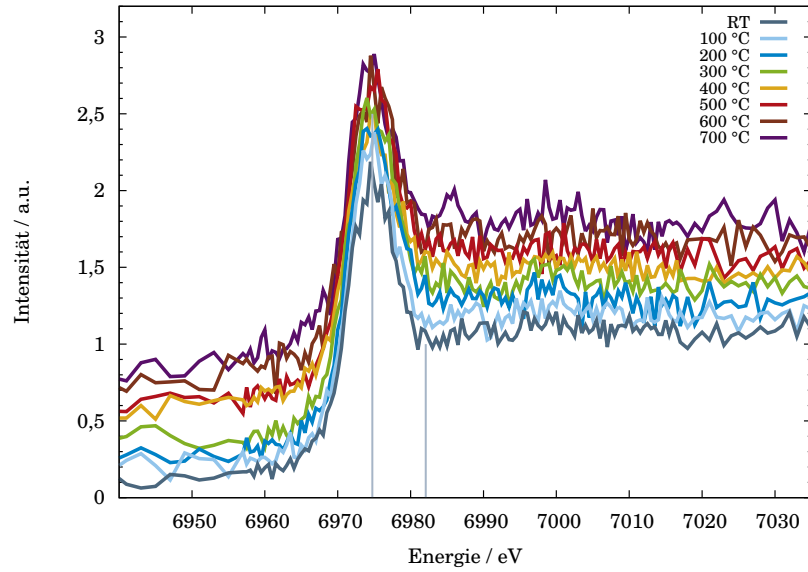
$x$		<i>Funktion</i>	$E^*/\text{eV}$	$A/\text{a.u.}$	$\sigma^{**}/\text{eV}$	Valenz
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Kante	Atan	6974,5	1,18	3,2	3,0
	$\text{Eu}^{3+}$	Gauß	6982,07	8,02	3,42	
0,1	Kante	Atan	6969,0	1,18	2,9	2,0
	$\text{Eu}^{2+}$	Gauß	6974,75	7,43	2,60	
0,2	Kante	Atan	6968,7	1,22	2,2	2,0
	$\text{Eu}^{2+}$	Gauß	6974,63	9,41	2,70	
0,5	Kante	Atan	6969,0	1,21	3,0	2,0
	$\text{Eu}^{2+}$	Gauß	6974,48	8,01	2,85	
0,7	Kante	Atan	6969,0	1,21	3,0	2,0
	$\text{Eu}^{2+}$	Gauß	6974,51	6,50	2,93	

\* $E_{Kante}$  = Umkehrpunkt der Funktion

\* $E_{\text{Eu}^{2+/3+}}$  = Maximum der Funktion

\*\* $\sigma$  = Wichtungsparameter

Abbildung 2.33 zeigt, dass für  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$  auch kein Valenzwechsel zu hohen Temperaturen auftritt. Offensichtliche Messartefakte, wie bei den XANES-Fits zu sehen, wurden aufgrund der Übersichtlichkeit bei der Erstellung der Graphen nicht abgebildet.



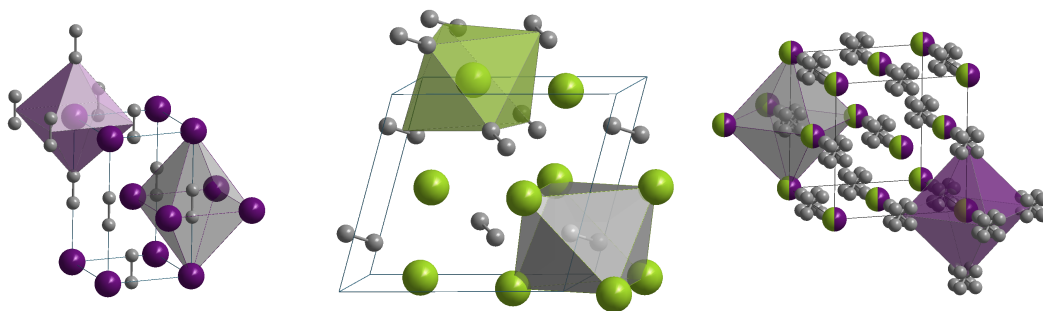
**Abb. 2.33:** Temperaturabhängige Röntgenabsorptionsspektren von  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$ . Offensichtliche Messartefakte wurden beim Erstellen der Graphik nicht berücksichtigt. Die beiden Linien verdeutlichen die aus den experimentellen Daten bei Raumtemperatur ermittelten Positionen der *white lines* für die beiden Valenzzustände  $\text{Eu}^{2+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  wobei  $E^{\text{Eu}^{2+}} < E^{\text{Eu}^{3+}}$  ist.

### 2.2.4 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$

Die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  ist ein Beispiel dafür, dass die Darstellung einer lückenlosen Mischkristallreihe auch dann möglich ist, wenn die Randkomponenten bei Raumtemperatur nicht isotyp zueinander kristallisieren.

$\text{EuC}_2$  kristallisiert bei Raumtemperatur ausschließlich im monoklinen Kristallsystem in  $C2/c$ , während  $\text{YbC}_2$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$  vorliegt. Allerdings zeigen beide Systeme die gleiche Hochtemperaturmodifikation ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z = 4$ ). Abbildung 2.34 zeigt die Elementarzelle und die Koordinationsumgebungen von Metallkation und  $\text{C}_2$ -Hantel der kubischen Hochtemperaturmodifikation von  $\text{YbC}_2$  und  $\text{EuC}_2$  als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  sowie die Elementarzelle der für die jeweilige Randkomponente bei Raumtemperatur stabilen Modifikation.

Da die Synthese wie bei allen hier in der Arbeit vorgestellten Mischkristallreihen aus den Elementen über die Schmelze der Metalle erfolgt, bildet sich zunächst die bei den Synthesetemperaturen stabile Hochtemperaturmodifikation, welche sich beim Abkühlen in die Raumtemperaturmodifikation umwandelt. In einigen Fällen bildet die kubische Hochtemperaturmodifikation auch bei Raumtemperatur die stabile Phase. Die relativen Ionenradiendifferenzen für die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  betragen für den dreiwertigen Zustand von Ytterbium 26 %, für den zweiwertigen 13 %. Die relative Volumendifferenz der binären Randkomponenten beträgt 28 %.



**Abb. 2.34:** Strukturtypen der Raumtemperaturmodifikationen von  $\text{YbC}_2$  ( $I4/mmm$ ),  $\text{EuC}_2$  ( $C2/c$ ) und der gemeinsamen Hochtemperaturmodifikation ( $Fm\bar{3}m$ ) als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  (● Europium, ● Ytterbium), wobei eine statistische Besetzung der Metallage angenommen wurde; links:  $\text{CaC}_2$ -I Typ, Mitte:  $\text{CaC}_2$ -II Typ, rechts: die Hochtemperaturmodifikation im  $\text{CaC}_2$ -IV Typ.

---

Die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  konnte im Arbeitskreis *Ruschewitz* bereits erfolgreich dargestellt werden, allerdings war die Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme und Synchrotronbeugungsdaten von mäßiger Qualität.<sup>[4]</sup> Auffällig ist, dass das strukturelle Verhalten dieser Mischkristallreihe deutliche Unterschiede zu  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  aufweist, abgesehen vom Auftreten der Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur, obwohl zweiwertiges  $\text{Eu}^{2+}$  mit  $1,17 \text{ \AA}$  quasi über einen identischen Ionenradius wie  $\text{Sr}^{2+}$  ( $1,18 \text{ \AA}$ ) verfügt.

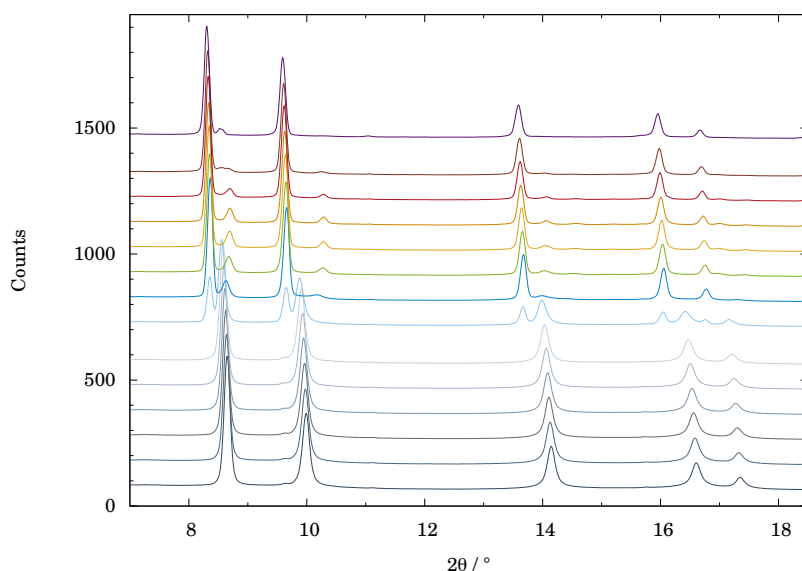
Dieses Kapitel soll dazu dienen, die bisher gewonnen Erkenntnisse zu überprüfen, ggf. zu verifizieren und zu ergänzen. Dazu wurden temperaturabhängige Beugungsuntersuchungen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung am DESY und ESRF durchgeführt. Zusätzlich wurden XANES-Spektren aufgenommen, um das Auftreten einer zweiten kubischen Modifikation im Detail zu untersuchen.

Zunächst werden die durch *Link*<sup>[6]</sup> gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst. Die Verbindungen mit einem Stoffmengenanteil von  $\text{Yb} \geq 0,7$  kristallisieren im  $\text{CaC}_2$ -I Typ, in dem auch  $\text{YbC}_2$  kristallisiert. Zwischen  $0,2 < x < 0,7$  ist aufgrund der hohen Differenz der relativen Ionenradiendifferenzen der  $\text{CaC}_2$ -IV Typ stabilisiert, ähnlich wie es in  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  gefunden wird. Für  $x \leq 0,2$  tritt - wie bei  $\text{EuC}_2$  - der  $\text{CaC}_2$ -II Typ auf. Die Volumina der kubischen und tetragonalen Verbindungen entsprechen der Vegard-Beziehung. Allein die Volumina der monoklinen Verbindungen liegen über den aufgrund der Vegardschen Regel erwarteten Werten. Passend dazu wurde für die beiden Verbindungen mittels XANES-Spektroskopie eine mittlere Valenz von 2,20 ( $x=0,1$ ) und 2,24 ( $x=0,2$ ) für Ytterbium gefunden. Für die tetragonalen Verbindungen wurde eine mittlere Yb-Valenz zwischen 2,76 und 2,82 ermittelt, vergleichbar zu der Yb-Valenz in  $\text{YbC}_2$  von 2,81. Überraschend zeigen die kubischen Verbindungen mit 2,89-2,91 eine höhere Valenz als Ytterbium in  $\text{YbC}_2$ <sup>[3]</sup>. Zu hohen Temperaturen zeigen einige Zusammensetzungen dieser Mischkristallreihe eine Besonderheit. Neben der schon häufig beobachteten Phasenumwandlung in die kubische Hochtemperaturmodifikation zeigen die zunächst bei Raumtemperatur in der tetragonalen Modifikation kristallisierende Verbindung  $\text{Yb}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{C}_2$  und die kubische Verbindung  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  einen Volumensprung bzw. das Auftreten einer zweiten kubischen Modifikation. Diese Beobachtungen konnten durch die Analyse von Synchrotronpulverdiffraktogrammen gemacht werden. Die monokline Verbindung  $\text{Yb}_{0,2}\text{Eu}_{0,8}\text{C}_2$  zeigt hingegen eine zu erwartende lineare Ausdehnung des Zellvolumens mit steigender Temperatur im untersuchten Temperaturbereich von 25 bis  $390 \text{ }^\circ\text{C}$ , abgesehen

von einer ungewöhnlich niedrigen Umwandlungstemperatur zwischen 300 °C und 330 °C, im Vergleich zu den anderen Verbindungen der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ . Ob oberhalb der untersuchten Temperatur eine zweite kubische Phase auftritt, ist bisher nicht geklärt. Mit Hilfe von DSC-Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass die Umwandlungstemperaturen im Vergleich zu den Randkomponenten  $\text{YbC}_2$  und  $\text{EuC}_2$ , abgesenkt sind.<sup>[4]</sup>

### $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$

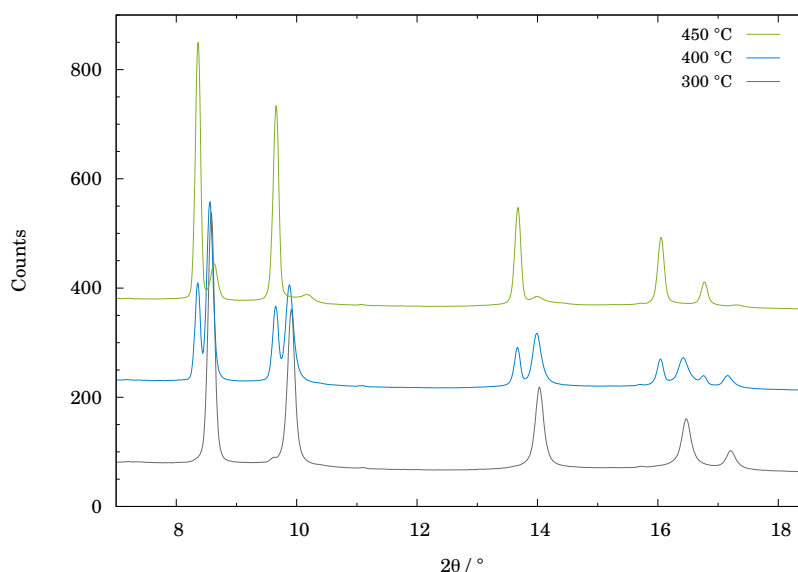
An diesem System konnten erstmalig simultan Synchrotronpulverdiffraktometrie und XANES-Spektroskopie an der K-Kante der Elemente Ytterbium und Europium durchgeführt werden. Abbildung 2.35 zeigt die Synchrotronpulverdiffraktogramme zwischen 50 und 800 °C in 50 °C-Schritten.



**Abb. 2.35:** Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur; von unten: 50 - 300 °C, 400 - 700 °C und 800 °C; 0,3 mm Kapillare, ESRF Wellenlänge 0,50544 Å.

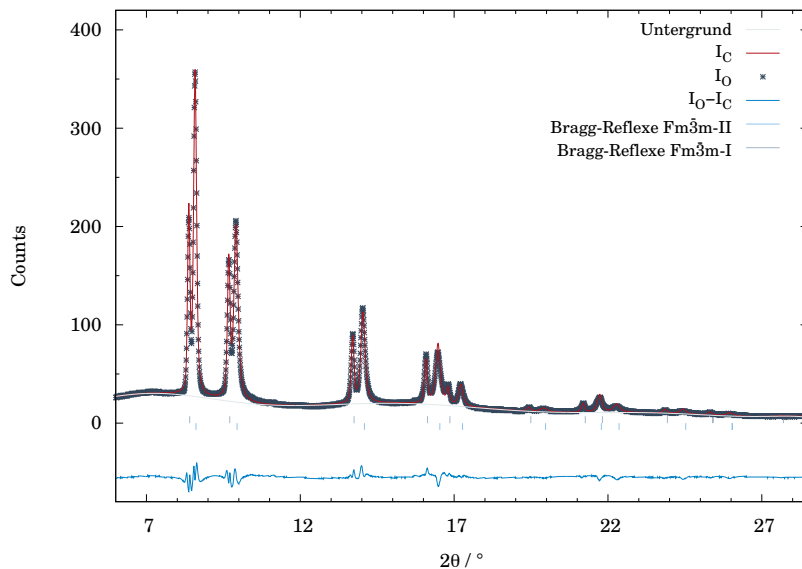
Die Verbindung kristallisiert bei Raumtemperatur phasenrein in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ . Bei der Untersuchung des temperaturabhängigen Verhaltens zeigte sich, dass ab 400 °C ein Übergang zu einer zweiten isotypen kubischen Modifikation mit größerem Volumen erfolgt. Bei 400 °C koexistieren diese beiden Phasen, oberhalb dieser Temperatur scheint die Umwandlung abgeschlossen. Es treten jedoch neue Reflexe auf, die im Rahmen dieser Arbeit nicht identifiziert werden konnten. Abbildung 2.36 zeigt zur Verdeutlichung einen vergrößerten Ausschnitt.

Bei den Beugungsexperimenten kam es bei 350 °C und 750 °C zu einem Ausfall des Detektors. Die Messungen wurden in der Abkühlphase nachgeholt. Aufgrund einer nicht definierten Kühlrate wurden diese Synchrotronpulverdiffraktogramme aber nicht zum direkten Vergleich herangezogen. Die Reversibilität der Phasenumwandlung wird allerdings durch die Messung bei 350 °C bestätigt, auch hier sind die gleichen Fremdreflexe wie in Abbildung 2.36 im Diffraktogramm bei 450 °C, bei  $2\theta$ -Werten von ca. 8,7° 10,2° und 14°, zu beobachten.

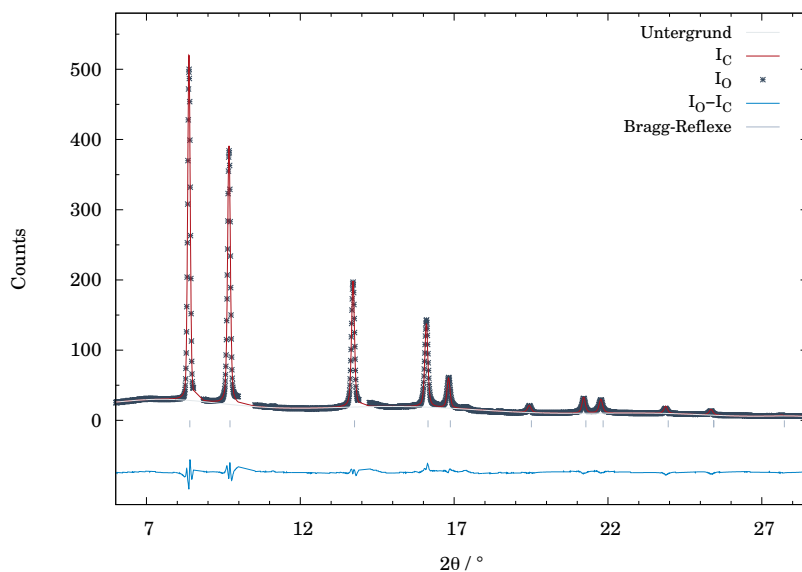


**Abb. 2.36:** Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  bei 300, 400 und 450 °C; 0,3 mm Kapillare, ESRF Wellenlänge 0,50544 Å.

Das Auftreten einer zweiten kubischen Modifikation bestätigt die bisherigen Ergebnisse,<sup>[4]</sup> der Temperaturbereich der Umwandlung zwischen 300-450 °C liegt im Vergleich deutlich niedriger (480-510 °C<sup>[4]</sup>). Der Phasenübergang verläuft für die bekannten Mischkristallreihen des Typs  $\text{Yb}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  im Vergleich zu den Phasenübergängen der Randkomponenten über einen großen Temperaturbereich<sup>[4]</sup>, wie es für  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  auch beobachtet werden kann. Abbildung 2.37 zeigt die Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  bei 400 °C und Abbildung 2.38 bei 450 °C. Die Bereiche, in denen die Fremdreflexe auftraten, wurden herausgeschnitten. Alle weiteren Rietveldverfeinerungen, Daten und Atomlagen zu dieser Verbindung sind im Anhang in Kapitel 5.3 ab Seite 247 zu finden.



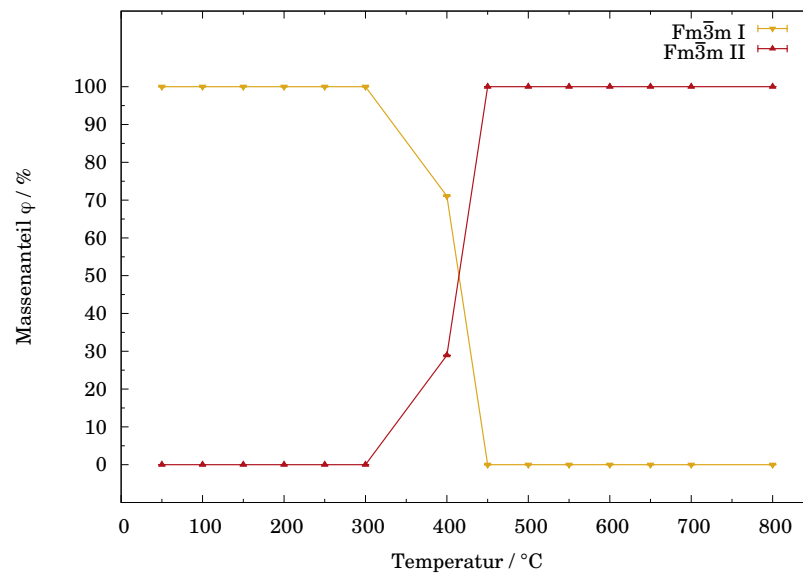
**Abb. 2.37:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund bei  $400\text{ °C}$ ; ESRF,  $0,5\text{ mm}$  Kapillare,  $\lambda = 0,50544\text{ Å}$ .



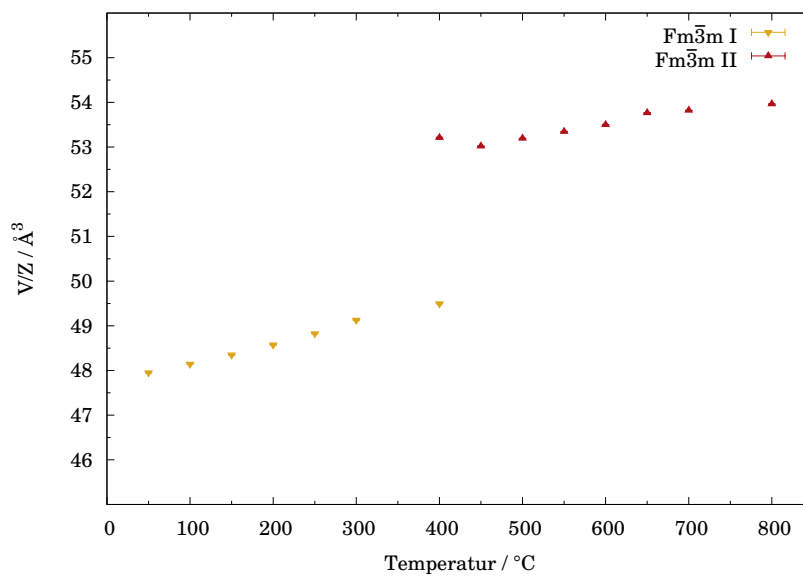
**Abb. 2.38:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund bei  $450\text{ °C}$ . Die Bereiche der nicht identifizierbaren Phase wurden ausgeschnitten;  $0,5\text{ mm}$  Kapillare, ESRF Wellenlänge  $0,50544\text{ Å}$ .



Abbildung 2.39 zeigt die Massenanteile der auftretenden Modifikationen in  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ ,  
 Abbildung 2.40 die dazugehörigen normierten Volumina als Funktion der Temperatur.



**Abb. 2.39:** Massenanteile der verschiedenen Modifikationen in  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  als Funktion der Temperatur.



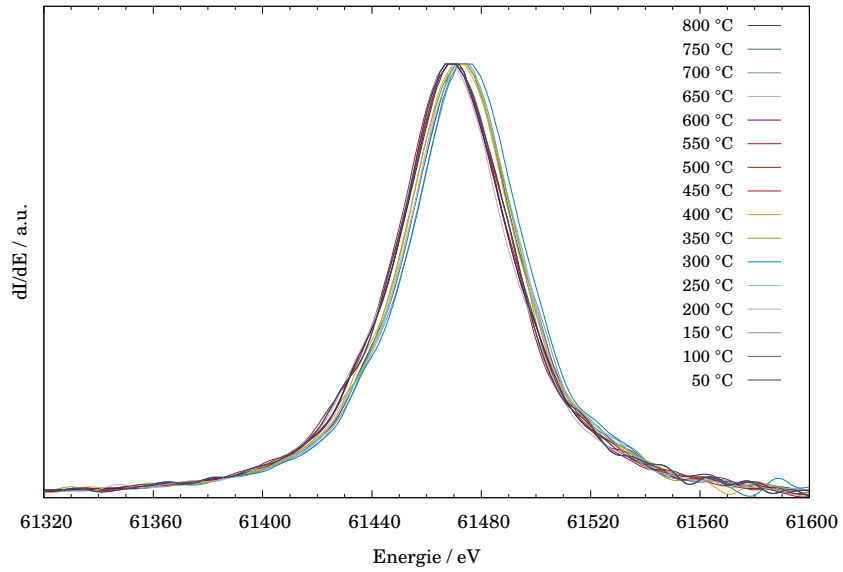
**Abb. 2.40:**  $V/Z$  von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  als Funktion der Temperatur.

Der Volumensprung der kubischen Hochtemperaturmodifikation I in die kubische Hochtemperaturmodifikation II liegt im Bereich von 7,5%. Nach der Klassifikation von *Ehrenfest* müsste es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung handeln.<sup>[65,111]</sup> Allerdings ist dieser Volumensprung nicht mit einer Änderung der Symmetrie verknüpft, wie es sonst bei Phasenübergängen in Festkörpern üblich ist.<sup>[112]</sup> Nach *Christy* können Phasenübergänge ohne Symmetrieänderung auch als Phasenübergang nullter Ordnung bezeichnet werden.<sup>[113]</sup> Bei dem für die Dicarbide üblichen Phasenübergang erster Ordnung von der monoklinen bzw. tetragonalen Modifikation in die kubische Hochtemperaturmodifikation ist im Vergleich der Volumensprung in den meisten Fällen nicht so stark ausgeprägt.<sup>[1,2,4,18]</sup> Die Ursache dieses relativ großen Volumensprungs kann ein Valenzwechsel des Ytterbium- und/oder Europiumkations sein. Bisher konnte in  $\text{EuC}_2$  nur unter hohem Druck ein Valenzwechsel gefunden werden<sup>[66]</sup>, während Ytterbium in der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  ausgeprägte Valenzwechsel zeigt.<sup>[5]</sup>

### Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)

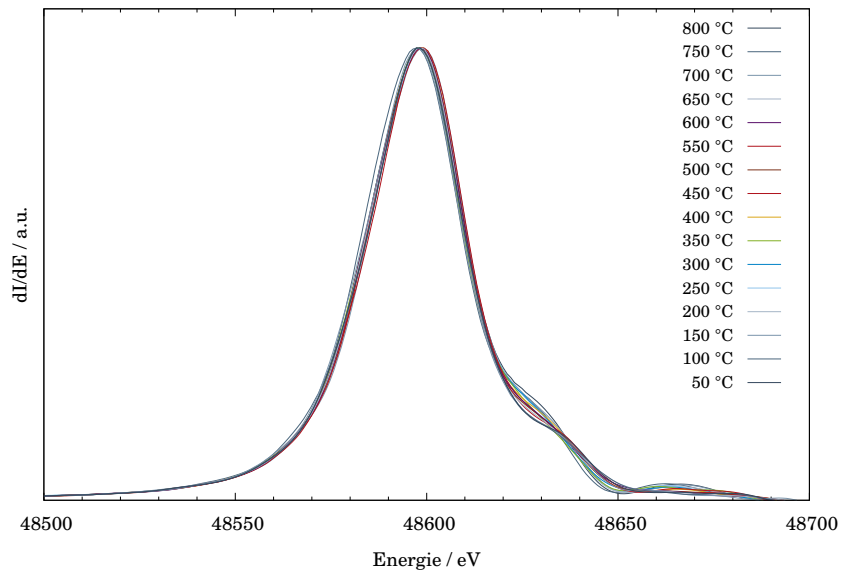
Durch die Aufnahme von XANES-Spektren am ESRF ließ sich die Valenz von Ytterbium und Europium erstmalig simultan in Kombination mit der Röntgenbeugung untersuchen. Bisher konnte weder in  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  noch in  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  ein Valenzwechsel von Europium beobachtet werden.  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  ist ein Beispiel für eine Mischkristallreihe mit zwei Lanthanoid-Kationen, wovon das Europiumkation in allen bisherigen Untersuchungen eher zu den Erdalkalimetallen gezählt werden konnte. Ein Valenzwechsel von dem zweiwertigen in den dreiwertigen Zustand von Europium würde für das System eine deutliche Reduzierung der Gitterspannung im System bedeuten. Die größtmögliche Absenkung wird für einen Valenzwechsel beider Kationen erwartet. Ein Valenzwechsel von Ytterbium in den zweiwertigen Zustand und von Europium in den dreiwertigen Zustand reduziert die relative Ionenradiendifferenz von 26 auf 7%. Die drastische Absenkung der Gitterspannung macht einen Valenzwechsel für beide Lanthanoidkationen wahrscheinlich, allerdings wäre dann das Auftreten der kubischen Modifikation nicht mehr mit dem Modell von *Adachi* und *McColm* erklärbar.

Die Auswertung der Kantenlage aller aufgenommenen Spektren für Ytterbium ist in Abbildung 2.41 zu sehen. Um die K-Kante von Ytterbium bzw. Europium zu bestimmen, wurden die Spektren durch eine *Fast-Fourier*-Transformation geglättet und die erste Ableitung bestimmt. Die Ytterbiumvalenz in  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  bei Raumtemperatur beträgt 2,89.<sup>[4]</sup> Die Maxima der ersten Ableitung geben die Kantenlage der einzelnen Metalle wieder.



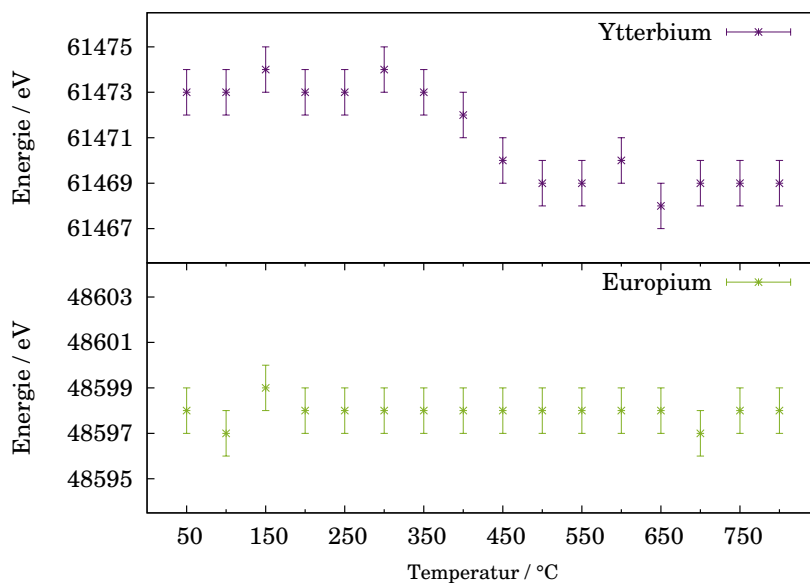
**Abb. 2.41:** Erste Ableitung der XANES-Spektren für Ytterbium (K-Kante) in  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ . Die Maxima der Graphen zeigen die Lage der Absorptionskante in Abhängigkeit der Temperatur an.

Die erste Ableitung der Spektren für Europium (K-Kante) in  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  ist in Abbildung 2.42 gezeigt. Im Gegensatz zu den Spektren für Ytterbium kann für Europium keine Verschiebung der Maxima zu höheren Temperaturen beobachtet werden.



**Abb. 2.42:** Erste Ableitung der XANES-Spektren für Europium (K-Kante) in  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ . Die Maxima der Graphen zeigen die Lage der Absorptionskante in Abhängigkeit der Temperatur an.

Abbildung 2.43 verdeutlicht die Temperaturabhängigkeit der K-Kanten von Ytterbium und Europium in  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ . Anhand dieser Messergebnisse kann eindeutig bestätigt werden, dass der Valenzwechsel allein durch das Ytterbiumkation verursacht wird. Für Europium kann keine Verschiebung der K-Kante zu höheren Temperaturen festgestellt werden. Der erwartete Wert für eine Verschiebung der Kantenlage der Lanthanoiden bei einem Valenzwechsel zwischen zwei und dreiwertigem Zustand liegt bei etwa 7-10 eV.<sup>[126,127]</sup> Es ergibt sich eine leichte Verschiebung der Maxima für die K-Kante des Ytterbiums zwischen 300 und 450 °C. Der Valenzwechsel findet nicht sprunghaft, sondern über 150 °C eher kontinuierlich statt. Die Ergebnisse passen exakt zu dem Temperaturbereich, der mit Hilfe der Synchrotronpulverdiffraktometrie für den Phasenwechsel in die zweite kubische Hochtemperaturmodifikation bestimmt wurde.



**Abb. 2.43:** Energien der Absorptionskanten (K-Kante) von Ytterbium und Europium in  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  als Funktion der Temperatur.

Mit Hilfe der Analyse der XANES-spektroskopischen Messungen kann eindeutig belegt werden, dass Europium über einen weiten Temperaturbereich eine konstante Valenz besitzt. Die Verschiebung der Kantenlage im Vergleich zu  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  beträgt 7 eV. Die Verschiebung der Kantenlage des Ytterbiums liegt für Raumtemperatur bei 4 eV, ab einer Temperatur von ca. 450 °C ergibt sich eine konstante Verschiebung im Vergleich zum dreiwertigen Ytterbiumoxid von 8 eV.

Aufgrund der Instabilität des Detektors konnten nur die Oxide der Lanthanoide als Referenzen genutzt werden, da diese simultan mit der Probe in Form einer gepressten Tablette vermessen wurden. Die schon bei Raumtemperatur vermessenen Proben dieser

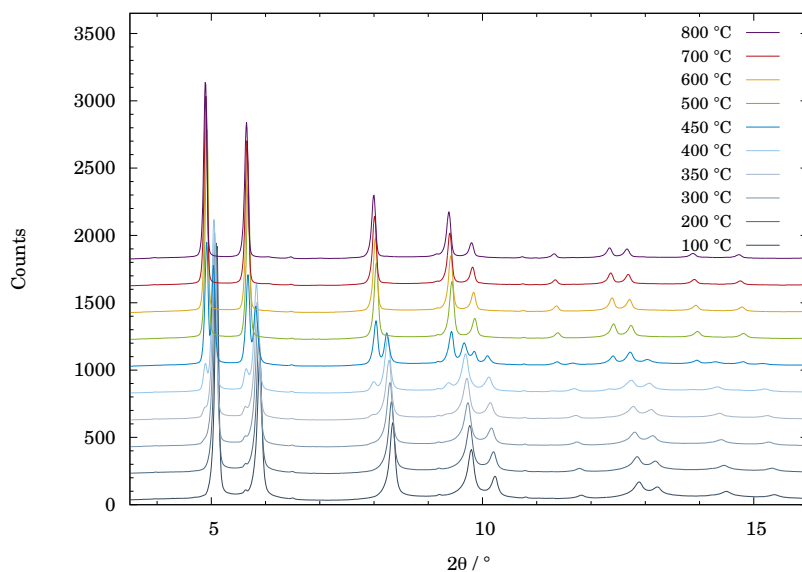
---

Mischkristallreihe sollten ursprünglich u. a. als zweiwertige Referenz dienen, sind aber alle hydrolyseempfindlich. Eine nachträgliche Messung in einer Kapillare kann aufgrund einer möglichen minimalen anderen Detektorstellung nicht als eindeutige Referenz genutzt werden.

Aufgrund der in der Literatur bekannten Verschiebungen von ca. 8 eV für Europium<sup>[127]</sup> und 7-10 eV für Ytterbium<sup>[126]</sup> wird für das Europiumkation eine Valenz von 2,0 angenommen. Für Ytterbium kann ein eindeutiger Valenzwechsel festgestellt werden. Die Verschiebung von 8 eV spricht ebenfalls für eine Valenz nahe 2,0. Es sei angemerkt, dass die Raumtemperaturmessungen eine Verschiebung der Kantenlage von 4 eV zeigt. *Link* hat mit Hilfe von XANES-spektroskopischen Untersuchungen eine Yb-Valenz von 2,89 für  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  bei Raumtemperatur gefunden.<sup>[4]</sup> Mit Hilfe von  $^{151}\text{Eu}$ -Mößbauer-spektroskopischen Untersuchungen an Europium sowie XANES-spektroskopischen Untersuchungen an der L(III)-Kante von Europium und Ytterbium könnten auch qualitative Aussagen über den Valenzzustand der Lanthanoidkationen gemacht werden.

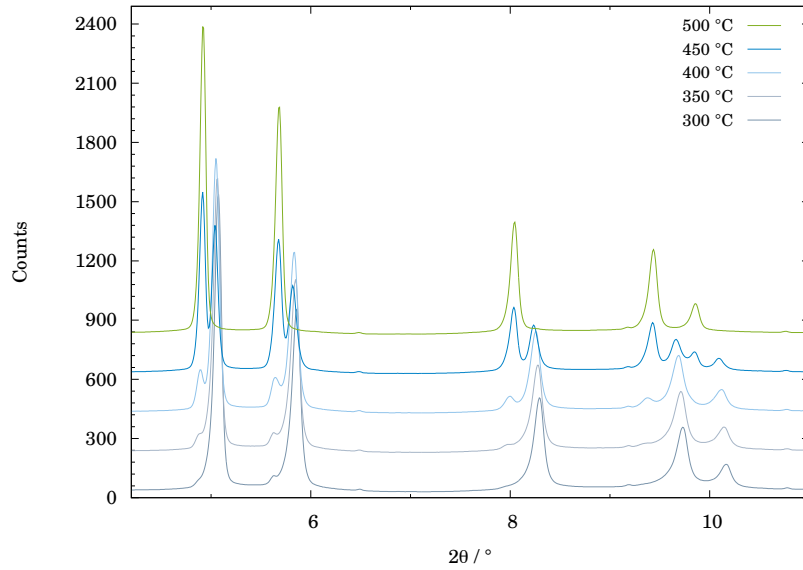
### **$\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$**

$\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  kristallisiert bei Raumtemperatur - genau wie  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  - in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme bestätigen auch bei dieser Verbindung das Auftreten einer zweiten kubischen Modifikation zu hohen Temperaturen. Die zweite kubische Modifikation kristallisiert isotyp, besitzt aber ein größeres Volumen. Von dieser Verbindung wurden ebenfalls temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme in einem Temperaturbereich von 25 bis 800 °C in 50° - Schritten aufgenommen. Abbildung 2.44 zeigt eine Auswahl an aufgenommenen Synchrotronpulverdiffraktogrammen.



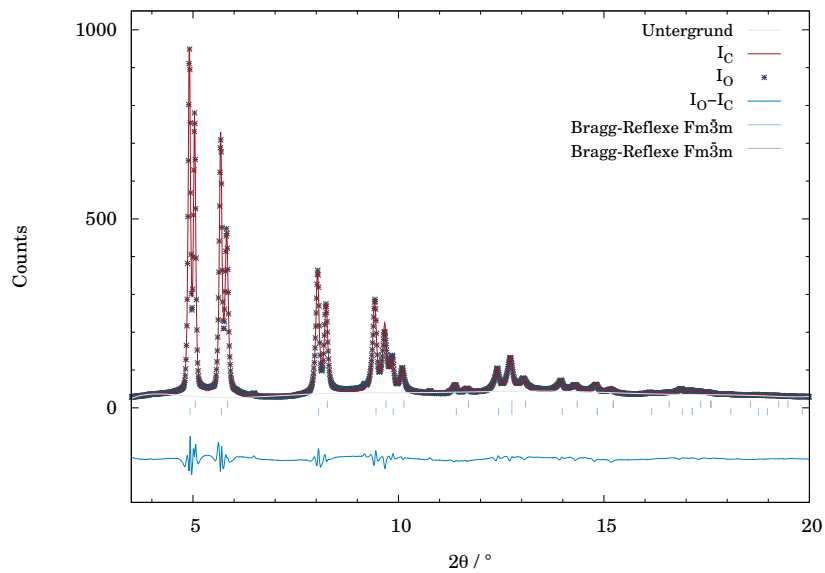
**Abb. 2.44:** Temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$ ; 0,5 mm Kapillare, ESRF, Wellenlänge 0,29551 Å.

Abbildung 2.45 zeigt einen Ausschnitt der Synchrotronpulverdiffraktogramme zur Verdeutlichung des Phasenübergangs. Auffällig ist, dass bei dieser Verbindung keine Fremdreflexe auftreten. Die beiden stärksten Reflexe der zweiten kubischen Verbindung können schon bei einer Temperatur von 350 °C im Synchrotronpulverdiffraktogramm erkannt werden. Der Anteil der Phase ist jedoch zu gering, um eine stabile Verfeinerung zu erhalten. Der Übergang von  $Fm\bar{3}m\text{-I}$  in  $Fm\bar{3}m\text{-II}$  verläuft für diese Verbindung ebenfalls über einen größeren Temperaturbereich, wie für die Mischkristallverbindung mit einem Stoffmengenanteil von 50 % Ytterbium bereits gefunden.

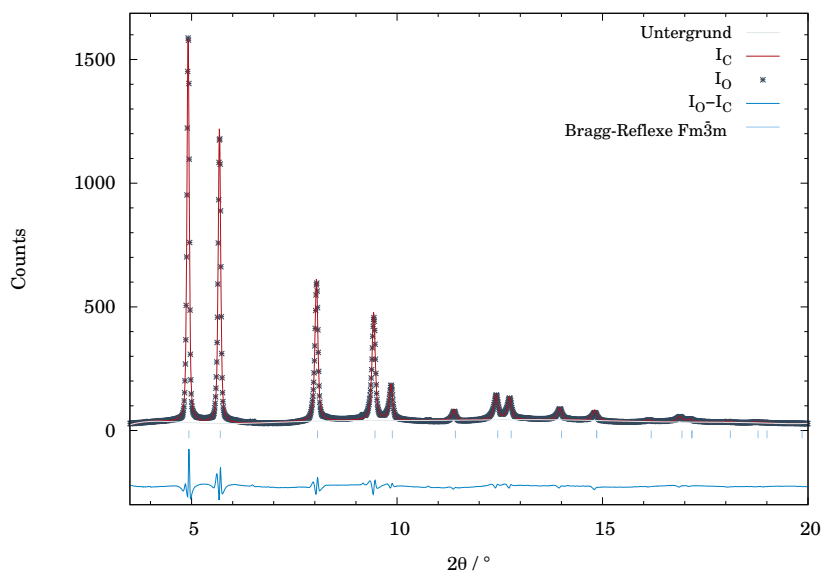


**Abb. 2.45:** Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Yb}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{C}_2$  zwischen 300 und 500 °C; 0,5 mm Kapillare, ESRF, Wellenlänge 0,29551 Å.

Die Rietveldverfeinerungen und entsprechenden Daten sind im Anhang in Kapitel 5.3 ab Seite 247 aufgeführt. Abbildung 2.46 und 2.47 zeigen die Ergebnisse der Verfeinerung während und nach der Phasenumwandlung.



**Abb. 2.46:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0.6}\text{Eu}_{0.4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund bei 450 °C; 0,5 mm Kapillare, ESRF, Wellenlänge 0,29551 Å.



**Abb. 2.47:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund bei  $500\text{ °C}$ ;  $0,5\text{ mm}$  Kapillare, ESRF, Wellenlänge  $0,29551\text{ Å}$ .

Der Verlauf der normierten Volumina als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 2.48 gezeigt. Der Volumensprung zwischen den beiden kubischen Modifikationen  $Fm\bar{3}m\text{-I}$  und  $Fm\bar{3}m\text{-II}$  beträgt  $9,3\%$ . Der Volumensprung ist, entsprechend dem höheren Stoffmengenanteil an Ytterbium, etwas größer ( $1,2\%$ ) als der für  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ . Der Massenanteil der beiden Phasen als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 2.49 gezeigt. Die zweite kubische Phase tritt zu kleinen Anteilen schon ab  $350\text{ °C}$  auf, die Phasenumwandlung ist bei  $500\text{ °C}$  abgeschlossen.



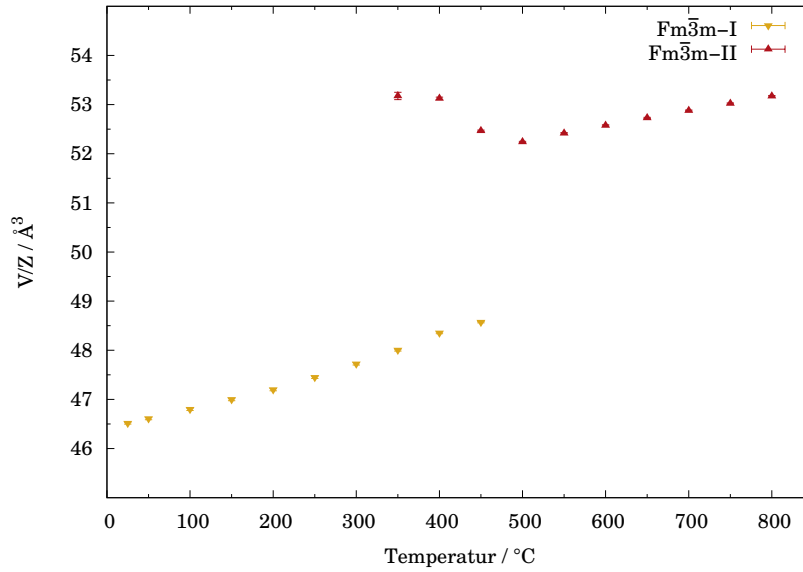


Abb. 2.48:  $V/Z$  von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  als Funktion der Temperatur.

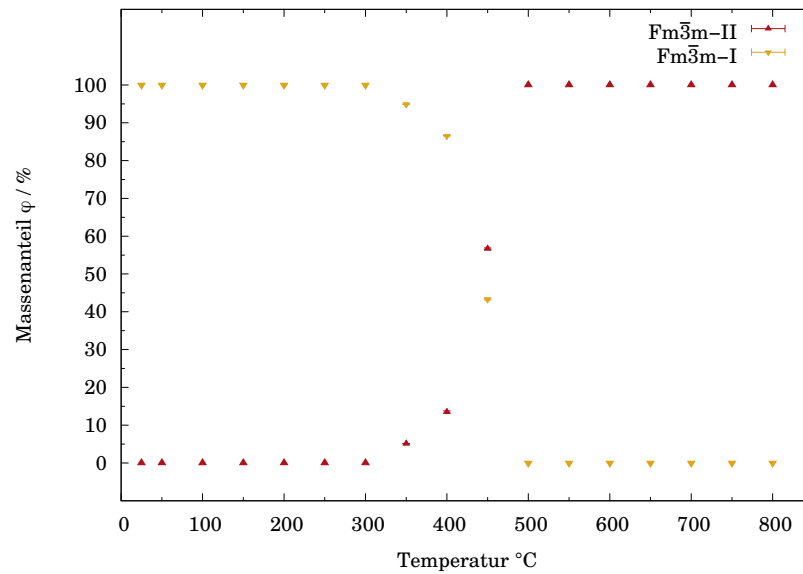


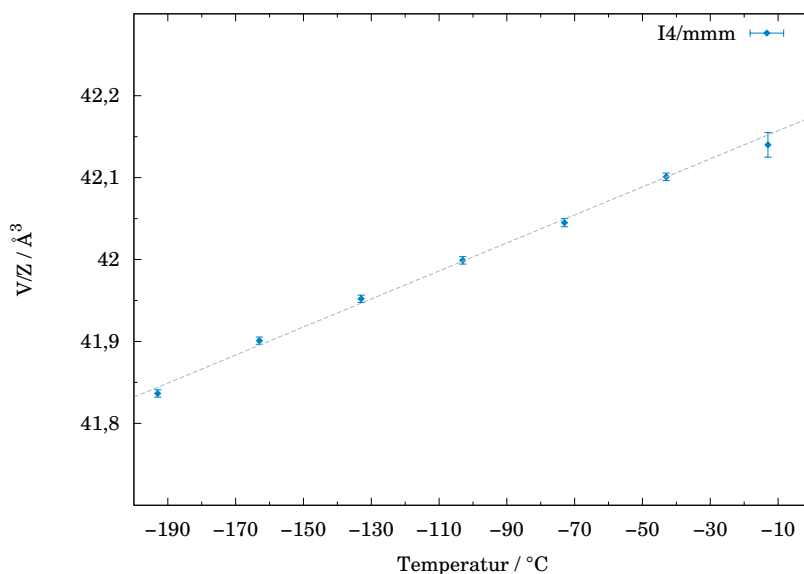
Abb. 2.49: Massenanteile von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  als Funktion der Temperatur.

Die Verbindung  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  zeigt in ihrem temperaturabhängigen strukturellen Verhalten eine große Ähnlichkeit zu  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ . Daher ist zu vermuten, dass der Volumensprung auch hier von einem Valenzwechsel des Ytterbiumkations hervorgerufen wird. Für die Zukunft sollten XANES-spektroskopische Untersuchungen an diesem System durchgeführt werden, um diese Vermutung zu bestätigen.

**Yb<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>C<sub>2</sub>**

Yb<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>C<sub>2</sub> kristallisiert bei Raumtemperatur im CaC<sub>2</sub>-I Typ. Für YbC<sub>2</sub> ist keine Tieftemperaturmodifikation bekannt. Da die CaC<sub>2</sub>-II Modifikation aber sowohl für CaC<sub>2</sub>, SrC<sub>2</sub> als auch BaC<sub>2</sub> existiert und auch bei EuC<sub>2</sub> über einen weiten Temperaturbereich stabil ist, war es interessant zu untersuchen, welchen Einfluss eine Mischkristallbildung auf das Phasenverhalten hat. Am DESY konnten an Yb<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>C<sub>2</sub> Tieftemperaturmessungen in einem Temperaturbereich von ca. -190 °C bis Raumtemperatur durchgeführt werden. Die Messtemperatur wurde am Messgerät abgelesen. Da die Werte keine Schwankungen der Temperatur angezeigt haben, konnte kein Fehler für die Temperatur abgeschätzt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.50 auf Seite 102 gezeigt. Die Rietveldverfeinerungen der Messungen bei Raumtemperatur und -193 °C befinden sich im Anhang in Kapitel 5.3 ab Seite 247.

Über den gesamten Temperaturbereich konnte keine Phasenumwandlung beobachtet werden. Dies zeigt einmal mehr, dass YbC<sub>2</sub> eine Sonderstellung einnimmt, da es sowohl Unterschiede zu anderen LnC<sub>2</sub> zeigt, aber auch nicht wie EuC<sub>2</sub> zu den EAC<sub>2</sub>-Verbindungen zugeordnet werden kann. Eine Einmischung von einem Stoffmengenanteil von 10 % Europium hat keinen Einfluss auf das Phasenverhalten. Es tritt lediglich eine Vergrößerung des Volumens im Vergleich zu YbC<sub>2</sub> auf. Der lineare Verlauf von V/Z lässt die Schlussfolgerung zu, dass weder Ytterbium noch Europium in dieser Verbindung einen Valenzwechsel zeigen.

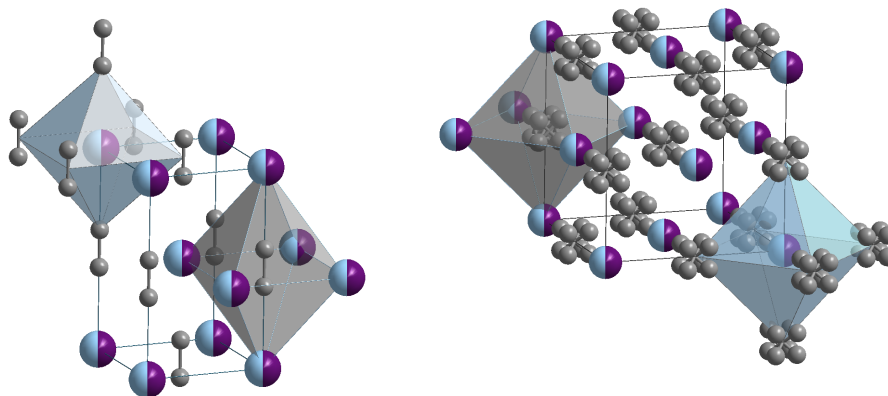


**Abb. 2.50:** V/Z von Yb<sub>0,9</sub>Eu<sub>0,1</sub>C<sub>2</sub> in Abhängigkeit der Temperatur.

## 2.2.5 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$

Die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  wurde bereits von *Link* synthetisiert und zum Teil strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert.<sup>[4]</sup> Dieses Kapitel soll dazu dienen, das temperaturabhängige strukturelle Verhalten mit Hilfe von Daten aus Synchrotronpulverdiffraktometrie und XANES-Spektroskopie zu ergänzen und zu komplettieren.

Die Synthese der Verbindungen erfolgt wie bei allen anderen in dieser Arbeit vorgestellten Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  aus den Elementen. Die binären Carbide  $\text{YbC}_2$ <sup>[60,67]</sup> und  $\text{SrC}_2$ <sup>[36]</sup> kristallisieren beide bei Raumtemperatur im  $\text{CaC}_2$ -I Typ ( $I4/mmm$ ,  $Z=2$ ) und wandeln sich zu höheren Temperaturen in die Hochtemperaturmodifikation, den  $\text{CaC}_2$ -IV Typ ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ ), um. Die relative Differenz der Zellvolumina der tetragonalen Modifikation von  $\text{SrC}_2$  und  $\text{YbC}_2$  beträgt 30 %. Die relativen Ionenradiendifferenzen betragen für  $\text{KZ}=6$  nach *Shannon*<sup>[110]</sup> für  $\text{Yb}^{3+}$  26 % und für  $\text{Yb}^{2+}$  14 %. Eingangs wurden die in der Literatur angeführten Grenzbereiche für die verschiedenen Effekte einer Mischkristallbildung diskutiert, demnach ist nur eine lückenlose Mischkristallreihe zu erwarten, wenn ein Valenzwechsel des Ytterbiumkations auftritt. Desweiteren wird das Auftreten der kubischen Hochtemperaturmodifikation beim Raumtemperatur wahrscheinlich.<sup>[28,91,93]</sup>



**Abb. 2.51:** Skizzierte gemeinsame Kristallstrukturen von  $\text{YbC}_2$  und  $\text{SrC}_2$  als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  (● Ytterbium, ● Strontium), wobei eine statistische Besetzung der Metallagen angenommen wurde; links:  $\text{CaC}_2$ -I Typ, rechts: die Hochtemperaturmodifikation im  $\text{CaC}_2$ -IV Typ.

Vorherige Arbeiten im Arbeitskreis *Ruschewitz* haben gezeigt, dass auch das System  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  eine heterotype Mischkristallreihe aufweist.<sup>[4]</sup> Die Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt zusammenfassend vorgestellt. Es existieren abhängig von dem Stoffmengenanteil  $x$  des Ytterbiums drei verschiedene Kristallstrukturen für dieses System.

Für  $x=0,2-0,4$  kristallisiert das System im  $\text{CaC}_2$ -II Typ ( $C2/c$ ,  $Z=4$ ). Dieser Typ ist für  $\text{SrC}_2$ <sup>[36]</sup> bei tiefen Temperaturen bekannt. Bei der Verbindung mit  $x=0,9$  tritt der  $\text{CaC}_2$ -I Typ auf. Alle anderen Verbindungen ( $x=0,5-0,8$ ) kristallisieren schon bei Raumtemperatur in der kubischen Hochtemperaturmodifikation. Die Volumina aller dargestellten Verbindungen liegen oberhalb der Vegard-Geraden. Die Verbindung mit  $x=0,1$  konnte bislang nicht dargestellt werden.

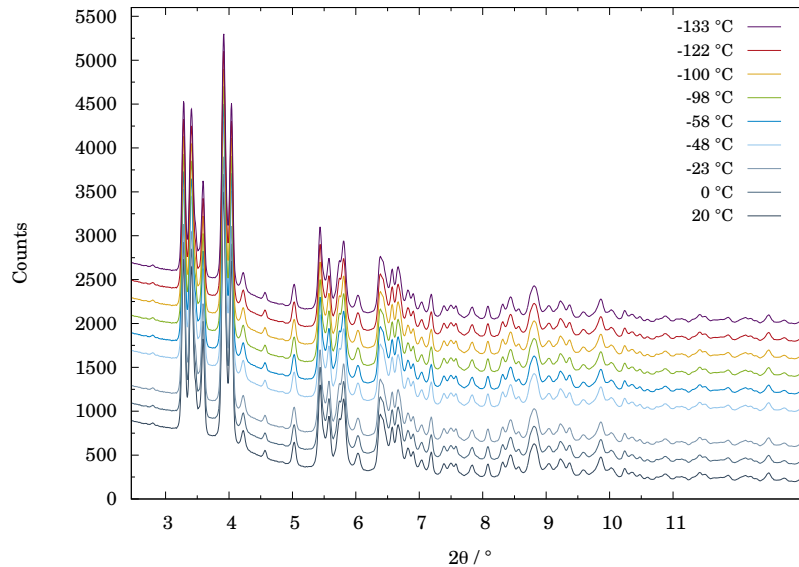
Mit Hilfe von XANES-Spektroskopie konnte eine mittlere Valenz von 2,0 für die monoklinen Verbindungen bestimmt werden. Die Valenzen für die kubischen Verbindungen bei Raumtemperatur liegen zwischen 2,34 und 2,62. Zudem zeigen alle bisher untersuchten Verbindungen in dem System  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  einen kontinuierlichen, temperaturabhängigen Valenzwechsel ( $x=0,9,0,8$  und  $0,6$ ). Am deutlichsten zeigt sich der Valenzwechsel bei  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  mit Werten zwischen 2,52-2,0 in einem Temperaturbereich von  $-263^\circ\text{C}$  bis  $400^\circ\text{C}$ .

Beugungsuntersuchungen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung haben ergeben, dass  $\text{Yb}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{C}_2$  zwischen  $540^\circ\text{C}$  und  $570^\circ\text{C}$  eine Phasenumwandlung in die kubische Hochtemperaturmodifikation durchläuft. Der auftretende Volumensprung zwischen den beiden Modifikationen beträgt 8%.  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  liegt dagegen schon bei Raumtemperatur in der kubischen Modifikation vor, zeigt allerdings ein nichtlineares thermisches Ausdehnungsverhalten.<sup>[4]</sup>

## $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$

Die für  $\text{SrC}_2$  auftretende Tieftemperaturmodifikation, der  $\text{CaC}_2\text{-II}$  Typ, tritt für  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  für  $x=0,2-0,4$  schon bei Raumtemperatur auf. Anhand der Verbindung  $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$  wurde untersucht, ob es durch die Mischkristallbildung zu einer Umkehr der Stabilität von Raum- und Tieftemperaturmodifikation kommt oder sogar eine neue Tieftemperaturmodifikation auftritt.

Es wurden Tieftemperaturmessungen zwischen ca.  $-130^\circ\text{C}$  und Raumtemperatur an der Beamline P02.1 am DESY in Hamburg durchgeführt. Abbildung 2.52 zeigt, dass diese Verbindung bis zu einer Temperatur von ca.  $-130^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlungen durchläuft. Damit ist eindeutig belegt, dass in dieser Verbindung die bei  $\text{SrC}_2$  auftretende Tieftemperaturmodifikation von  $-130^\circ\text{C}$  bis hin zu Raumtemperatur stabil ist.

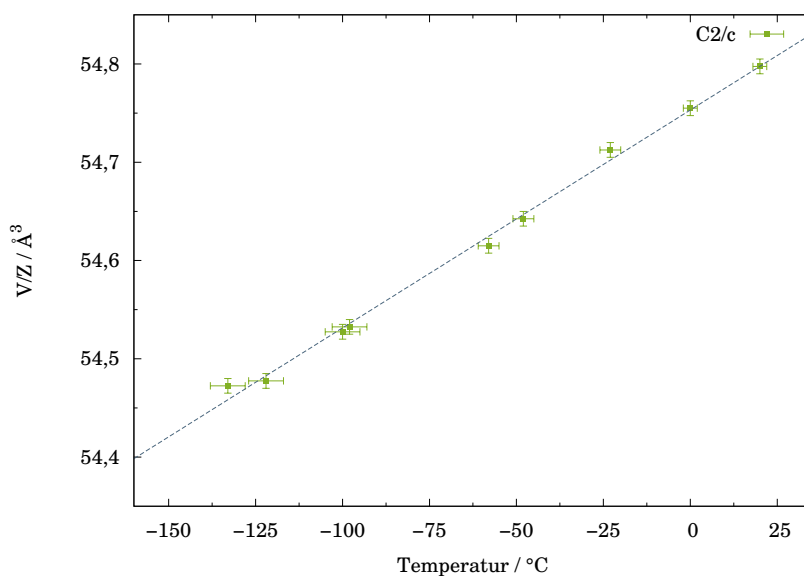


**Abb. 2.52:** Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$  in  $C2/c$  in Abhängigkeit der Temperatur;  $T = -133 - 20^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790 \text{ \AA}$ .

Es tritt somit keine Umkehr der Phasenstabilität auf, vielmehr ist die Bildung der Tieftemperaturmodifikation des  $\text{SrC}_2$  durch die Mischkristallbildung bis zu höheren Temperaturen stabil. Dies erscheint auf den ersten Blick ungewöhnlich, da beide Randkomponenten bei Raumtemperatur isotyp in der tetragonalen Raumgruppe  $I4/mmm$  kristallisieren. Ein möglicher Grund für das Auftreten der monoklinen Modifikation ist, dass bei allen bisher untersuchten Mischkristallsystemen des Typs

$\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  im  $\text{CaC}_2$ -II Typ eine Stabilisierung der  $\text{Yb}^{2+}$ -Kationen zu beobachten war, während der  $\text{CaC}_2$ -I Typ die dreiwertige Valenz des Ytterbiumkations zu stabilisieren scheint.<sup>[4,5]</sup> Dazu liegen die relativen Gitterparameterdifferenzen für die a- und die c-Achse der tetragonalen Randkomponenten mit 11,77 % und 9,83 % weit über der Grenze von 6 %, die für eine vollständige Mischbarkeit zweier isotyp kristallisierender Verbindungen angegeben wird.<sup>[28]</sup> Die gefundene Valenz von 2,0 für die hier auftretende monokline Struktur führt zu einer drastischen Erniedrigung der Gitterspannung. Offensichtlich wird die Absenkung der Gitterspannung gegenüber einer isotypen Kristallstrukturbildung bevorzugt. Die relative Ionenradiendifferenz von 14 % liegt im Grenzbereich dessen, was *Adachi* für das Auftreten der Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur angibt.<sup>[93]</sup>

Abbildung 2.53 zeigt eine lineare Korrelation des normierten Volumens mit der Temperatur, entsprechend den Erwartungen. Beispiele der entsprechenden Rietveldverfeinerungen sind im Anhang in Kapitel 5.4 ab Seite 258 zu finden.



**Abb. 2.53:**  $V/Z$  von  $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$  in  $C2/c$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Schritte zwischen den einzelnen Messpunkten variieren deutlich, da eine manuelle Korrektur der Temperaturen vorgenommen werden musste. Es wurde die Temperatur während der Messung am Gerät abgelesen, die Temperaturschwankungen nahmen zu tiefen Temperaturen hin zu, daher wurde hier ein wachsender Fehler angenommen.

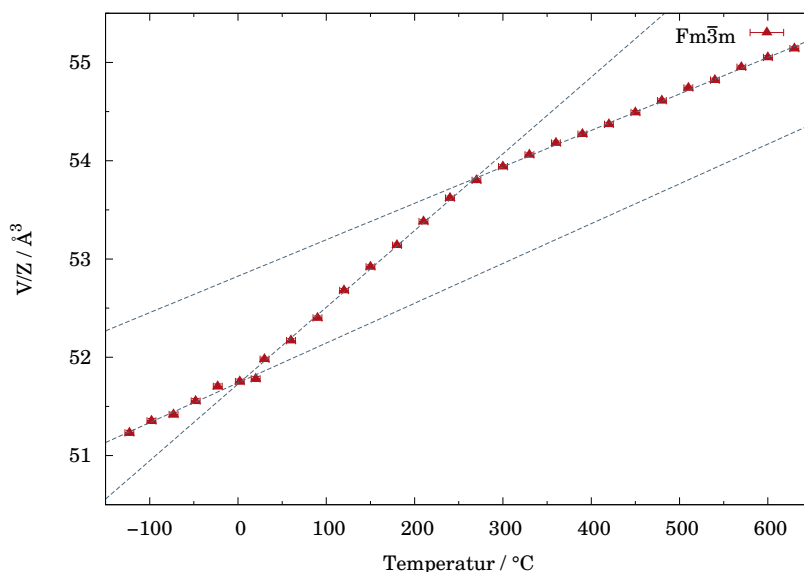
---

## $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$

Die Verbindung  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  kristallisiert - wie eingangs erwähnt - schon bei Raumtemperatur in der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$ , die für die Randkomponenten - die binären Carbide  $\text{YbC}_2$ <sup>[60,67]</sup> und  $\text{SrC}_2$ <sup>[36]</sup> - die Hochtemperaturphase darstellt. Die von *Link* bestimmte mittlere Valenz von 2,34 für Ytterbium bei Raumtemperatur führt zu einer Abnahme der Gitterspannung, die theoretisch ermittelte relative Ionenradiendifferenz beträgt aber immer noch 18%. Das Auftreten der Hochtemperaturmodifikation entspricht also nach *Adachi*<sup>[93]</sup> den Erwartungen.

Mit Hilfe von Tieftemperaturmessungen sollte untersucht werden, ob und wann eine Phasenumwandlung der "Hochtemperaturmodifikation" in eine andere Modifikation erfolgt. Vorstellbar wären hierbei die Raumtemperaturmodifikation der Randkomponenten in  $I4/mmm$  oder die für  $\text{SrC}_2$  bekannte Tieftemperaturmodifikation in  $C2/c$ . Tatsächlich konnte für  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  in einem Temperaturbereich von 25 bis  $-123^\circ\text{C}$  keine Phasenumwandlung in eine andere Modifikation beobachtet werden.

Abbildung 2.54 auf Seite 108 zeigt, dass die bei Raumtemperatur auftretende Modifikation über einen weiten Temperaturbereich stabil ist. Die Messpunkte oberhalb Raumtemperatur sind der Dissertation von *Link* entnommen.<sup>[4]</sup> Es wurden ergänzende Tieftemperaturmessungen am DESY in Hamburg durchgeführt. Die temperaturabhängige Volumenausdehnung zeigt einen nicht linearen Verlauf mit Anstieg der Temperatur. Das temperaturabhängige strukturelle Verhalten von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  kann in drei Bereiche aufgeteilt werden, an deren Grenzen sich jeweils eine sprunghafte Änderung des linearen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  zeigt. Oberhalb von Raumtemperatur steigt das Volumen linear bis  $270^\circ\text{C}$  an. Hier scheint  $\alpha$  am größten zu sein. Oberhalb und unterhalb dieses Bereichs zeigt sich ebenfalls ein lineares Temperaturverhalten des Volumens, welches allerdings nicht so stark ausgeprägt ist. Auffällig ist allerdings, dass hier, bedingt durch die ähnliche Geradensteigung, ein ähnlicher Ausdehnungskoeffizient angenommen werden kann.



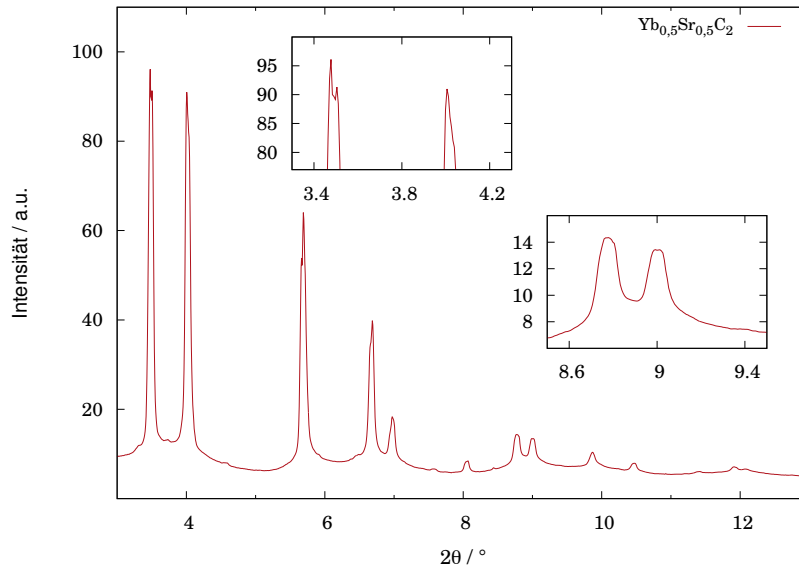
**Abb. 2.54:**  $V/Z$  von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  in  $Fm\bar{3}m$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die Daten oberhalb Raumtemperatur wurden der Dissertation von *Link* entnommen.<sup>[4]</sup>

Die Verbindung  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  zeigt mit ihrem temperaturabhängigen strukturellen Verhalten eine starke Ähnlichkeit zu  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$ . Die Verbindung  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  zeigt eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Valenz. Die Vermutung liegt daher nahe, dass sich hier ein ähnliches Verhalten zeigen wird. Der beobachtete Effekt ließe sich mit einer kontinuierlichen Änderung der Valenz im Bereich von ca.  $25\text{ °C}$ - $275\text{ °C}$  erklären. Um diese Schlussfolgerung zu bestätigen, müssen jedoch XANES-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden.

$\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  zeigt für diese Mischkristallreihe eine Besonderheit. In Abbildung 2.54 auf Seite 108 sind für den Temperaturbereich von ca.  $-120\text{ °C}$  bis Raumtemperatur - aufgrund der Übersichtlichkeit und da XANES-Daten eine gemittelte Valenz einer Verbindung zeigen - die gemittelten Volumina zweier Modifikationen aufgetragen. Tatsächlich können aber zwei isotype Modifikationen gefunden werden, die sich allein in ihrem Volumen unterscheiden. Dies steht im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen, bei denen für diese Verbindung bei Raumtemperatur nur eine kubische Modifikation angenommen wurde.<sup>[4]</sup> Die Volumina der beiden kubischen Verbindungen unterscheiden sich nur um rund  $4\text{ Å}^3$ . Aus diesem Grund wurde der Lorentz-Anteil der Reflexe während der Rietveldverfeinerung nicht freigegeben. Um eine möglichst genaue Aussage über die Zellparameter zu gewinnen, wurde die Anzahl der zu verfeinernden Strukturparameter möglichst gering gehalten. Eine Anpassung der Untergrundfunktion an das Diffraktogramm erwies sich als schwierig.

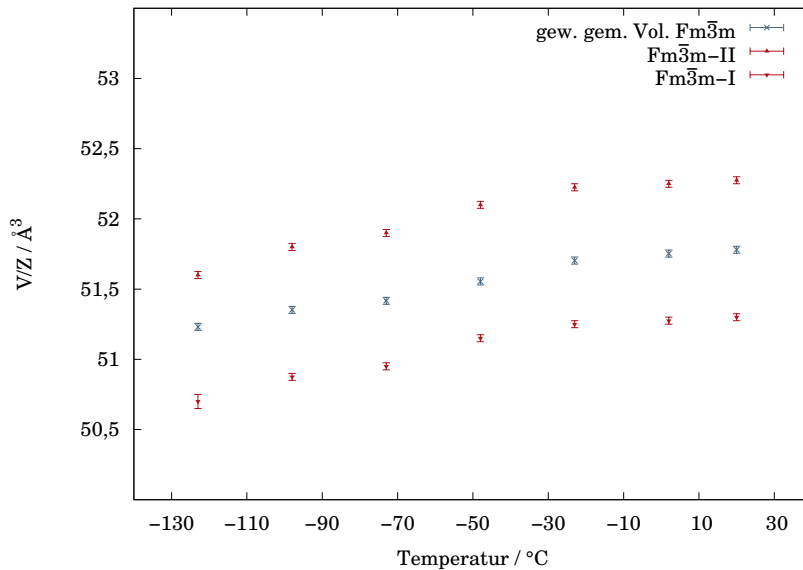


Allerdings ist die Breite der Reflexe und das Auftreten von zwei Maxima in "einem" Reflex doch signifikant. Abbildung 2.55 zeigt das Diffraktogramm von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  bei Raumtemperatur. Hervorgehoben sind die Spitzen der beiden stärksten Reflexe, bei denen man eine Doppelspitze bzw. eine leichte Schulter erkennen kann. Die Reflexe bei höheren  $2\theta$  Winkeln zeigen eine ungewöhnlich starke Verbreiterung. Die Vergrößerung der Reflexe zwischen  $2\theta = 8,6^\circ$  und  $9,2^\circ$  zeigt, dass es nicht zu einer Ausbildung einer einzelnen Spitze, sondern eines Plateaus kommt.



**Abb. 2.55:** Synchrotronpulverdiffraktogramm von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  mit Vergrößerung ausgewählter Bereiche;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790 \text{ \AA}$ .

Abbildung 2.56 zeigt das normierte Volumen der tatsächlich gefundenen Modifikationen und zum Vergleich das gemittelte Volumen aus diesen beiden Volumina. Die entsprechenden Rietveldverfeinerungen sind exemplarisch im Anhang in Kapitel 5.4 ab Seite 261 zu finden. Die Anteile der Modifikationen sind über den Temperaturbereich von  $-123^\circ\text{C}$  -  $25^\circ\text{C}$  ähnlich und schwanken in einem Bereich zwischen 40 % und 57 %. Der kleine Volumenunterschied zwischen den beiden Modifikationen in Verbindung mit für diesen Fall unzureichender Datenqualität führt zu einer großen Reflexüberlappung und verhindert eine exakte quantitative Auswertung.



**Abb. 2.56:**  $V/Z$  von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  in  $Fm\bar{3}m\text{-I}$ ,  $Fm\bar{3}m\text{-II}$  und gemitteltem Volumen in Abhängigkeit der Temperatur.

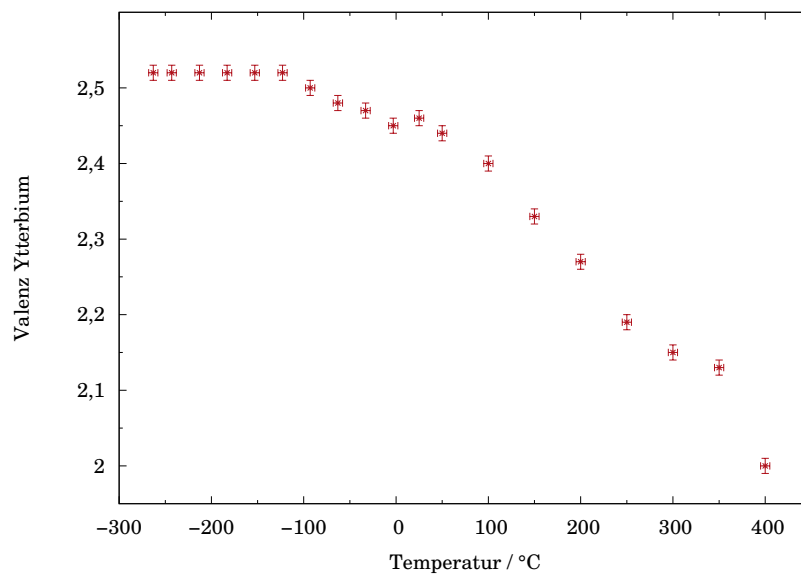
$\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  kann als Grenzmischung verstanden werden, in der die Gitterspannung zu hoch für die monokline Verbindung ist, die Mischung ab einem Stoffmengenanteil von weniger als 50 % Strontium aber erst wieder attraktiv für eine Mischkristallverbindung mit nur einer Phase ist. Damit zeigt die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  im Bereich um  $x=0,5$  entweder eine kleine Mischungslücke, und somit eine Ähnlichkeit zu  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ , oder eine Kombination aus zwei Modifikationen mit unterschiedlichen Valenzzuständen von Ytterbium. Da XANES-Spektroskopie allerdings immer nur eine gemittelte Valenz liefert, sollten in Zukunft Neutronenbeugungsuntersuchungen an diesem System durchgeführt werden, um die Zusammensetzung der einzelnen kubischen Phasen im System  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  zu klären.

Es erscheint ungewöhnlich, dass oberhalb von Raumtemperatur nur noch eine kubische Modifikation auftritt. Bisher wurde bei keinem der untersuchten Mischkristallsysteme eine Entmischung der Phasen mit kleiner werdender Temperatur beobachtet. *Link* gibt in seiner Arbeit allerdings an, dass es während der Synchrotronbeugungsexperimente zu einem Detektorfehler gekommen ist, was sich in der Datenqualität widerspiegelt. Eine Wiederholung der Messungen ist daher erforderlich. Möglicherweise führt die Aufnahme hochaufgelöster Synchrotronpulverdiffraktogramme für dieses System zu einer besseren Auflösung der Reflexe.

## $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$

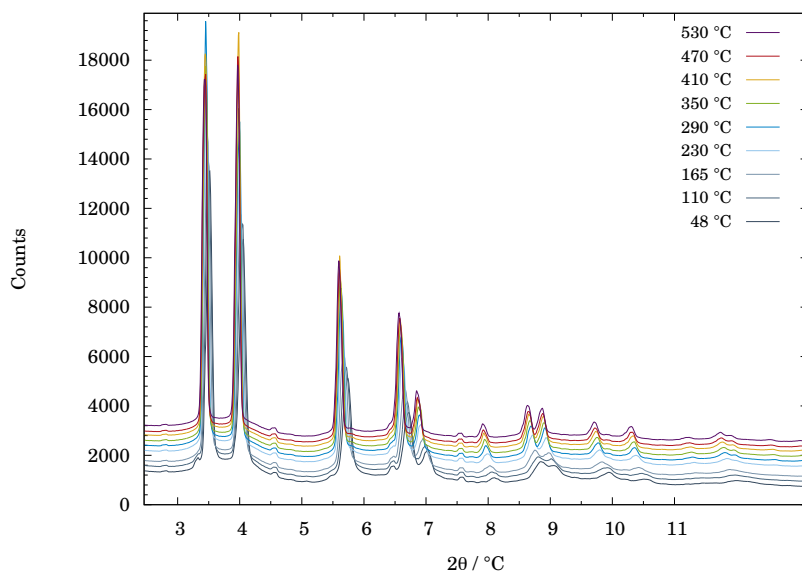
Bei  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  kann eine starke Temperaturabhängigkeit der Valenz beobachtet werden. Die von *Link* bestimmte mittlere Valenz von 2,46 für Ytterbium bei Raumtemperatur führt zu einer Abnahme der Gitterspannung, da die theoretisch ermittelte relative Ionenradiendifferenz von 26% für  $\text{Yb}^{3+}$  auf 19% abnimmt.

Abbildung 2.57 auf Seite 111 zeigt die Valenz der Verbindung  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  in Abhängigkeit der Temperatur. Die Valenz des Ytterbiumkations ist bis ca.  $-125^\circ\text{C}$  konstant mit einem Wert von 2,52 und nimmt dann mit steigender Temperatur bis auf den Minimalwert von 2,0 ab.



**Abb. 2.57:** Valenz des Ytterbiumkations in  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  als Funktion der Temperatur. Daten entnommen aus der Dissertation von *Link*.<sup>[3]</sup>

Es wurden temperaturabhängige Synchrotronbeugungsuntersuchungen am DESY in Hamburg durchgeführt. Diese werden im folgenden Abschnitt mit dem Verlauf der Valenz des Ytterbiumkations verglichen und diskutiert. Einige der Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  sind in Abbildung 2.58 in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der Synchrotronpulverdiffraktogramme sind beispielhaft im Anhang 5.4 ab Seite 263 gezeigt.

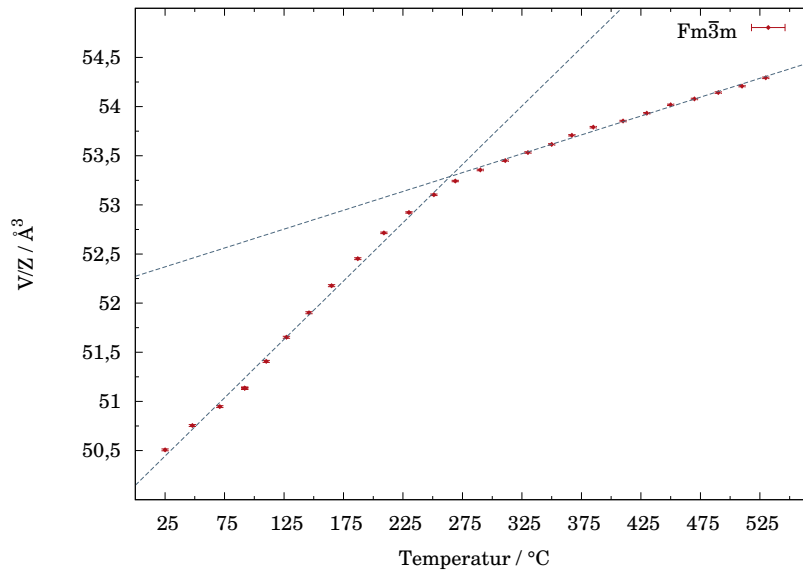


**Abb. 2.58:** Synchrotronpulverdiffraktogramme von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  in  $Fm\bar{3}m$  in Abhängigkeit der Temperatur;  $T = 48\text{--}530\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790\text{ Å}$ .

Bis zu einer Temperatur von  $530\text{ °C}$  zeigt diese Verbindung keine Phasenumwandlung, sondern ausschließlich Reflexe der kubischen Hochtemperaturmodifikation. Zudem konnte  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  als Verunreinigung nachgewiesen werden. Aufgrund des geringen Anteils von maximal  $4,68(4)\%$  wurde dieser jedoch nicht weiter berücksichtigt. Die Synchrotrondaten bestätigen die DSC-Messungen, bei denen kein Phasenübergang bis hin zu  $800\text{ °C}$  beobachtet werden konnte.<sup>[4]</sup> Erwartungsgemäß verschieben sich die Reflexlagen mit steigender Temperatur hin zu kleineren  $2\theta$ -Winkeln. Dabei kommt es in der Anfangsphase des Heizens zunächst zu einer größeren Verschiebung, ab ca.  $290\text{ °C}$  wird die Verschiebung pro Temperaturschritt merklich geringer.

Abbildung 2.59 zeigt das normierte Zellvolumen als Funktion der Temperatur. Die Ausdehnung des Zellvolumens verläuft nicht linear. Dies steht in Einklang mit den zuvor dargestellten Ergebnissen der Valenzanalyse des Ytterbiumkations.

Das Zellvolumen steigt bis ca.  $290\text{ °C}$  stetig an. Danach macht der Verlauf des Zellvolumens einen Knick und steigt linear, allerdings mit einer geringeren Geradensteigung, mit der Temperatur an. Dies deutet auf einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten hin. Zur Verdeutlichung wurde jeweils im Temperaturbereich unter- und oberhalb von  $290\text{ °C}$  ein linearer Fit eingefügt.



**Abb. 2.59:**  $V/Z$  von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  in  $Fm\bar{3}m$  in Abhängigkeit der Temperatur.

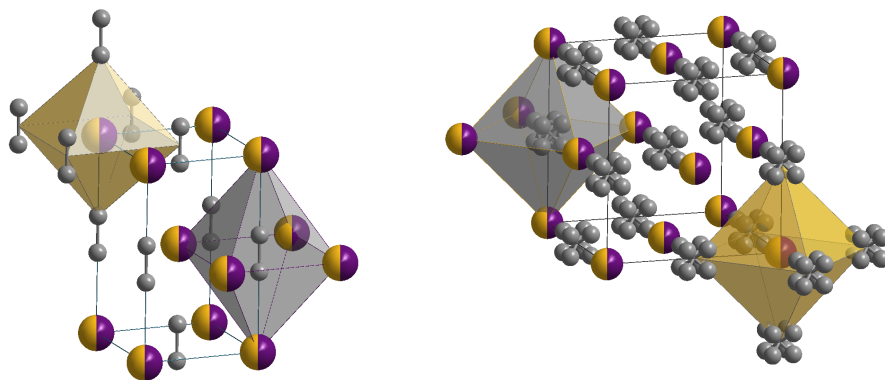
Der Kurvenverlauf passt zwar zu dem Verlauf der ausgewerteten XANES-Daten von *Link*, allerdings liegt der Temperaturbereich, in dem kein Valenzwechsel mehr zu erwarten ist (Knick der Kurve), mit ca. 300 °C um ca. 100 °C niedriger als die XANES-Daten anzeigen. Die Gründe dafür können in der Abweichung der Ofentemperatur zur Proben­temperatur liegen.

Oberhalb der Temperatur, bei der das Ytterbiumkation eine Valenz von 2,0 besitzt, ist eine lineare Ausdehnung des Volumens von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  zu beobachten. Dieses Verhalten entspricht einer normalen thermischen Ausdehnung mit steigender Temperatur. Daraus kann spekuliert werden, dass eine weitere Valenzänderung nicht zu erwarten ist.

### 2.2.6 $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$

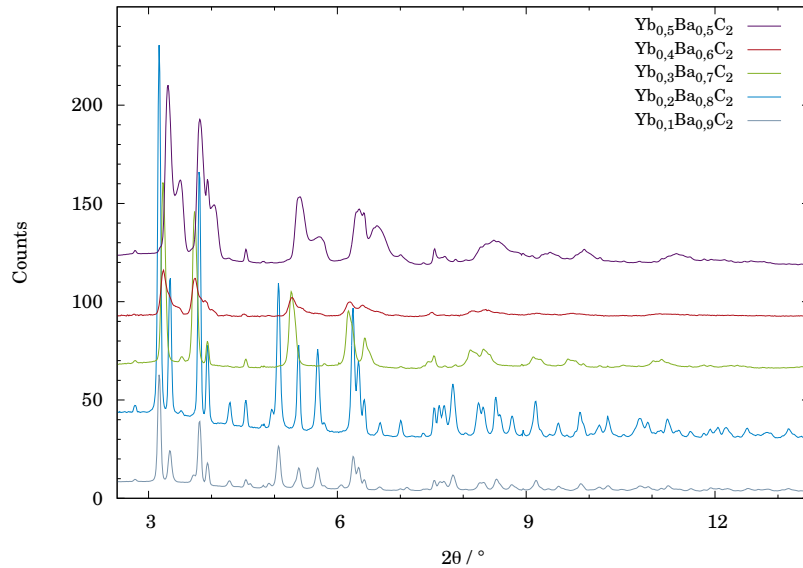
In diesem Kapitel wird eine neue Mischkristallreihe des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  vorgestellt. Die Synthese der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  wurde im Analogieschluss zu den bereits bekannten Verbindungen dieser Art aus den Elementen hergestellt. Details dazu finden sich im experimentellen Teil im Kapitel 4.1.5 ab Seite 155. In folgenden Kapitel wird die strukturelle Analyse der Verbindungen  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  mit  $x = 0,1 - 0,9$  ( $\Delta x = 0,1$ ) vorgestellt. Von allen Verbindungen wurden Synchrotronpulverdiffraktogramme am DESY aufgenommen.

Die binären Carbide  $\text{YbC}_2$ <sup>[60,67]</sup> und  $\text{BaC}_2$ <sup>[37]</sup> kristallisieren beide bei Raumtemperatur im  $\text{CaC}_2$ -I Typ ( $I4/mmm$ ,  $Z=2$ ) und wandeln sich zu höheren Temperaturen in die Hochtemperaturmodifikation, den  $\text{CaC}_2$ -IV Typ ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ ) um. Die relative Differenz der Zellvolumina in der Raumgruppe  $I4/mmm$  von  $\text{BaC}_2$  und  $\text{YbC}_2$  beträgt 42%. Die relativen Ionenradiendifferenzen betragen für  $\text{KZ}=6$  für  $\text{Yb}^{3+}$  36% und für  $\text{Yb}^{2+}$  24%.<sup>[110]</sup> Die im Vergleich zu den anderen vorgestellten Mischkristallreihen sehr hohe Differenz der Zellvolumina spricht nicht für das Auftreten einer lückenlosen Mischkristallreihe. Sehr wahrscheinlich scheint das Auftreten der kubischen Hochtemperaturmodifikation schon bei relativ kleinen Stoffmengenanteilen des jeweiligen Metalls. Abbildung 2.27 zeigt die Elementarzelle und die Koordinationsumgebungen von Metallkation und  $\text{C}_2$ -Hantel von  $\text{EuC}_2$  und  $\text{BaC}_2$  als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ .

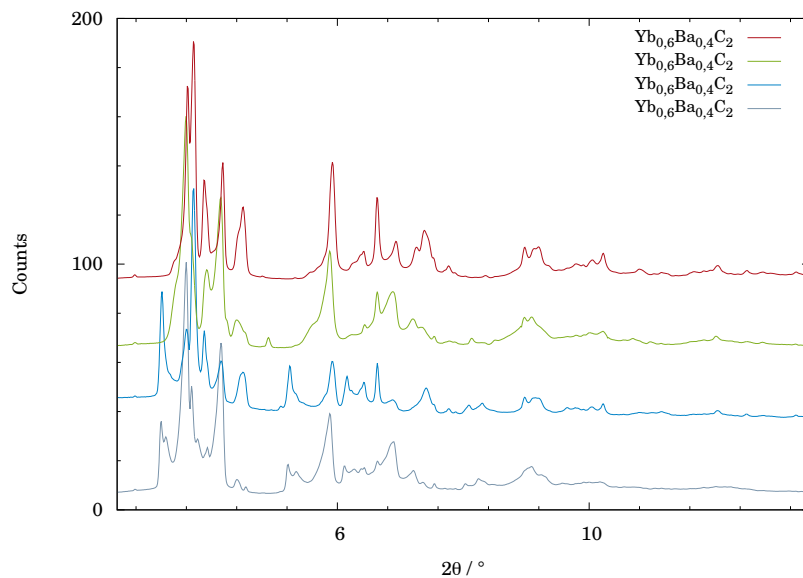


**Abb. 2.60:** Skizzierte gemeinsame Kristallstrukturen von  $\text{YbC}_2$  und  $\text{BaC}_2$  als Mischkristall mit einer symbolischen Zusammensetzung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  (● Ytterbium, ● Barium), wobei eine statistische Besetzung der Metallage angenommen wurde; links:  $\text{CaC}_2$ -I Typ, rechts: die Hochtemperaturmodifikation im  $\text{CaC}_2$ -IV Typ.

Tatsächlich tritt die kubische Hochtemperaturmodifikation über einen weiten Bereich der Mischkristallreihe auf. Die Mischkristallreihe zeigt allerdings ein sehr komplexes Phasenverhalten abhängig vom Stoffmengenanteil des Ytterbiums. Abbildungen 2.61 und 2.62 zeigen die Synchrotronpulverdiffraktogramme von allen untersuchten Zusammensetzungen.



**Abb. 2.61:** Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  mit  $x = 0,1 - 0,5$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784 Å.



**Abb. 2.62:** Synchrotronpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  mit  $x = 0,6 - 0,9$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784 Å.

Für  $x=0,3-0,9$  existieren jeweils zwei kubische Modifikationen, die sich in ihren Volumina unterscheiden. Zwischen einem Stoffmengenanteil an Ytterbium von 30 %-50 % und 70 %-90 % folgen die Volumina der kubischen Modifikation mit dem kleineren Zellvolumen der Vegardschen Regel. Die Volumina der größeren Modifikation liegen alle zu hoch, nehmen aber im erwähnten Bereich kontinuierlich ab. Eine Ausnahme stellt die Verbindung mit einem Yb-Stoffmengenanteil von 60 % dar, bei der die Volumina der beiden kubischen Verbindungen deutlich zu hoch liegen.

Neben den kubischen Phasen bilden sich sowohl im ytterbiumreichen als auch im bariumreichen Teil der Mischkristallreihe tetragonale Verbindungen aus, die isotyp zu den binären Carbiden  $\text{YbC}_2$  und  $\text{BaC}_2$  kristallisieren.

Auch hier treten z.T. zwei tetragonale Modifikationen auf, die sich in ihren Volumina unterscheiden. Die Volumina der größeren tetragonalen Modifikation liegen für  $x=0,5-0,9$  annähernd entlang der eingezeichneten Vegard-Geraden, ebenso wie die zweite tetragonale Modifikation für  $x=0,8$  und  $0,9$ . Für  $x=0,6$  und  $0,7$  zeigen die tetragonalen Modifikationen mit dem kleineren Zellvolumen kein Vegard-Verhalten. Abbildung 2.63 zeigt das normierte Volumen  $V/Z$  in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils von Ytterbium.

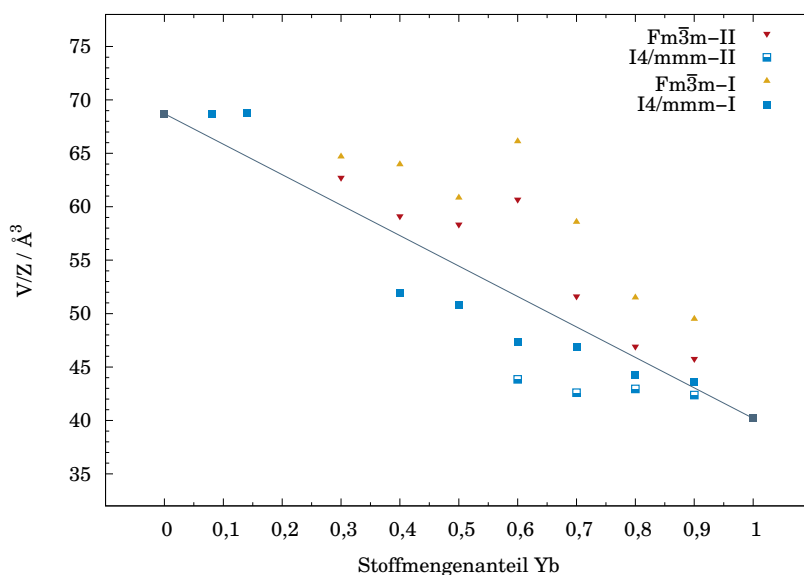
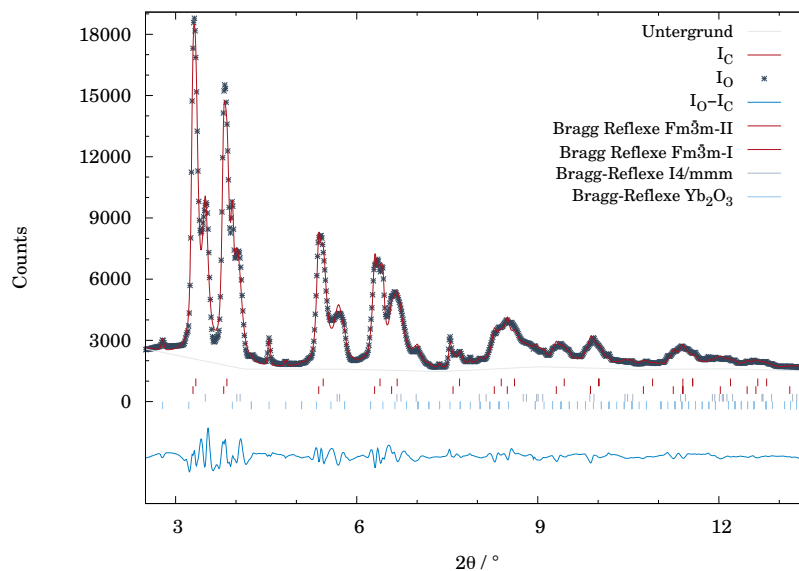


Abb. 2.63:  $V/Z$  von  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil Yb.



Ein Trend ist optisch schwer auszumachen. Aufgrund der Vielzahl an koexistierenden Modifikationen überlagern sich die Reflexe zum Teil sehr stark. Aufgrund dessen wurde bei den Rietveldverfeinerungen die Anzahl der zu verfeinernden Strukturparameter möglichst gering gehalten. Die einzelnen Phasen wurden mittels *constraints* beim Gauß-Anteil und den isotropen Auslenkungsparametern aneinander gekoppelt. Darüber hinaus wurde der Untergrund angepasst, die Zellparameter und der Lorentzanteil freigegeben. Auffällig ist, dass die untergrundabgezogenen Gütefaktoren z.T. bessere Werte zeigen. In den meisten dargestellten Mischkristallverbindungen wurden relativ große Anteile an Oxiden der eingesetzten Metalle gefunden. Eine mögliche Ursache kann in der Synthese gefunden werden. Um die Tantalampullen im Lichtbogenofen zuschweißen zu können, kommen die mit einer Zange zgedrückten Reaktionsgefäße für kurze Zeit an Luft, was im Fall von Barium, welches reaktiver als die anderen eingesetzten Erdalkalimetalle in Bezug auf die Reaktion mit Sauerstoff ist, zu einer erhöhten Oxidverunreinigung führt. Für die Verbindungen mit  $x=0,1$  und  $0,2$  ist der Anteil so groß, dass eine Korrektur der Stoffmengenanteile der eingesetzten Metalle erfolgte. Die Volumina liegen für beide Verbindungen bei dem Wert für reines  $\text{BaC}_2$ . Abbildung 2.64 zeigt beispielhaft die Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ . Die Parameter der Rietveldverfeinerungen, Daten der Verfeinerung mit Gütefaktoren und Atomlageparametern sind im Anhang in Kapitel 5.5 ab Seite 265 zu finden.



**Abb. 2.64:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ °C}$ ,  $0,3\text{ mm}$  Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,206784\text{ \AA}$ .

**Tab. 2.25:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ .

Summenformel	$\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$		Kristallsystem	tet./kub.	
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	32,45(5)	4,176(2)	5,825(6)	101,60(7)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	4	18,89(1)	6,244(1)	-	243,4(2)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	4	44,53(1)	6,157(3)	-	233,4(3)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,9^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Daten	952		$R_p$ *	0,0392/0,0415	
Parameter	24		$R_{wp}$ *	0,0519/0,0540	
Untergrund	L.I.F. (8)**		$R(F^2)$	0,0373	
<i>Constraints</i>	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>I4/mmm</i> )	0,0180	
Yb, Ba			$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i> )	0,0235	
<i>Constraints</i>	GW		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i> )	0,0166	
Phasen					
Gew - % $\text{Yb}_2\text{O}_3$	4,1(2)				

\*ohne / mit Untergrund

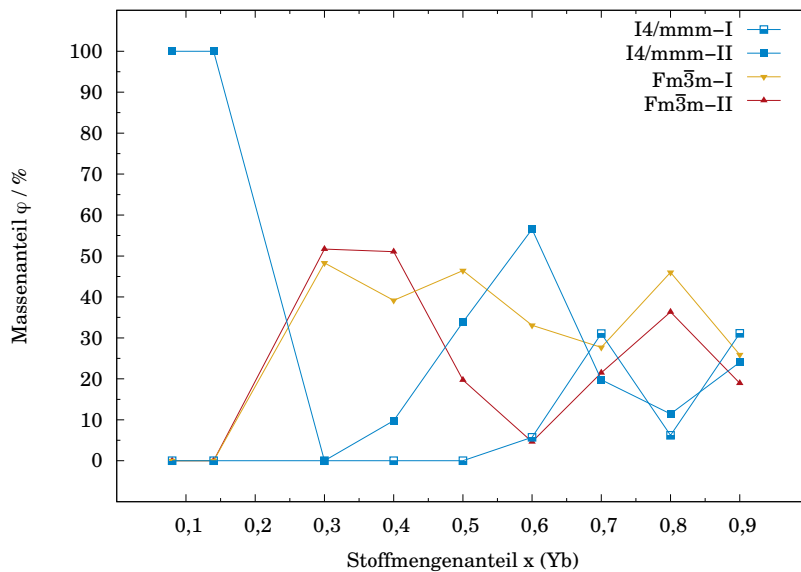
\*\*L.I.F. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 2.26:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
<i>I4/mmm</i>	Yb/Ba	<i>2a</i>	0	0	0	0,0242(9)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,4168	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	Yb/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,0242(9)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	Yb/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,0242(9)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025

Die Massenanteile der auftretenden Modifikationen sind in Abbildung 2.65 gezeigt. Sie zeigen entsprechend der Anzahl der auftretenden Modifikationen ein kompliziertes Verhalten. *McColm* hat bei seinen untersuchten Mischkristallen der Lanthanoide ein Auftreten der kubischen Modifikationen nicht nur über einen Grenzwert der relativen Ionenradiendifferenz von 14% wie von *Adachi* angegeben gefunden, sondern hat angemerkt, dass die maximale Absenkung der Phasenübergangstemperatur bei einer Mischung von 1:1 auftritt.

Bei einer lückenlosen Mischkristallreihe würde man ein Maximum der Massenanteile der kubischen Modifikation bei einem mittleren Stoffmengenanteil erwarten und zwei Maxima der Massenanteile der tetragonalen Modifikationen bei den Randbereichen, da sowohl  $\text{YbC}_2$  als auch  $\text{BaC}_2$  im tetragonalen  $\text{CaC}_2$ -I Typ kristallisieren.

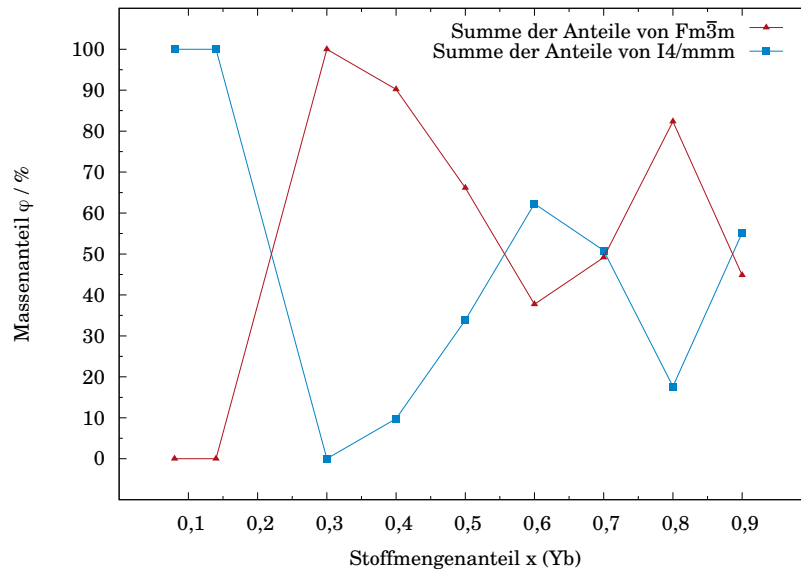


**Abb. 2.65:** Massenanteile der Modifikationen in  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils an Ytterbium.

Bei der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  tritt die große tetragonale Modifikation nur an der bariumreichen Seite bei  $x=0,1$  und  $0,2$  auf. Die tetragonale Modifikation mit kleinerem Zellvolumen tritt ab einem Stoffmengenanteil von  $60\%$  Ytterbium auf und zeigt mit jeweils ca.  $30\%$  zwei Maxima bei  $x=0,7$  und  $0,9$ .

Die kubischen Modifikationen weisen im Prinzip zwei Bereiche auf, in denen der Anteil dieser Phasen maximal wird. Die Modifikation mit einem kleineren Volumen liegt bei  $x=0,3-0,9$  in einem Bereich von  $30\%-50\%$  und  $80\%$  des Stoffmengenanteils von Ytterbium mit einem ungefähren Massenanteil von ca.  $50\%$  maximal. Die größere kubische Modifikation weist zwei Maxima bei  $x=0,3-0,4$  und  $x=0,8$  auf.

Deutlich wird das Auftreten zweier Maxima statt eines Maximums, wenn die Massenanteile der kubischen Verbindungen und die der tetragonalen Modifikation summiert werden. Abbildung 2.66 zeigt, dass die kubischen Verbindungen bei einem Stoffmengenanteil von  $30\%$  und  $80\%$  Ytterbium Maxima in ihren Massenanteilen zeigen.



**Abb. 2.66:** V/Z von  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  in Abhängigkeit vom Stoffmengenanteil Yb.

Das komplexe Phasenverhalten lässt sich nicht eindeutig interpretieren. Denkbar wäre aufgrund des hohen Zellvolumenunterschiedes der Randkomponenten das Auftreten einer Mischungslücke und das Absenken der Phasenumwandlungstemperatur bis hin zur Raumtemperatur. In Verbindung mit den Ergebnissen von *McColm* würde das bedeuten, dass hier im Prinzip zwei Mischkristallreihen mit zwei Maxima der kubischen Modifikation existent wären.

Mittels Neutronenbeugung könnten an dieser Mischkristallreihe die Stoffmengenanteile in den einzelnen Modifikationen ermittelt werden und somit dazu beitragen, das komplexe Phasenverhalten dieser Mischkristallreihe aufzuklären.

Abbildung 2.67 zeigt die gemittelten Volumina aller auftretenden Modifikationen als Funktion des Stoffmengenanteils von Ytterbium. Die gemittelten Volumina entsprechen für einen hohen Ytterbiumgehalt sehr gut, für einen hohen Bariumgehalt annähernd dem Vegardschen Gesetz. Mit Hilfe von XANES-Spektroskopie lassen sich die gemittelten Valenzen für das Ytterbiumkation bestimmen. Details dazu werden im nächsten Unterkapitel behandelt.

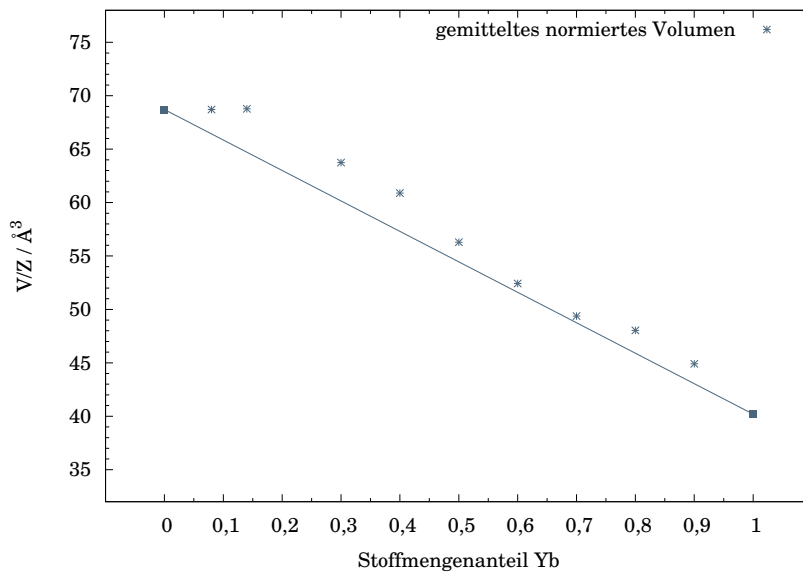
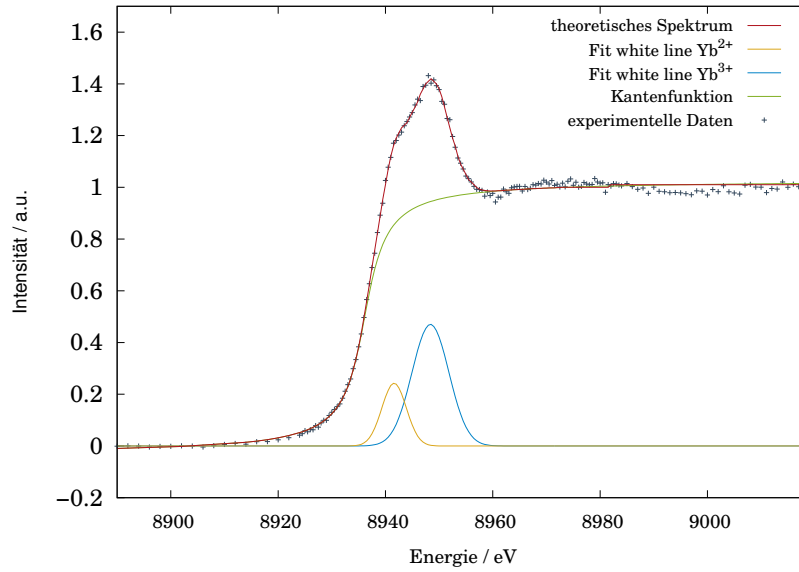


Abb. 2.67:  $V/Z$  von  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  in Abhängigkeit vom Yb-Stoffmengenanteil.

### Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES)

Zur Bestimmung der Valenz des Ytterbiumkations in der Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  wurden an den Verbindungen mit einem Stoffmengenanteil von 0,7 und 0,9 Ytterbium Röntgenabsorptionsspektren aufgenommen. Das Spektrum mit  $x=0,9$  ist mit Anpassung im Anhang in Kapitel 5.5 ab Seite 283 zu finden. Die XANES-spektroskopischen Messungen an den untersuchten Verbindungen zeigen, dass Ytterbium auch hier eine Gemischtvalenz zeigt. Die *Least Squares*-Anpassung von  $\text{Yb}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$  ist beispielhaft in Abbildung 2.68 gezeigt. Die Messungen bestätigen die bisherigen Untersuchungen von *Link*<sup>[4,5]</sup>: Annähernd dreiwertiges Ytterbium wird durch die tetragonale Modifikation stabilisiert. Bei einem Stoffmengenanteil von 70 % und 90 % Ytterbium wird eine geringere Valenz des Ytterbiumkations von 2,74 im Vergleich zu 2,81 in  $\text{YbC}_2$ <sup>[3]</sup> gefunden. In beiden Verbindungen koexistieren tetragonale und kubische Modifikationen.



**Abb. 2.68:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Yb}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$  mit experimentellen Daten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white lines* erfolgte mittels Gaußfunktion.

**Tab. 2.27:** Parameter der *Least-Squares*-Anpassungen der XANES-Spektren von  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  mit der Anpassung und  $\text{YbF}_3$  als Referenz.

$x$		Funktion	$E^*/\text{eV}$	$A/\text{a.u.}$	$\sigma^{**}/\text{eV}$	Valenz
YbF <sub>3</sub>	Kante	Atan	8940,4	1,20	1,32	3,0
	Yb <sup>3+</sup>	Gauß	8948,53	8,00	3,42	
0,7	Kante	Atan	8936,1	1,21	1,53	2,74
	Yb <sup>2+</sup>	Gauß	8941,62	1,39	3,44	
	Yb <sup>3+</sup>	Gauß	8948,39	4,05	2,28	
0,9	Kante	Atan	8936,3	1,20	1,68	2,74
	Yb <sup>2+</sup>	Gauß	8941,83	1,91	3,27	
	Yb <sup>3+</sup>	Gauß	8948,64	6,32	2,61	

\* $E_{Kante}$  = Umkehrpunkt der Funktion

\* $E_{\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}}$  = Maximum der Funktion

\* $\sigma$  = Wichtungsparameter

### 2.2.7 $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$

In diesem Kapitel werden kurz die Ergebnisse der Syntheseveruche für die Mischkristallreihen im System  $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$  vorgestellt.

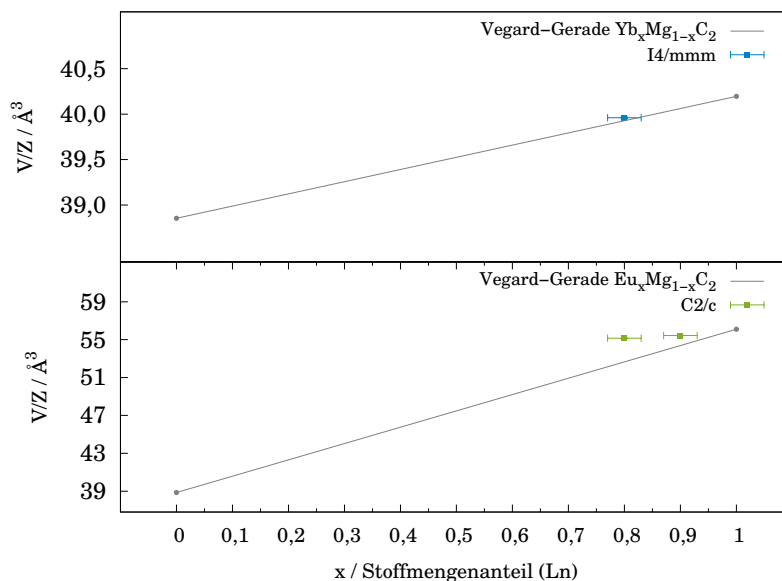
Die binären Carbide  $\text{YbC}_2$ <sup>[60,67]</sup>,  $\text{EuC}_2$  und  $\text{MgC}_2$ <sup>[37]</sup> kristallisieren bei Raumtemperatur in unterschiedlichen Strukturtypen.  $\text{YbC}_2$  kristallisiert im  $\text{CaC}_2$ -I Typ ( $I4/mmm$ ,  $Z=2$ ),  $\text{EuC}_2$  im  $\text{CaC}_2$ -II Typ und  $\text{MgC}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe  $P4_2/mnm$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zu höheren Temperaturen wandeln sich die beiden Lanthanoiddicarbide in die Hochtemperaturmodifikation, den  $\text{CaC}_2$ -IV Typ ( $Fm\bar{3}m$ ,  $Z=4$ ), um. Eine solche Umwandlung findet bei  $\text{MgC}_2$  unter Standardbedingungen nicht statt. Vielmehr zerfällt es bei 770 °C in das Magnesiumsesquicarbide  $\text{Mg}_2\text{C}_3$  und Kohlenstoff. Eine der Voraussetzungen zur Bildung einer Mischkristallreihe ist jedoch das Vorliegen einer gemeinsamen Modifikation.

Magnesium ist mit einem Ionenradius von 0,72 Å für die Koordinationszahl 6 deutlich kleiner als die zweiwertigen Seltenerdmetalle  $\text{Eu}^{2+}$  mit 1,17 Å und  $\text{Yb}^{2+}$  mit 1,02 Å, oder auch  $\text{Yb}^{3+}$  mit 0,868 Å. Die relativen Ionenradiendifferenzen betragen somit für  $\text{Yb}^{3+}$  17 %, für  $\text{Yb}^{2+}$  29 % und für  $\text{Eu}^{2+}$  sogar 38 %.<sup>[110]</sup> Legt man die für intermetallische Phasen gefundene relative Ionenradiendifferenz von 15 % für eine Mischbarkeit zugrunde, so sprechen auch diese Werte gegen die Bildung einer Mischkristallreihe.

Aufgrund dieser Überlegungen kann die Voraussage getroffen werden, dass die Ausbildung einer vollständigen Mischkristallreihe aufgrund der fehlenden Isotypie und der hohen relativen Ionenradiendifferenz nicht zu erwarten ist. Dem System bleibt jedoch die Bildung einer Mischungslücke mit einer begrenzten Löslichkeit der Lanthanoidcarbide in Magnesiumacetylid und umgekehrt einer geringen Löslichkeit von Magnesiumacetylid in den Lanthanoiddicarbiden.

Tatsächlich scheint es eine Mischbarkeit auf den lanthanoidreichen Seiten der potentiellen Mischkristallreihen zu geben. Für die Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$  kann etwa eine maximale Mischung von 10 % Magnesiumacetylid in  $\text{EuC}_2$  gefunden werden. Für die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$  kann eine maximale Mischung von 20 % Magnesiumacetylid in  $\text{YbC}_2$  angegeben werden. Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der beiden untersuchten Verbindungen sind im Anhang in Kapitel 5.6 ab Seite 284 zu finden. Abbildung 2.69 zeigt die normierten Volumina der Mischkristalle als Funktion des Stoffmengenanteils des jeweiligen Lanthanoids. Die Volumina entsprechen in etwa dem Wert, der durch die Vegardsche Regel vorhergesagt wird. Das Volumen von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{C}_2$  scheint etwas zu hoch. Es kann also sein, dass eine Mischbarkeit von 10 % als etwas zu hoch angenommen wurde.





**Abb. 2.69:**  $V/Z$  von  $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$  in Abhängigkeit des Stoffmengenanteils des Lanthanoidmetalls.

Die Rietveldanalyse des Röntgenpulverdiffraktogramms zur Darstellung von  $\text{Eu}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{C}_2$  ergab ein ganz ähnliches Volumen wie für den Ansatz  $\text{Eu}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{C}_2$ . Zusätzlich wurden Metallrückstände im Produkt gefunden. Die Herstellung der Mischkristallreihe erfolgte durch Umsetzung der Elemente bei hohen Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von Magnesium. Aufgrund des daraus resultierenden Drucks wurden Tantalampullen von 7 cm Länge anstelle der ansonsten verwendeten kürzeren 5 cm langen Ampullen verwendet.

Es ist davon auszugehen, dass die Umsetzung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{C}_2$  vollständig verlief, da nach der Synthese optisch keine Metallrückstände im Produkt gesehen wurden. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass sich Magnesiumdampf an den Innenseiten der Tantalrohre niederschlugen hat.

Um die begrenzte Mischbarkeit genauer zu untersuchen und eindeutige Aussagen treffen zu können, müssten weitere Syntheseveruche zwischen 1-20 % unternommen werden. Alternative Syntheseveruche wie etwa Metathese-Ansätze in Analogie zur Darstellung von  $\text{MgAl}_2\text{C}_2$ <sup>[129]</sup> brachten bisher keinen Erfolg.

## 2.3 Gemischtkationische Alkalimetalacetylide

Durch die von *Liebig* entwickelte Syntheseroute über die binären Alkalimetalacetylide konnten die ternären gemischtkationischen Acetylide  $\text{CsNaC}_2$ ,  $\text{CsKC}_2$ ,  $\text{CsRbC}_2$  und  $\text{KRbC}_2$  unter moderaten Bedingungen dargestellt und mit Hilfe von Synchrotronpulverdiffraktometrie strukturell analysiert werden.  $\text{CsKC}_2$ ,  $\text{CsRbC}_2$  und  $\text{KRbC}_2$  kristallisieren in einer Variante des *anti*- $\text{PbCl}_2$  Typs ( $Pnma, Z=4$ ). Für  $\text{CsNaC}_2$  wurde ein neuer Strukturtyp ( $Pbcm, Z=4$ ) gefunden.<sup>[108,109]</sup> Die Verbindung zeigt eine reversible Phasenumwandlung erster Ordnung in eine Variante des *anti*- $\text{PbFCl}$  Typs ( $Pnma, Z=4$ ) und zu höheren Temperaturen eine neuartige Fehlordnung der  $\text{C}_2$ -Hantel. Diese Beobachtungen wurden durch Interpretation der Zellparameter, der Elektronendichtekarten aus der Strukturlösung (*charge flipping*-Algorithmus) und der Durchführung von Rietveldverfeinerungen unter Verwendung von zwei verschiedenen Modellen zur Beschreibung der Fehlordnung belegt. Bisher konnte nicht eindeutig geklärt werden, ob die Fehlordnung statischer oder dynamischer Natur ist.<sup>[108]</sup> Die Streuung von Röntgenbeugung hängt maßgeblich von der Anzahl der Elektronen der Elemente in der zu untersuchenden Struktur ab. Die Atomformfaktoren sind im Fall der Röntgenbeugung proportional zu  $Z$  und antiproportional zum Beugungswinkel. Neutronen wechselwirken mit dem Kern der Atome. Die Streufaktoren der Neutronenbeugung sind winkelunabhängig und variieren von Element zu Element, wobei sogar unterschiedliche Isotope verschiedene Streufaktoren zeigen.<sup>[130]</sup> Die Neutronenbeugung ist damit für die Bestimmung der Atomlagen von Leichtatomen wie Kohlenstoff neben schweren Atomen besser geeignet als die Röntgenbeugung. An der Verbindung  $\text{CsNaC}_2$  wurden in dieser Arbeit temperaturabhängige Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt.

In diesem Kapitel werden zunächst die Rietveldverfeinerungen der Neutronenbeugungspulverdiffraktogramme kurz vorgestellt. Es wird über die Ergebnisse von  $\text{CsNaC}_2$  bei Raumtemperatur, die mögliche Darstellung einer neuen Modifikation des  $\text{CsNaC}_2$  und die Diskussion über das von *Liebig* entwickelte Modell der thermischen Fehlordnung der  $\text{C}_2$ -Hantel berichtet.

### 2.3.1 Strukturverfeinerungen - Neutronenbeugung

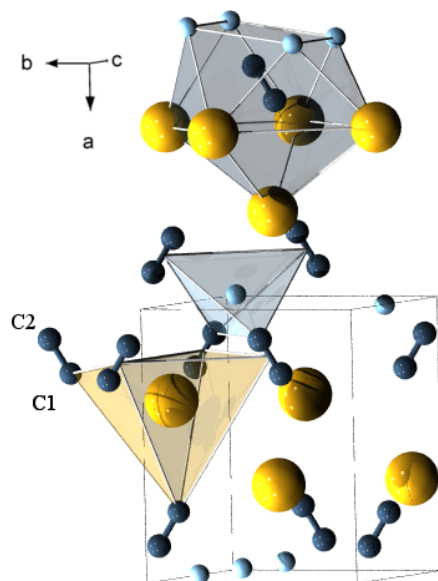
An der Spallationsquelle SNS am Oak Ridge National Laboratory wurden temperaturabhängige Neutronenbeugungsexperimente am POWGEN durchgeführt. Das Detektorsystem des POWGEN besteht aus mehreren Detektorbänken. Die Probe wurde

---

mit Hilfe von Bank 2 ( $0,2760 \leq d \leq 4,6064$ ) und Bank 4 ( $1,1038 \leq d \leq 9,2129$ ) vermessen. Die Verfeinerung der Struktur erfolgte durch eine simultane Analyse der Diffraktogramme mit Hilfe der Rietveldmethode.<sup>[118]</sup> Zur Beurteilung der Güte der Verfeinerungen wurden die Profilübereinstimmungsindices  $R_p$  und  $R_{wp}$  sowie  $R_{Bragg}$ , verwendet. Während der gesamten Messung war neben der zu untersuchenden Probe ein Teil des Hitzschildes im Bereich des Strahls. Um eine stabile Verfeinerung zu erhalten, wurden deshalb die Bereiche, bei denen Aluminium-Reflexe zu sehen sind, aus dem Diffraktogramm ausgeschnitten. Das gleiche gilt für zwei nicht identifizierbare Reflexe von geringer Intensität. Aufgrund der Datenqualität konnte eine stabile Verfeinerung nur mit Hilfe eines *Constraints* für die Absorption der Neutronenbeugungsdiffraktogramme und *Soft Constraints* für den C-C-Abstand erhalten werden. LeBail-Fits wurden mit *JANA2006*<sup>[131]</sup> und Rietveldverfeinerungen mit *GSAS*<sup>[120,121]</sup> durchgeführt. Die Visualisierung der Messdaten erfolgte mit *Gnuplot*<sup>[123]</sup>.

### 2.3.2 Cäsiumnatriumacetylid-I

Durch Heizen der binären Komponenten  $\text{Cs}_2\text{C}_2$  und  $\text{Na}_2\text{C}_2$  in einer Tantalampulle konnte  $\text{CsNaC}_2$ -I erhalten werden. Details zur Synthese befinden sich im experimentellen Teil im Kapitel 4.1.8 ab Seite 158.  $\text{CsNaC}_2$  kristallisiert in der Raumgruppe *Pbcm* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.<sup>[109]</sup> Dieser Strukturtyp ist neu für die Klasse der gemischt-kationischen Alkalimetallacetylide, die ansonsten mehrheitlich im *anti-PbCl*<sub>2</sub>-Typ<sup>[99]</sup> oder *anti-PbFCl*<sub>2</sub>-Typ<sup>[100]</sup> kristallisieren.<sup>[101,108,109]</sup> Abbildung 2.70 zeigt die Elementarzelle dieser Verbindung mit den Koordinationsumgebungen für das  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Na}^+$  und die  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheit.

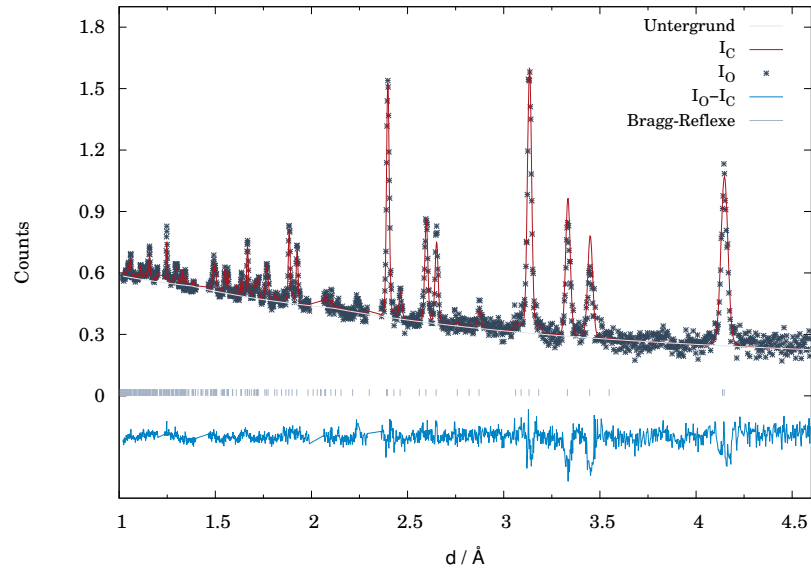


**Abb. 2.70:** Darstellung der Elementarzelle und Koordinationsumgebungen in Cäsiumnatriumacetylid - mit freundlicher Genehmigung von *S. J. Liebig*.<sup>[108]</sup>

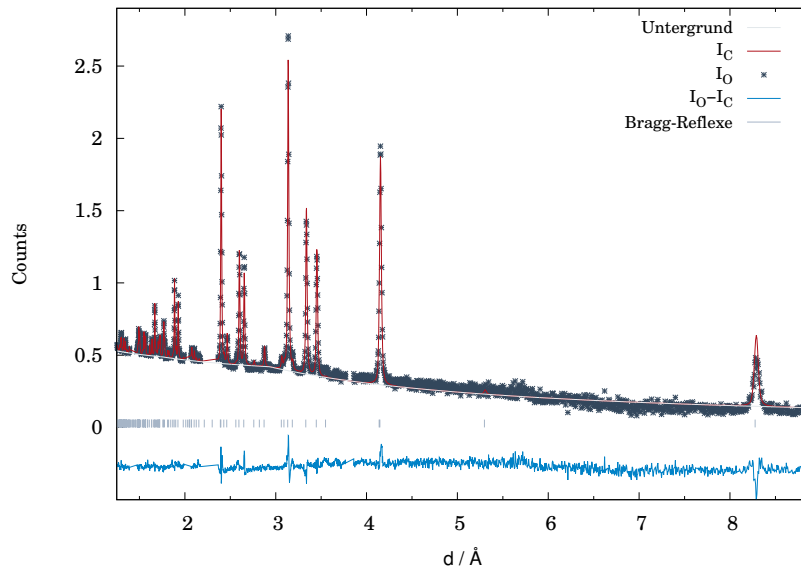
Das Cäsiumkation in  $\text{CsNaC}_2$  ist von fünf  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheiten umgeben, die alle *end-on* koordinieren. Zwei der Acetylidanionen zeigen eine leichte Verkippung in Richtung der *side-on* Koordination. Vier Acetylidhanteln umgeben das Natriumkation tetraedrisch, zwei *side-on*- und zwei *end-on*-koordinierend. Die Kohlenstoffatome der  $\text{C}_2$ -Hantel befinden sich auf zwei unterschiedlichen kristallographischen Lagen. Die  $\text{C}_2$ -Hantel selbst wird einfach überkappt antiprismatisch von vier Natriumatomen und fünf Cäsiumatomen umgeben. Das Koordinationspolyeder ist, aufgrund der unterschiedlichen Ionenradien der beiden Kationen, stark verzerrt. Die  $\text{C}_2$ -Hantel ist in Bezug auf das Cäsiumkation, welches die antiprismatische Koordination überkappt, und der Grundfläche, die die Natriumatome ausbilden, alternierend verkippert. Die kürzesten Metall-Kohlenstoff-Abstände werden zwischen den Metallen und den *ideal end-on*-koordinierenden  $\text{C}_2$ -Hanteln gefunden.<sup>[109]</sup>

Mit Hilfe von Neutronenbeugungsexperimenten kann das von *Liebig* aus Synchrotronbeugungsdaten bestimmte Strukturmodell für  $\text{CsNaC}_2$  in der Raumgruppe *Pbcm* bestätigt werden. In Abbildung 2.71 und 2.72 sind die Rietveldverfeinerungen der beiden Diffraktogramme bei Raumtemperatur gezeigt. In Tabelle 2.28 und 2.29 sind die entsprechenden Parameter und Atomkoordinaten aus den Verfeinerungen aufgelistet. Mittels Analyse der Neutronenbeugungsdaten wurden leicht abweichende Gitterparameter festgestellt, es konnte aber keine systematische Abweichung für alle Messungen festgestellt werden. Als Ursache für die Abweichung

wurde eine fehlerhafte Umwandlung der Rohdaten der Synchrotronpulverdaten gefunden. Die erneute Verfeinerung der Zellparameter auf der Grundlage der korrigierten Messdaten der Synchrotronbeugungsexperimente bestätigt die aus den Neutronenbeugungsexperimenten bestimmten Gitterparameter.



**Abb. 2.71:** Rietveldverfeinerung von CsNaC<sub>2</sub> mit gemessenen Intensitäten ( $I_o$ ), berechneten Intensitäten ( $I_c$ ), Differenzkurve ( $I_o-I_c$ ), Bragg-Reflexlagen und Untergrund. Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild ausgeschlossen;  $T = 27^\circ\text{C}$ , Bank 2:  $0,2760 \leq d \leq 4,6064$ , POWGEN.



**Abb. 2.72:** Rietveldverfeinerung von  $\text{CsNaC}_2$  mit gemessenen Intensitäten ( $I_o$ ), berechneten Intensitäten ( $I_c$ ), Differenzkurve ( $I_o - I_c$ ), Bragg Reflexlagen und Untergrund. Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild und zwei nicht identifizierbaren Fremdreflexen ausgeschlossen;  $T = 27^\circ\text{C}$ , Bank 4:  $1,1038 \leq d \leq 9,2129$ , POWGEN.

**Tab. 2.28:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Neutronenbeugungsexperimente an CsNaC<sub>2</sub>-I; T = 27 °C, POWGEN (SNS), Bank 2 und Bank 4.

Summenformel		CsNaC <sub>2</sub>	Kristallsystem			orthorhombisch
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	
<i>Pbcm</i>	4	8,2763(5)	6,8940(3)	6,6626(3)	380,15(5)	
		Bank 2		Bank 4		
Bereich		0,2760 ≤ d ≤ 4,6064		1,1038 ≤ d ≤ 9,2129		
Datenpunkte		1713		2195		
<i>R<sub>p</sub></i> *		0,0649/0,0890		0,0822/0,01176		
<i>R<sub>wp</sub></i> *		0,0381/0,0706		0,0366/0,0609		
<i>R(F<sup>2</sup>)</i>		0,3012		0,1236		
<i>R<sub>Bragg</sub></i>		0,1975		0,0915		
Parameter		35				
Untergrund		Rec. Int. Func. (4 Parameter)				
Soft Constraints		C-C: 1,20 Å				
Constraints		Diffraktogramme: Absorption				

\*ohne / mit Untergrund

**Tab. 2.29:** Liste der Atomlageparameter in CsNaC<sub>2</sub>-I. Der Abstand der Kohlenstoffatome wurde mittels *soft constraints* verfeinert.

<i>Atom</i>	<i>Wyckoff-</i> <i>-Lage</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Beset-</i> <i>zung</i>	<i>U<sub>iso</sub>/</i> <i>Å<sup>2</sup></i>
Cs	<i>4d</i>	0,6531(5)	0,4719(7)	1/4	1	0,057(2)
Na	<i>4c</i>	0,034(1)	1/4	0	1	0,022(4)
C1	<i>4d</i>	0,2514(6)	0,4466(6)	1/4	1	0,057(3)
C2	<i>4d</i>	0,1287(6)	0,5384(6)	1/4	1	0,038(3)

**Tab. 2.30:** Ausgewählte interatomare Abstände in CsNaC<sub>2</sub>-I in Å.

Cs1 - Cs1	4,204(5) (2x)	Na1 - Na1	3,3312(1) (2x)
Cs1 - Na1	3,629(7) (2x)	Na1 - C2	2,590(6) (2x)
Cs1 - C1	3,330(6)		2,710(4) (2x)
Cs1 - C1	3,367(7)	Na1 - C1	2,803(6) (2x)
Cs1 - C1	3,470(1) (2x)	C1 - C2*	1,197(1)*
Cs1 - C2	3,492(6)		

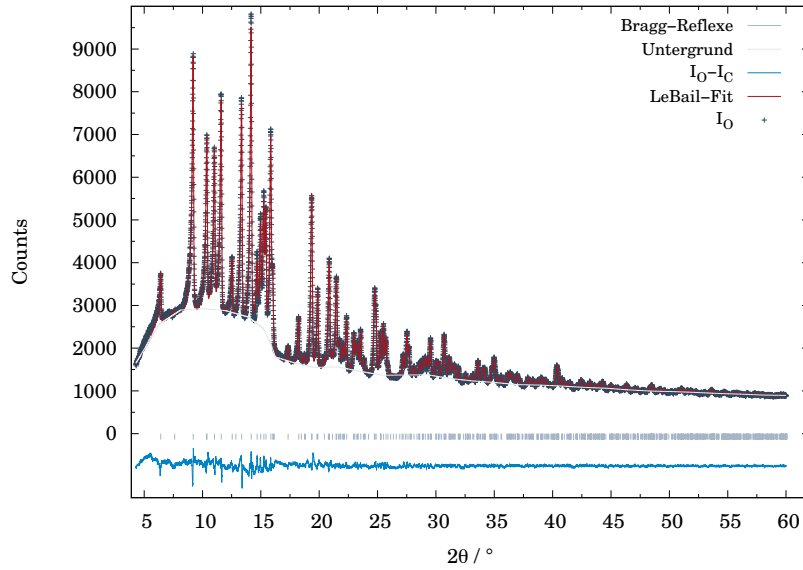
\*soft constraints

Alle bisher untersuchten Interalkalimetallacetylide zeigen eine höhere Dichte als die binären Systeme, was darauf hindeutet, dass die ternären Verbindungen möglicherweise thermodynamisch stabiler sind als die binären Acetylide.<sup>[108,109]</sup> Diese Argumentation wird durch die Synthesebedingungen - einfaches Mischen und Erhitzen der binären Acetylide - gestützt. Trotz des korrigierten Wertes für CsNaC<sub>2</sub> zeigt das normierte Volumen  $V/Z$  mit 95,04(1) Å<sup>3</sup> (vorher 87,93<sup>[109]</sup>) im Vergleich zu den Mittelwert aus den binären Verbindungen von 98,86 Å<sup>3</sup><sup>[108,109]</sup> eine Volumenkontraktion.

### Cäsiumnatriumacetylid - eine neue Raumtemperaturmodifikation?

Durch Heizen der binären Komponenten Cs<sub>2</sub>C<sub>2</sub> und Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> im dynamischen Vakuum konnte eine neue Verbindung erhalten werden. Details zur Synthese befinden sich im experimentellen Teil im Kapitel 4.1.8 ab Seite 158. Die Reflexmuster von der synthetisierten Verbindung stimmten nicht mit denen der CsNaC<sub>2</sub>-I Modifikation überein; ebenso können etwaige bekannte Verunreinigungen wie Oxide oder Hydroxide, Alkalimetalle oder Edukte ausgeschlossen werden. Die Verbindung konnte erfolgreich in der Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle mit einem FOM von 101,0 indiziert werden. Die Verbindung wird für die anschließende Diskussion der Übersichtlichkeit halber unter Vorbehalt als CsNaC<sub>2</sub>-III Modifikation bezeichnet. Zur Überprüfung der Raumgruppe und Verfeinerung der Zellparameter von CsNaC<sub>2</sub>-III wurde ein *LeBail*-Fit durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 2.73 gezeigt, die Daten der Verfeinerung befinden sich in Tabelle 2.31.





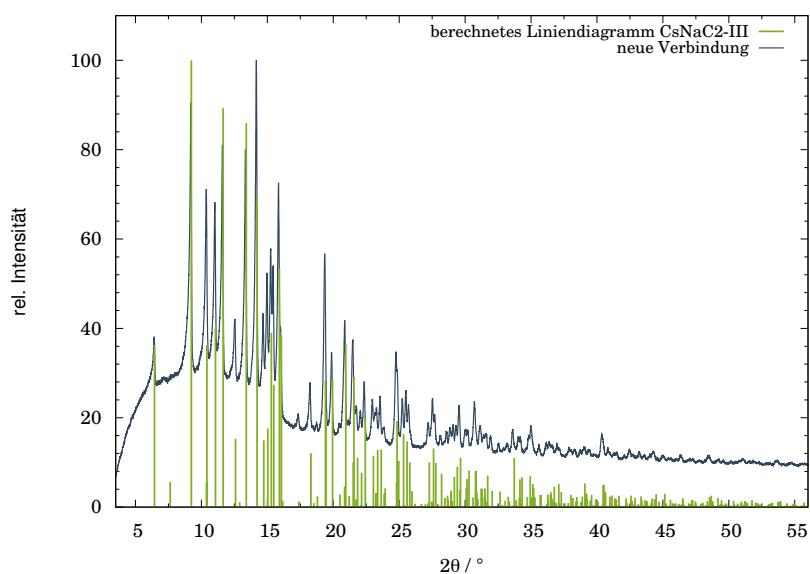
**Abb. 2.73:** *LeBail*-Fit von  $\text{CsNaC}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, Universität zu Köln, 0,709300 Å.

**Tab. 2.31:** Ergebnisse des *Le Bail*-Fits an  $\text{CsNaC}_2$ -III.

Summenformel	$\text{CsNaC}_2$		Kristallsystem	orthorhombisch	
$R_G$	$Z$	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	$V / \text{Å}^3$
$Pnma$	4	7,8623(2)	4,21253(9)	10,6873(3)	353,97(2)
$R_p$	2,02	$R_{wp}$	2,73	GOF	1,16
Temperatur	25 °C		Detektor	Bildplatte	
Diffraktometer	Huber G670 (Köln)		Messbereich /°	$9,7 \leq 2\theta \leq 47,5$	
Wellenlänge	0,709300 Å		Messmethode	Guinier Geometrie	

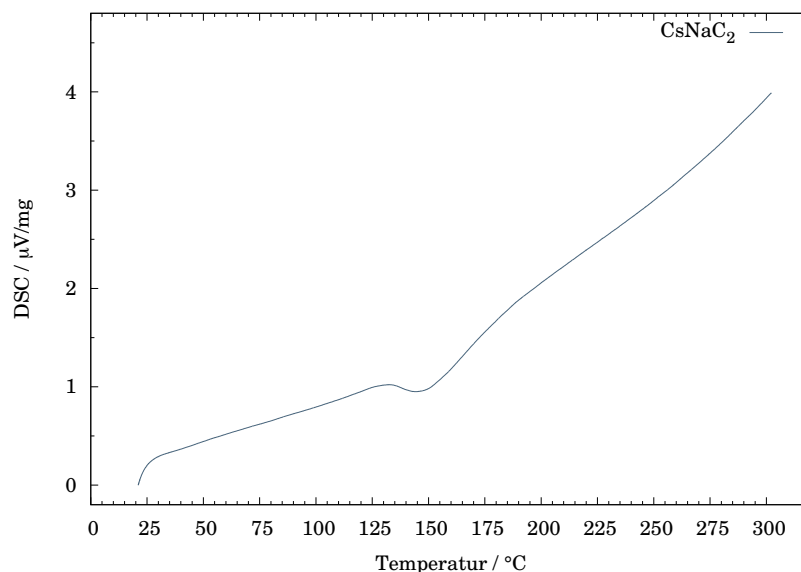
Verschiedene Faktoren sprechen dafür, dass sich eine neue Modifikation des Cäsiumnatriumacetylids gebildet hat. Die Synthesebedingungen, das Heizen der binären Acetylde unter inerten Bedingungen, reduzieren das Auftreten von Fremdphasen auf ein Minimum. Die Raumgruppe  $Pnma$  ist bereits für zahlreiche gemischt-kationische Alkalimetallacetylde bekannt.<sup>[109]</sup> Aufgrund der Analyse der Bragg-Reflexlagen könnte

es sich um eine weitere Variante des *anti*- $\text{PbCl}_2$  Strukturtyps, abgeleitet von  $\text{CsKC}_2$ <sup>[109]</sup> handeln. Abbildung 2.74 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der neuen Verbindung im Vergleich zu dem berechneten Liniendiagramm der potentiellen Struktur. Für die Berechnung des Liniendiagramms wurden die Strukturparameter von  $\text{CsKC}_2$ <sup>[109]</sup> und die aus dem *LeBail*-Fit bestimmten Gitterparameter als Startmodell genutzt und mit Hilfe der *Rietveld*-methode verfeinert. Eine Strukturlösung gelang bisher jedoch noch nicht. Es wurden temperaturabhängige Synchrotronbeugungsexperimente durchgeführt. Die Daten liegen aber noch nicht zur Auswertung vor.



**Abb. 2.74:** Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\text{CsNaC}_2$ -III mit berechnetem Liniendiagramm. Für die Berechnung des Liniendiagramms wurden die Strukturparameter von  $\text{CsKC}_2$ <sup>[109]</sup> und die aus dem *LeBail*-Fit bestimmten Gitterparameter als Startmodell genutzt und mit Hilfe der *Rietveld*-Methode verfeinert.

DSC-Messungen an  $\text{CsNaC}_2$ -III belegen ein endothermes Signal bei ca.  $150^\circ\text{C}$ , was für eine Umwandlung in eine Hochtemperaturmodifikation sprechen kann, wie sie häufig bei Acetyliden beobachtet wird.  $\text{CsNaC}_2$ -I zeigt eine Phasenumwandlung in eine Modifikation in die Raumgruppe  $P4/nmm$  in einem ähnlichen Temperaturbereich.

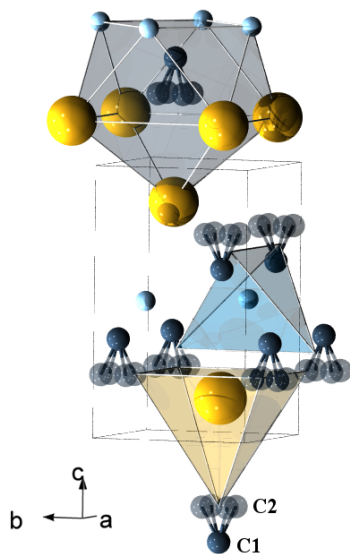


**Abb. 2.75:** DSC-Messung an CsNaC<sub>2</sub>-III.

Sollte sich tatsächlich eine neue Modifikation des CsNaC<sub>2</sub> gebildet haben, dann würde das nach den vorherigen Überlegungen zur Volumenkontraktion bedeuten, dass es sich hierbei um die thermodynamisch stabilere Modifikation im Vergleich zu CsNaC<sub>2</sub>-I handeln könnte. Die Synthesebedingungen der neuen Verbindung im dynamischen Vakuum im Vergleich zur Synthese in der Tantalampulle (erhöhter Druck) unterstützen diese Argumentation. Es sei aber angemerkt, dass *Liebig* CsNaC<sub>2</sub>-I auch durch Heizen der binären Acetylide im dynamischen Vakuum dargestellt hat. Daher scheint eine kleine Änderung der Druckverhältnisse für die Bildung der neuen Verbindung entscheidend zu sein.

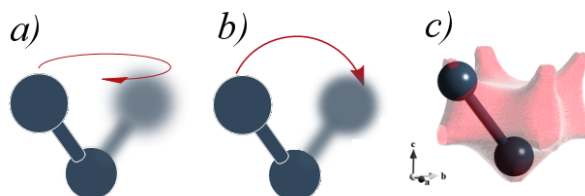
### 2.3.3 Cäsiumnatriumacetylid-II

CsNaC<sub>2</sub>-I zeigt eine reversible Phasenumwandlung in die Raumgruppe  $P4/nmm$  mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Damit kristallisiert die Verbindung isotyp zu RbNaC<sub>2</sub> bei höheren Temperaturen.<sup>[101]</sup> Abbildung 2.76 zeigt die Elementarzelle dieser Verbindung mit den Koordinationsumgebungen für Cs<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> und die C<sub>2</sub><sup>2-</sup>-Einheit.<sup>[108]</sup>



**Abb. 2.76:** Darstellung der Elementarzelle und Koordinationsumgebungen in Cäsiumnatriumacetylid - mit freundlicher Genehmigung von *S. J. Liebig*.<sup>[108]</sup>

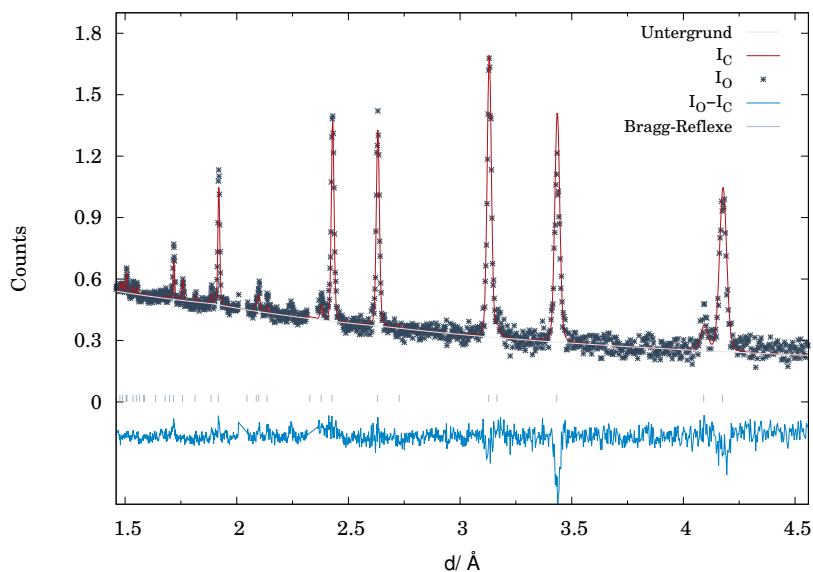
Aufgrund der Interpretation der Elektronendichtekarte, ermittelt durch Synchrotronbeugungsexperimente, entwickelte *Liebig* ein Modell zur Beschreibung der Fehlordnung der C<sub>2</sub>-Hantel. Dazu wurden jeweils zwei Verfeinerungen an jedem aufgenommenen Diffraktogramm durchgeführt. *Modell 1* geht von einer festen Lage der C<sub>2</sub>-Hantel in  $[001]$ -Richtung aus, *Modell 2* wird durch eine modellierte Fehlordnung der C<sub>2</sub>-Hantel beschrieben.<sup>[108]</sup> Abbildung 2.77 zeigt die möglichen Fehlordnungen der C<sub>2</sub>-Hantel in *Modell 2*.



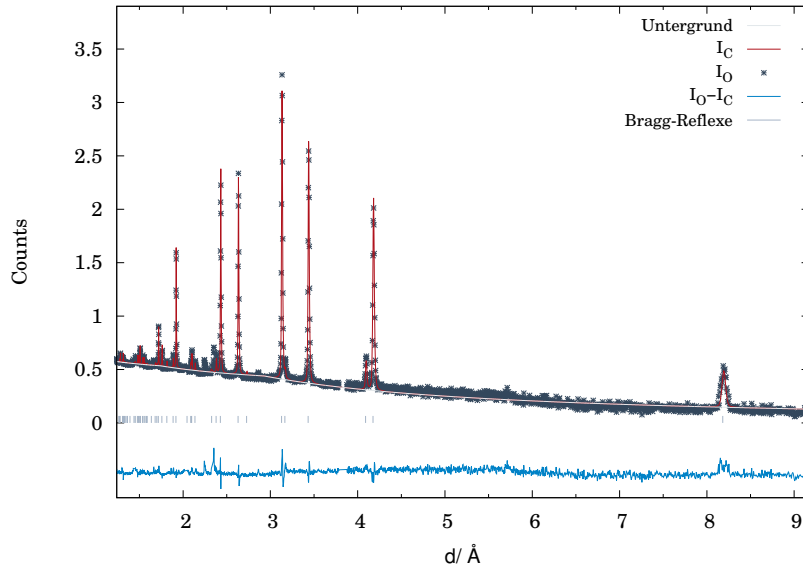
**Abb. 2.77:** Veranschaulichung der möglichen Fehlordnungen der C<sub>2</sub>-Hanteln in CsNsC<sub>2</sub> gemäß Modell II - mit freundlicher Genehmigung von *S. J. Liebig*.<sup>[108]</sup>

Die Realisierung des zweiten Modells erfolgte, indem eines der Kohlenstoffatome der C<sub>2</sub>-Hantel von der Wyckoff-Lage  $2c$  auf die Lage  $8j$  ausgelenkt und die Besetzung auf  $1/4$  gesetzt wurde. Die ermittelten Gütefaktoren der zwei konkurrierenden Rietveldverfeinerungen, das temperaturabhängige Verhalten der Zellparameter und die ermittelte Elektronendichtekarte sprechen für das *Modell II*. Einzige Ausnahme bildete die Verfeinerung bei einer Temperatur von  $155\text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[108]</sup>

Um das temperaturabhängige strukturelle Verhalten, gerade im Hinblick auf die Lagen der Kohlenstoffatome und deren Fehlordnung, näher zu untersuchen, wurden temperaturabhängige Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt. Die Analyse der Daten erfolgte analog zu den Untersuchungen von *Liebig*. Als Beispiel ist die Verfeinerung der Diffraktogramme bei 102 °C in den Abbildungen 2.78 und 2.79 gezeigt. Die Daten der Verfeinerungen sowie die Atomlagen sind in den Tabellen 2.32 und 2.33 gezeigt. Alle anderen Verfeinerungen und die entsprechenden Daten befinden sich im Anhang im Kapitel 5.7 ab Seite 288. Deutlich zu sehen sind die ausgeschnittenen Bereiche in den Diffraktogrammen, die die Analyse der Daten erschwerten. Zusätzlich sind sehr viele kleine "Reflexe" zu erkennen, von denen nicht eindeutig gesagt werden kann, ob sie zum Untergrundrauschen gehören oder nicht. Da einige Reflexe der Verbindung  $\text{CsNaC}_2$  mit denen von Aluminium überlagern, ist die Anpassung des theoretischen Diffraktogramms an das gemessene Beugungsdiagramm nicht optimal. Die Daten sollten daher an dieser Stelle mit Vorsicht interpretiert werden.



**Abb. 2.78:** Rietveldverfeinerung von  $\text{CsNaC}_2$ -II (Modell 2) mit gemessenen Intensitäten ( $I_o$ ), berechneten Intensitäten ( $I_c$ ), Differenzkurve ( $I_o - I_c$ ), Bragg Reflexlagen und Untergrund;  $T = 102 \text{ °C}$ , Bank 2:  $0,2760 \leq d \leq 4,6064$ , POWGEN. Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild ausgeschlossen.



**Abb. 2.79:** Rietveldverfeinerung von  $\text{CsNaC}_2\text{-II}$  (Modell 2) mit gemessenen Intensitäten ( $I_o$ ), berechneten Intensitäten ( $I_c$ ), Differenzkurve ( $I_o - I_c$ ), Bragg Reflexlagen und Untergrund;  $T = 102^\circ\text{C}$ , Bank 4:  $1,1038 \leq d \leq 9,2129$ , POWGEN. Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild ausgeschlossen.

**Tab. 2.32:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Neutronenbeugungsexperimente an CsNaC<sub>2</sub>-II (Modell 2); T = 102 °C, POWGEN (SNS), Bank 2 und Bank 4.

Summenformel		CsNaC <sub>2</sub>		Kristallsystem		tetragonal
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>a</i> / Å	<i>b</i> / Å	<i>c</i> / Å	<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	
<i>P4/nmm</i>	2	4,8547(2)	8,1819(4)	192,83(2)	1,195(1)	
		Bank 2		Bank 4		
Bereich		0,2760 ≤ d ≤ 4,6064		1,1038 ≤ d ≤ 9,2129		
Datenpunkte		1383		2420		
<i>R<sub>p</sub></i> *		0,0689/0,0942		0,0771/0,1175		
<i>R<sub>wp</sub></i> *		0,0523/0,0919		0,0399/0,0662		
<i>R(F<sup>2</sup>)</i>		0,2675		0,3800		
<i>R<sub>Bragg</sub></i>		0,2185		0,2211		
Parameter		31				
Untergrund		Rec. Int. Func. (4 Parameter)				
Soft Constraints		C-C: 1,20 Å				
Constraints		Diffraktogramme: Absorption				

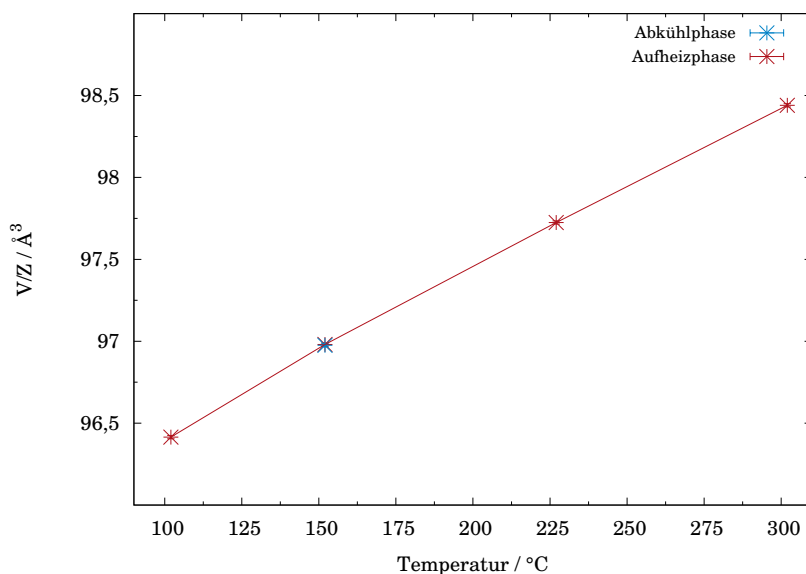
\*ohne / mit Untergrund

**Tab. 2.33:** Liste der Atomlageparameter in CsNaC<sub>2</sub>-II. Der Abstand der Kohlenstoffatome wurde mittels *soft constraints* verfeinert.

<i>Atom</i>	<i>Wyckoff-Lage</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Besetzung</i>	<i>U<sub>iso</sub></i> / Å <sup>2</sup>
Cs	<i>2c</i>	3/4	3/4	0,3456(6)	1	0,098(3)
Na	<i>2a</i>	1/4	3/4	0	1	0,149(6)
C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,151(1)	1	0,201(6)
C2	<i>8j</i>	0,1545(7)	x	0,273(1)	0,25	0,032(6)

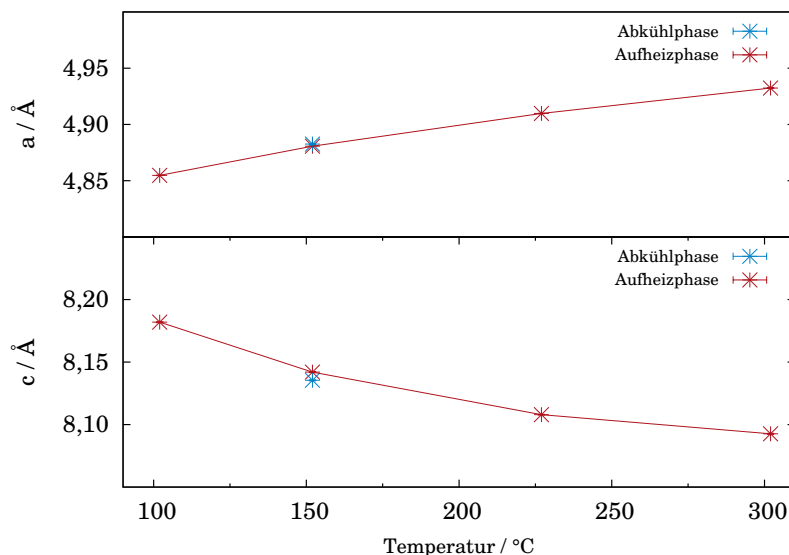
Zu höheren Temperaturen nimmt das Volumen der Verbindung konstant zu, wie in

Abbildung 2.80 zeigt ist. Der zusätzlich blau eingezeichnete Punkt zeigt  $V/Z$  für die Abkühlphase an.



**Abb. 2.80:**  $V/Z$  von  $\text{CsNaC}_2\text{-II}$  in Abhängigkeit der Temperatur.

Das Verhalten der einzelnen Gitterparameter ist ebenfalls kongruent mit den Ergebnissen der Synchrotronpulverdiffraktion.<sup>[108]</sup> Mit steigender Temperatur verkürzt sich die  $c$ -Achse, während sich die  $a$ -Achse in der gleichen Größenordnung verlängert. Abbildung 2.81 verdeutlicht diesen Zusammenhang.



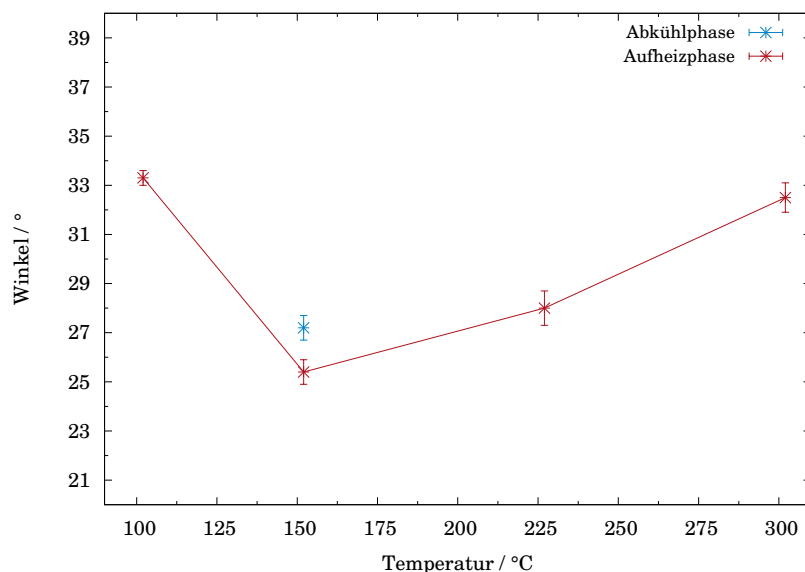
**Abb. 2.81:** Gitterparameter von  $\text{CsNaC}_2\text{-II}$  in Abhängigkeit von der Temperatur.



---

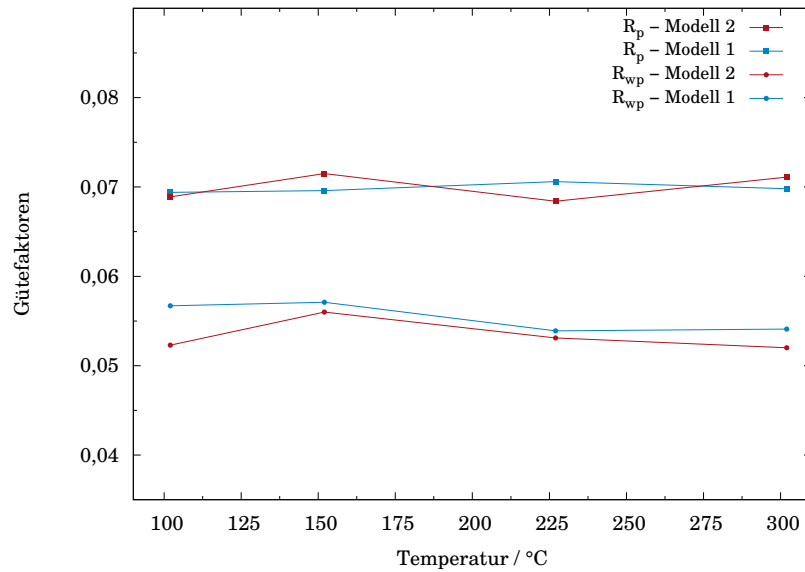
Die Verkürzung der c-Achse kann entweder durch eine pendelartige oder aber eine präzessionsartige Bewegung, wie in Abbildung 2.77 auf Seite 136 veranschaulicht, hervorgerufen werden.<sup>[108]</sup> Die präzessionsartige Bewegung der C<sub>2</sub>-Hantel sollte mit steigender Temperatur zunehmen, wobei der Verkippungswinkel ansteigt. Die C<sub>2</sub>-Hantel in CsNaC<sub>2</sub>-II ist vierfach von Natriumionen und fünffach von Cäsiumionen koordiniert. C1 befindet sich zwischen den Natriumionen, womit eine größere Bewegung der Hantel am C1-Atom anscheinend verhindert wird. Das C2-Atom liegt in der größeren Ebene von vier Cäsiumionen, die durch ein weiteres Cäsiumion einfach überkappt wird. Eine pendelartige oder präzessionsartige Bewegung der C<sub>2</sub>-Hantel erscheint aus der Sicht der Koordination wahrscheinlich. Bei einer symmetrischen Koordination also einer isotropen Umgebung, wie in der Hochtemperaturmodifikation von CaC<sub>2</sub><sup>[18]</sup> oder der Hochtemperaturmodifikation in K<sub>2</sub>C<sub>2</sub><sup>[107]</sup> findet man daher im Gegensatz zu CsNaC<sub>2</sub> eine Bewegung beider Kohlenstoffatome der C<sub>2</sub>-Hantel.

Die Abbildung 2.82 zeigt den Verkippungswinkel der C<sub>2</sub>-Hantel in CsNaC<sub>2</sub>-II in Abhängigkeit der Temperatur. Auch hier verhält sich die Analyse der Neutronenbeugungsdaten ähnlich zu den Ergebnissen der Synchrotronbeugungsdaten. In beiden Fällen wird ein Minimum des Verkippungswinkels bei 155° gefunden, welches nicht erklärt werden kann. Es wird vermutet, dass es sich hier bis zu dieser Temperatur um einen Übergangszustand von *Modell 1* zu *Modell 2* handeln könnte.<sup>[108]</sup> Warum der Auslenkungswinkel bei 102°C so groß ist konnte ihm Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Ab 155°C steigt der Verkippungswinkel der C<sub>2</sub>-Hantel gemäß den Erwartungen mit der Temperatur an.

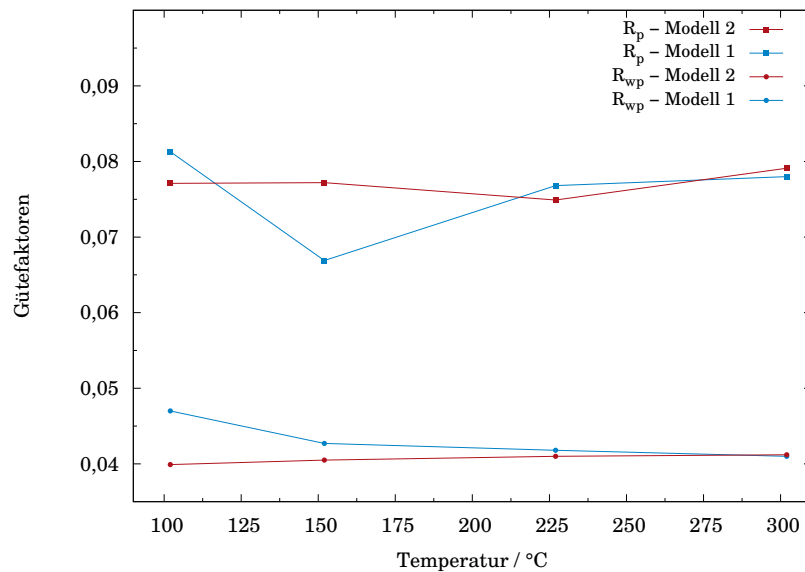


**Abb. 2.82:** Verkippungswinkel der C<sub>2</sub>-Hantel in CsNaC<sub>2</sub>-II in Abhängigkeit der Temperatur.

Die Betrachtung der Gütefaktoren bestätigt die Ergebnisse der Synchrotronbeugungsexperimente und somit Modell-II. In Abbildung 2.83 und 2.84 sind  $R_p$  und  $wR_p$  für die Rietveldverfeinerungen der Neutronenbeugungsdiffraktogramme von Bank 2 und Bank 4 gezeigt. Die Gütefaktoren  $R_p$  und  $R_{wp}$  unterscheiden sich grundsätzlich nicht sehr stark für die beiden Modelle. Die Daten bei der Temperatur von 152 °C entsprechen eher für *Modell I*, was auch schon für die Synchrotronbeugungsdaten gefunden wurde.<sup>[108]</sup> Es sollte erwähnt sein, dass bei der Rietveldverfeinerung gemäß *Modell I* die Besetzung der Kohlenstofflagen nicht freigegeben werden konnten. Zudem ist der  $U_{iso}$ -Wert für C2 wesentlich größer als für C1.



**Abb. 2.83:** Gütefaktoren in CsNaC<sub>2</sub>-II in Abhängigkeit von der Temperatur für die Modelle I und II; Bank 2.



**Abb. 2.84:** Gütefaktoren in CsNaC<sub>2</sub>-II in Abhängigkeit von der Temperatur für die Modelle I und II; Bank 4.

Das von *Liebig* entwickelte Modell zur Beschreibung der thermischen Bewegung der C<sub>2</sub>-Hantel in CsNaC<sub>2</sub> kann grundsätzlich bestätigt werden. Nimmt man die Gütefaktoren als einen Indikator für die Abschätzung der Richtigkeit eines Strukturmodells, so ergibt sich aufgrund dieser Datenlage ein Trend hin zur Beschreibung der Fehlordnung mit

Hilfe des *Modells II*. Es ergibt sich aber kein eindeutiges Bild. Die Auslenkung eines der Kohlenstoffatome der C<sub>2</sub>-Hantel von der Wyckoff-Lage  $8j$  auf die allgemeine Lage  $16k$  mit der Besetzung  $1/8$  für die Temperaturen von 227 °C und 302 °C brachte keine Verbesserung. Dies wurde versucht, da sich in der Verfeinerung nach *Modell II* zu hohe  $U_{iso}$ -Werte für das Kohlenstoffatom C2 ergeben haben.

Die Neutronenbeugungsexperimente sollten deshalb wiederholt werden. Schwingungs- und Festkörper-NMR-Spektroskopie könnten weiteren Aufschluss über die Art der Fehlordnung der C<sub>2</sub>-Hanteln geben.

### 3 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  in Bezug auf den Einfluss von Ionenradien und Art des Kations sowie Valenzwechseln und Strukturmotiven hin untersucht.

Ein zentrales Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit der zugrunde liegenden Systematik zur Beschreibung der Mischkristallreihen. Dabei konnte ein Beitrag zur strukturellen Aufklärung bereits bekannter Mischkristallreihen wie  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ ,  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$  erbracht werden. Zudem konnten zwei neue Mischkristallreihen  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  dargestellt und in Teilen charakterisiert werden. Untersuchungen an den Systemen Yb-Mg-C und Eu-Mg-C haben gezeigt, dass es hier nur auf der lanthanoidreichen Seite zu einer Mischkristallbildung kommt. In Tabelle 3.1 sind die Mischkristallreihen im Überblick dargestellt.

**Tab. 3.1:** Überblick über die Mischkristallreihen  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ , die im Arbeitskreis *Ruschewitz* dargestellt und strukturell charakterisiert werden konnten.

	Mg	Ca	Sr	Ba	Eu
<b>Europium</b>	* <sup>◦</sup>	✓ <sup>◊,◦</sup>	✓ <sup>[6]</sup>	✓ <sup>◦</sup>	-
<b>Ytterbium</b>	* <sup>◦</sup>	✓ <sup>[5]</sup>	✓ <sup>[4]*</sup>	✓ <sup>◦</sup>	✓ <sup>[4]*</sup>

◊ = Synthese von *Link*<sup>[4]</sup>

◦ = im Rahmen dieser Arbeit

\* = Randmischung von  $\text{MgC}_2$  in  $\text{LnC}_2$

\* = ergänzende strukturelle wie spektroskopische Untersuchungen

Die einzelnen Faktoren, die die Bildung von Mischkristallreihen beeinflussen, korrelieren stark. Die Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  können grundsätzlich durch eine Betrachtung der minimalen relativen Ionenradiendifferenzen in einen sinnvollen Zusammenhang gebracht werden. Aufgrund der Ergebnisse der XANES-spektroskopischen Untersuchungen kann davon ausgegangen werden, dass Europium in diesen Systemen keine Valenzänderung zeigt. Während Ytterbium ausgeprägte Valenzänderungen in Abhängigkeit der Temperatur und der Zusammensetzung zeigt, besitzt das Europiumkation in allen untersuchten

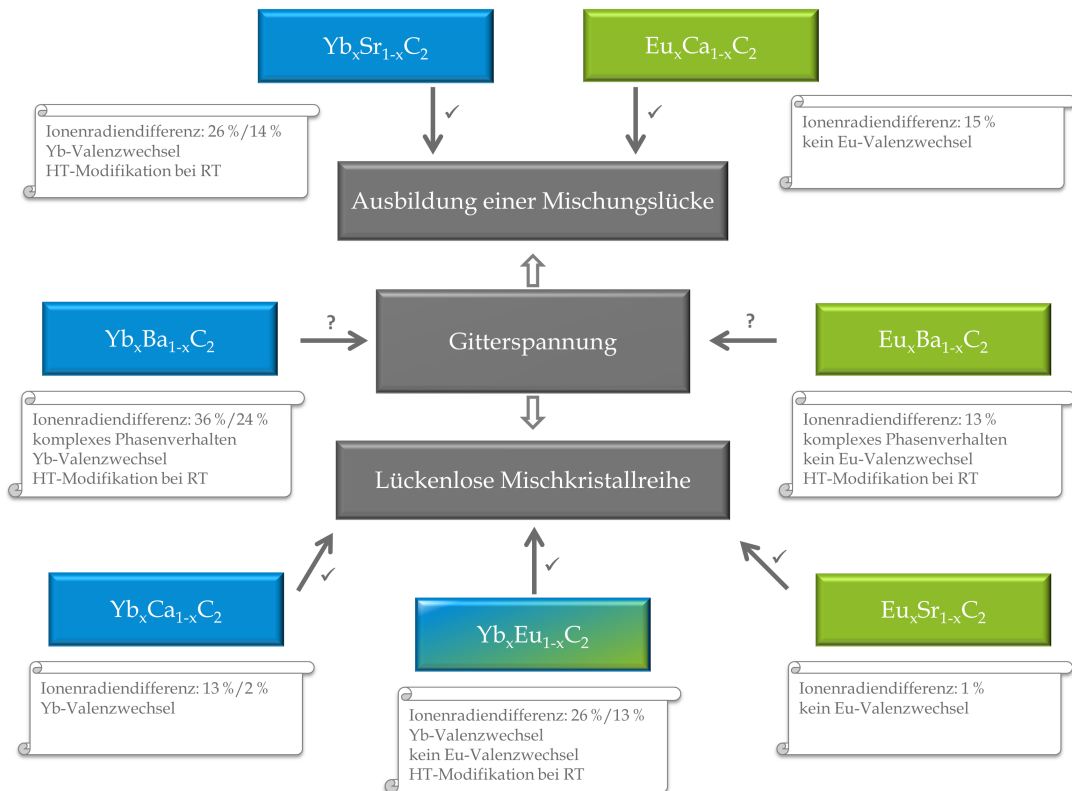
Verbindungen eine konstante Valenz von 2,0. Tabelle 3.2 gibt einen Überblick über den Zusammenhang von relativer Ionenradiendifferenz und Mischkristallbildung.

**Tab. 3.2:** Ergebnisüberblick der Mischkristallreihen des Typs  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ , sortiert nach der aufsteigenden minimalen relativen Ionenradiendifferenz. Für Europium wird ausschließlich eine Valenz von 2,0 angenommen.

System	$\Delta r/r$ (%)		Befund
	$\text{Ln}^{3+}$	$\text{Ln}^{2+}$	
$\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	-	1	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Yb}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	13	2	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$	26	13	vollständige heterotype Mischkristallreihe
$\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$	-	13	komplexes Phasenverhalten
$\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$	26	14	kleine Mischungslücke
$\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$	-	15	Mischungslücke
$\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$	36	24	komplexes Phasenverhalten
$\text{Yb}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$	17	29	Randmischung von $\text{MgC}_2$ in $\text{YbC}_2$
$\text{Eu}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$	-	38	Randmischung von $\text{MgC}_2$ in $\text{EuC}_2$

Im Hinblick auf die in der Zielstellung formulierten Fragen kann zusammenfassend folgendes Fazit gezogen werden:

*Die Bestrebung, Gitterspannung abzubauen, kann auf drei Wegen erreicht werden: Absenkung der Phasenumwandlungstemperatur, Valenzwechsel des Lanthanoidkations oder Ausbilden einer Mischungslücke. Ein Valenzwechsel konnte dabei für Europium ausgeschlossen werden. Das Auftreten der verschiedenen Strukturtypen, das Ausbilden einer vollständigen Mischkristallreihe wie auch das Auftreten einer Mischungslücke werden vom Stoffmengenanteil  $x$ , der Temperatur, der Ionenradiendifferenz, der Art des Kations sowie von den Volumen-, aber auch den einzelnen Gitterparameterdifferenzen bestimmt. Alle Verbindungen kristallisieren in den für  $\text{CaC}_2$  bekannten Strukturtypen  $\text{CaC}_2$ -I,  $\text{CaC}_2$ -II,  $\text{CaC}_2$ -III und  $\text{CaC}_2$ -IV. Die Bildung lückenloser Mischkristallreihen und die Ausbildung von Mischungslücken wird dabei stets gegenüber der Bildung neuer ternärer Verbindungen bevorzugt.*



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung zum Abbau von Gitterspannung in den Mischkristallreihen  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ . Die Werte der relativen Ionenradiendifferenzen für ytterbiumhaltige Mischkristallreihen sind gemäß  $\text{Yb}^{3+}/\text{Yb}^{2+}$  angegeben.

Abbildung 3.1 zeigt graphisch, welche Faktoren die Bildung einer lückenlosen Mischkristallreihe bzw. das Auftreten einer Mischungslücke beeinflussen.

Um die im Rahmen dieser Arbeit getroffenen Aussagen zu untermauern, sollten an den Mischkristallreihen  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$  Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt werden, um das Auftreten einer Mischungslücke genauer zu untersuchen. Sehr interessant wären auch temperaturabhängige Messungen mittels Synchrotronpulverdiffraktometrie bei sehr hohen Temperaturen an allen Systemen, in denen Mischungslücken auftreten. Damit könnte eindeutig geklärt werden, ob sich durch Diffusionsprozesse ab einer bestimmten Temperatur eine kubische Phase ausbilden kann.

Im Hinblick auf die zweite kubische Modifikation im System Yb-Eu-C sollten XANES-spektroskopische Untersuchungen an der L(III)-Kante des Ytterbiums durchgeführt werden, um die Valenz auch quantitativ bestimmen zu können. Im Rahmen dieser Arbeit konnten bisher nur Untersuchungen an der K-Kante durchgeführt

werden, die nur qualitativen Charakter haben und eine Änderung der Yb-Valenz in Abhängigkeit der Temperatur zeigten.

Die an der Verbindung  $\text{CsNaC}_2$  durchgeführten temperaturabhängigen Neutronenbeugungsexperimente konnten das von *Liebig* entwickelte Modell zur Beschreibung der thermischen Bewegung der  $\text{C}_2$ -Hantel bestätigen. Aufgrund der moderaten Datenqualität wurde auf eine weitergehende Interpretation der Bewegung der  $\text{C}_2$ -Hantel verzichtet. Die Neutronenbeugungsexperimente sollten daher wiederholt werden. Zudem könnten Schwingungs- und Festkörper-NMR-Spektroskopie weiteren Aufschluss über die Art der Fehlordnung der  $\text{C}_2$ -Hanteln geben.

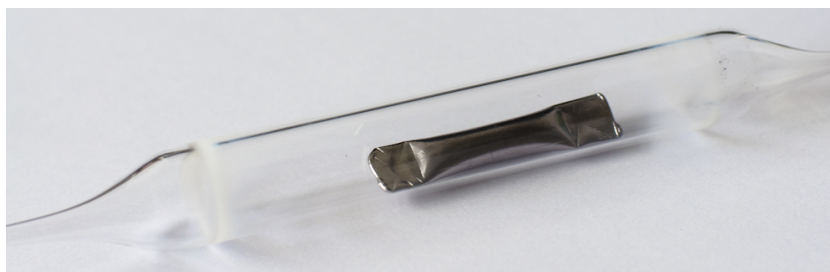


---

# 4 Experimenteller Teil

## 4.1 Synthesen

Durch eine Hochtemperatur-Festkörperreaktion konnten durch Umsetzung der Elemente (EA/Ln) mit Graphit (im geringen Überschuss) Mischkristallreihen mit der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$  und  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$  erhalten werden. Die Synthese erfolgte in einer Tantalampulle mit einem evakuierten Quarzglasmantel bei Temperaturen zwischen 850 und 1200 °C. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft ein angefertigtes Reaktionsgefäß.



**Abb. 4.1:** Tantalampulle im evakuierten Quarzglasmantel.

Der Syntheseweg der Festkörperreaktion über die Hochtemperaturmodifikation der entstehenden Produkte in einem Reaktionsgefäß aus Tantal bietet sich dabei aus mehreren Gründen an. Zum einen sind die Metallcarbide äußerst temperaturstabil und zeigen reversible Phasenumwandlungen. Zum anderen ergibt sich die Möglichkeit, in einem geschlossenen Gefäß arbeiten zu können, das aus einem Element besteht, welches chemisch als äußerst beständig gilt und mit den eingesetzten Edukten keine Reaktion eingeht.

Da sowohl die eingesetzten Metalle als auch die Produkte luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden alle präparativen Arbeiten unter inerten Bedingungen in einer *Glovebox* unter Argonatmosphäre (MB 200B, Firma M. Braun, Garching, Deutschland) durchgeführt. Sauerstoff- und Wasseranteil der Arbeitsatmosphäre lagen unterhalb 1 ppm.

### 4.1.1 Allgemeine Synthesevorschrift für $\text{Ln}_x\text{EA}_{1-x}\text{C}_2$ und $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$

Tantalrohre ( $\varnothing = 10$  mm, Wandstärke = 1 mm) mit einer Länge von 4,5 cm (Ausnahmen: Reaktionen mit Magnesium, Länge = 7 cm) wurden zunächst an einer Seite im Lichtbogenofen (Eigenbau, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus-Liebig-Universität Gießen) unter Heliumatmosphäre (750 mbar) bei einer Stromstärke von 10 A zugeschweißt. Zum Entfernen der Oxidschicht und möglicher Silikonrückstände wurden die Ampullen zunächst für 30 Sekunden in eine Lösung aus zwei Teilen konzentrierter Schwefelsäure, einem Teil konzentrierter Salpetersäure und einem Teil 40%iger Flusssäure gegeben, anschließend mit destilliertem Wasser gespült und für ca. 12 h im Trockenschrank bei ca. 60 °C getrocknet. Der Graphit wurde zur Entfernung möglicher Einschlüsse wie  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im dynamischen Vakuum bei 800 °C geheizt. Die Metalle wurden zum Schutz vor Oxidation in der *Glovebox* gelagert.

Um eine möglichst große Kontaktfläche zwischen den Reaktionspartnern zu erzeugen, wurden die Metalle gefeilt und im jeweiligen stöchiometrischen Verhältnis ( $0 < x < 1$ ) in die Tantalampullen eingewogen. Graphit wurde in einem geringen Überschuss (5 %) zugegeben. Die Ampullen wurden mit einer Zange so fest wie möglich verschlossen und anschließend im Lichtbogenofen zugeschweißt.

Um die Korrosion des Tantals bei hohen Temperaturen zu vermeiden, wurde mit Hilfe eines Knallgasbrenners und einer Vakuuminlinie um die Ampullen eine evakuierte Quarzglasummantelung ( $\varnothing_{\text{innen}} = 16$  mm, Wandstärke = 1,7 mm) gefertigt.

Für die Festkörperreaktionen kamen ein steuerbarer Röhrenofen (Steuerelement Typ 3416, Ni/Cr-Ni-Thermoelemente, Firma Eurotherm, Limburg an der Lahn, Deutschland) und ein Hochtemperaturofen (HTRH, GERO Hochtemperaturöfen GmbH & Co. KG, Neuhausen, Deutschland) zum Einsatz.

Nach beendeter Reaktion wurde der Quarzglasmantel mit einem Hammer zerstört, die Tantalampulle in die *Glovebox* eingeschleust und dort mit einer Zange geöffnet. Das entstandene Produkt wurde auf mögliche Einkristalle, Homogenität und Farbe hin untersucht und eine Kapillare zur weitergehenden röntgenographischen sowie spektroskopischen Untersuchung mit der Probe gefüllt. Die genauen Synthesebedingungen für die einzelnen Mischkristallreihen werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben. Eine Auflistung der verwendeten Chemikalien findet sich in Tab. 4.1. Die Charakteristik der Substanzen ist in Kapitel 4.2 aufgeführt.

**Tab. 4.1:** Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

<b>Chemikalie</b>	<b>Beschaffenheit</b>	<b>Reinheit</b>	<b>Bezugsquelle</b>
Argon	Gas	99,996 %*	Linde AG
Argon	Gas	99,99997 %*	AirProducts
Barium	dendritische Stücke	99,99 %	Sigma-Aldrich
Calcium	dendritische Stücke	99,99 %	Sigma-Aldrich
Europium	dendritische Stücke, subl.	99,99 %	Chempur
Graphit	Pulver	99,99 %	Sigma-Aldrich
Helium	Gas	k.A.	k.A.
Strontium	dendritische Stücke	99,99 %	Sigma-Aldrich
Tantal	Rohre	k.A.	Plansee
Ytterbium	dendritische Stücke, subl.	99,99 %	Chempur

\*zusätzliche Reinigung mittels Oxy-Sorb

4.1.2  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ 

Die Darstellung der Mischkristallreihe erfolgte gemäß der in Punkt 4.1.1 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift. Die entsprechenden Einwaagen sind Tabelle 4.2 zu entnehmen. Die Reaktionen wurden in einem Röhrenofen bei 850 °C durchgeführt. Die Reaktionsansätze wurden innerhalb von 4 h auf die Synthesetemperatur erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Heizrate beträgt demnach 206 °C/h, die Abkühlrate 83 °C/h.<sup>[4]</sup>

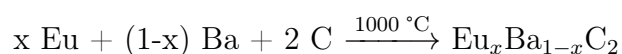


**Tab. 4.2:** Übersicht über die Einwaagen für die Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ .

$x$	Europium		Calcium		Graphit		Farbe des Produkts
	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	
0,1	0,0152	0,1	0,0361	0,9	0,0252	2,1	schwarz
0,2	0,0304	0,2	0,0321	0,8	0,0252	2,1	schwarz
0,3	0,0456	0,3	0,0281	0,7	0,0252	2,1	schwarz
0,4	0,0608	0,4	0,0240	0,6	0,0252	2,1	schwarz
0,5	0,0760	0,5	0,0200	0,5	0,0252	2,1	schwarz
0,6	0,0912	0,6	0,0160	0,4	0,0252	2,1	schwarz
0,7	0,1064	0,7	0,0120	0,3	0,0252	2,1	schwarz
0,8	0,1216	0,8	0,0080	0,2	0,0252	2,1	schwarz
0,9	0,1368	0,9	0,0040	0,1	0,0252	2,1	schwarz

### 4.1.3 $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$

Die Darstellung der Mischkristallreihe erfolgte gemäß der in Punkt 4.1.1 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift. Die entsprechenden Einwaagen sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Die Reaktionen wurden in einem Röhrenofen bei 1000 °C durchgeführt. Die Reaktionsansätze wurden innerhalb von 4 h auf die Synthesetemperatur erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Heizrate beträgt somit 244 °C/h, die Abkühlrate 98 °C/h.

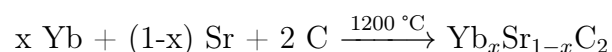


**Tab. 4.3:** Übersicht über die Einwaagen für die Mischkristallreihe  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ .

$x$	<b>Europium</b>		<b>Barium</b>		<b>Graphit</b>		<i>Farbe des Produkts</i>
	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	
0,1	0,0152	0,1	0,1252	0,9	0,0252	2,1	rötlich
0,2	0,0304	0,2	0,1099	0,8	0,0252	2,1	rötlich
0,3	0,0456	0,3	0,0961	0,7	0,0252	2,1	schwarz
0,4	0,0608	0,4	0,0824	0,6	0,0252	2,1	schwarz
0,5	0,0760	0,5	0,0687	0,5	0,0252	2,1	schwarz
0,6	0,0912	0,6	0,0549	0,4	0,0252	2,1	schwarz
0,7	0,1064	0,7	0,0412	0,3	0,0252	2,1	schwarz
0,8	0,1216	0,8	0,0275	0,2	0,0252	2,1	schwarz
0,9	0,1368	0,9	0,0137	0,1	0,0252	2,1	schwarz

4.1.4  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ 

Die Darstellung der Mischkristallreihe erfolgte gemäß der in Punkt 4.1.1 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift. Die entsprechenden Einwaagen sind Tabelle 4.4 zu entnehmen. Die Reaktionen wurden in einem Hochtemperaturofen bei 1200 °C durchgeführt. Die Reaktionsansätze wurden innerhalb von 5 h auf die Synthesetemperatur erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Heizrate beträgt somit 230 °C/h, die Abkühlrate 115 °C/h.<sup>[4]</sup>

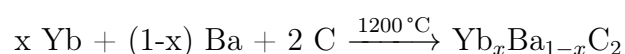


**Tab. 4.4:** Übersicht über die Einwaagen für die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$ .

$x$	Ytterbium		Strontium		Graphit		Farbe des Produkts
	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	
0,4	0,0692	0,4	0,0526	0,6	0,0252	2,1	schwarz
0,5	0,0865	0,5	0,0438	0,5	0,0252	2,1	schwarz
0,6	0,1038	0,6	0,0350	0,4	0,0252	2,1	dunkelbraun

### 4.1.5 Yb<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub>

Die Darstellung der Mischkristallreihe erfolgte gemäß der in Punkt 4.1.1 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift. Die entsprechenden Einwaagen sind Tabelle 4.5 zu entnehmen. Die Reaktionen wurden in einem Hochtemperaturofen durchgeführt. Die Reaktionsansätze wurden innerhalb von 5 h auf die Synthesetemperatur von 1200 °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Heizrate beträgt demnach 235 °C/h, die Abkühlrate 117,5 °C/h.

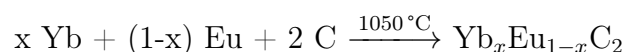


**Tab. 4.5:** Übersicht über die Einwaagen für die Mischkristallreihe Yb<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>C<sub>2</sub>.

<i>x</i>	<b>Ytterbium</b>		<b>Barium</b>		<b>Graphit</b>		<i>Farbe des Produkts</i>
	<i>m</i> / g	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>n</i> / mmol	<i>m</i> / g	<i>n</i> / mmol	
0,1	0,0173	0,1	0,1252	0,9	0,0252	2,1	rotbraun
0,2	0,0346	0,2	0,1099	0,8	0,0252	2,1	rotbraun
0,3	0,0519	0,3	0,0961	0,7	0,0252	2,1	dunkelbraun
0,4	0,0692	0,4	0,0824	0,6	0,0252	2,1	dunkelbraun
0,5	0,0865	0,5	0,0687	0,5	0,0252	2,1	braun
0,6	0,1038	0,6	0,0549	0,4	0,0252	2,1	braun
0,7	0,1211	0,7	0,0412	0,3	0,0252	2,1	goldbraun
0,8	0,1384	0,8	0,0275	0,2	0,0252	2,1	goldbraun
0,9	0,1557	0,9	0,0137	0,1	0,0252	2,1	goldbraun

### 4.1.6 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$

Die Darstellung der Mischkristallreihe erfolgte gemäß der in Punkt 4.1.1 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift. Die entsprechenden Einwaagen sind Tabelle 4.6 zu entnehmen. Die Reaktionen wurden in einem Hochtemperaturofen durchgeführt. Die Reaktionsansätze wurden innerhalb von 4 h auf die Synthesetemperatur von 1050 °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und der Ofen ausgeschaltet, so dass die Proben innerhalb von etwa 3 h auf Raumtemperatur abkühlen konnten. Die Heizrate beträgt somit 256 °C/h, die Abkühlrate ca. 342 °C/h.<sup>[4]</sup>



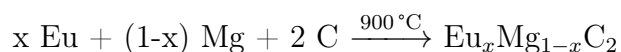
**Tab. 4.6:** Übersicht über die Einwaagen für die Mischkristallreihe  $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$ .

$x$	<b>Ytterbium</b>		<b>Europium</b>		<b>Graphit</b>		<i>Farbe des Produkts</i>
	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	
0,5	0,0865	0,5	0,0760	0,5	0,0252	2,1	dunkelbraun
0,6	0,1038	0,6	0,0608	0,4	0,0252	2,1	braun
0,9	0,1557	0,9	0,0152	0,1	0,0252	2,1	gold

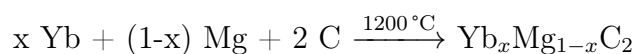


### 4.1.7 $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$

Die Darstellung der Mischkristallreihe erfolgte gemäß der in Punkt 4.1.1 beschriebenen allgemeinen Synthesevorschrift. Die entsprechenden Einwaagen sind Tabelle 4.7 zu entnehmen. Die Reaktionen wurden in einem Röhrenofen durchgeführt. Die Reaktionsansätze mit Europium wurden innerhalb von 4 h auf die Synthesetemperatur von 900 °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Heizrate beträgt somit 219 °C/h, die Abkühlrate ca. 88 °C/h.



Die Reaktionsansätze mit Ytterbium wurden innerhalb von 5 h auf die Synthesetemperatur von 1200 °C erhitzt, 24 h bei dieser Temperatur gehalten und innerhalb von 10 h auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Heizrate beträgt somit 240 °C/h, die Abkühlrate ca. 115 °C/h.



**Tab. 4.7:** Übersicht über die Einwaagen für die Mischkristallreihe  $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$ .

$x$	Lanthanoide		Magnesium		Graphit		Farbe des Produkts
	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	m / g	n / mmol	
0,9 (Yb)	0,1557	0,9	0,0024	0,3	0,0252	2,1	golden
0,8 (Eu)	0,1215	0,8	0,0049	0,2	0,0252	2,1	schwarz/ Metallrückstände
0,9 (Eu)	0,1367	0,9	0,0024	0,1	0,0252	2,1	schwarz

### 4.1.8 Allgemeine Synthesevorschrift für Alkalimetallacetylide, $A_2C_2$

Da sowohl die eingesetzten Edukte als auch die Produkte luft- und feuchtigkeitsempfindlich sind, wurden alle präparativen Arbeiten unter inerten Bedingungen durchgeführt. Für die Synthese der Acetylide wurde eine Vakuumlinie mit Teflonventilen genutzt. Die Weiterverarbeitung und Lagerung der Substanzen erfolgte in einer *Glovebox* (MB 200B, Firma M. Braun,  $O_2$  und  $H_2O < 1$  ppm). Die Synthesen der Alkalimetallhydrogenacetylide und Alkalimetallacetylide wurden nach bekannter Vorschrift durchgeführt.<sup>[106,107]</sup> Die Darstellung der gemischtkationischen Acetylide erfolgte weitestgehend analog zu der von *Liebig* entwickelten Synthesemethode.<sup>[108,109]</sup>

Das verwendete Ammoniak wurde vor der eigentlichen Synthese bei  $-70\text{ °C}$  in einem Schlenkkolben einkondensiert und über Natrium getrocknet. Acetylen wurde durch Überleiten über ein Molekularsieb ( $3\text{ Å}$ ) und Aktivkohle gereinigt. Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien gibt Tabelle 4.8.

**Tab. 4.8:** Übersicht über die verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Beschaffenheit	Reinheit	Bezugsquelle
Acetylen	Gas	technisch	Linde AG
Ammoniak	Gas	99,5 %	GHZ Gerling, Holz & Co.
Argon	Gas	99,996 %*	Linde AG
Argon	Gas	99,99997 %*	AirProducts
Cäsium	elementar	99,98 %	ABCR
Rubidium	elementar	99,98 %	ABCR
Natrium	elementar	99,98 %	ABCR

\*zusätzliche Reinigung mittels Oxy-Sorb

#### 4.1.9 Alkalimetallhydrogenacetylide, $AHC_2$

0,2-0,5 g des jeweiligen Metalls wurden in der *Glovebox* in einem Schlenkgefäß abgewogen, an die Vakuumlinie angeschlossen und mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades auf ca.  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Der zuvor getrocknete Ammoniak (ca. 30-70 ml) wurde in das Gefäß einkondensiert. Anschließend wurde das aufgereinigte Acetylen in die Lösung eingeleitet.

In Abbildung 4.2 ist links die entstandene Elektridlösung mit ihrer charakteristischen tiefblauen Farbe zu erkennen. Das Ende der Reaktion wurde durch die Entfärbung der Elektridlösung angezeigt, wie in Abbildung 4.2 auf der rechten Seite zu erkennen ist. Die Reinheit der gebildeten Produkte kann optisch anhand der Bildung einer klaren, farblosen Lösung festgestellt werden.



**Abb. 4.2:** Synthese von  $AHC_2$ ; links: tiefblaue Elektridlösung, rechts: eine farblose, klare Lösung, die das Ende der Reaktion anzeigt.

Nach Entfernen des Kühlbades verdampfte das Lösemittel. Das entstandene Produkt wurde anschließend ein bis zwei Stunden im dynamischen Vakuum getrocknet. Die Phasenreinheit wurde zusätzlich durch Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft.

#### 4.1.10 Alkalimetallacetylide, $A_2C_2$

Die Alkalimetallhydrogenacetylide wurden mit einer äquivalenten Menge an Metall (leichter Überschuss) in einen Schlenkkolben gegeben und mit Hilfe eines Isopropanol/Trockeneisbades auf ca.  $-70^\circ\text{C}$  gekühlt. In den Kolben wurde getrocknetes Ammoniak einkondensiert und der Reaktionsansatz eine Stunde lang gerührt. Anschließend wurde das Lösemittel abgedampft und die Probe im dynamischen Vakuum auf  $250^\circ\text{C}$  für ca. 12 h geheizt. Überschüssiges Metall scheidet sich dabei an der oberen Glaswand ab. Zur Charakterisierung und Überprüfung der Phasenreinheit des Produkts wurde eine Kapillare mit dem Produkt gefüllt und ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen.

#### 4.1.11 Gemischtkationische Alkalimetallacetylide, $AA'C_2$

$CsNaC_2$  wurde auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt. Dabei entstanden zwei unterschiedliche Substanzen. Zur Identifizierung der Reflexmuster und zur Überprüfung der Phasenreinheit wurden die Produkte durch Röntgenpulverbeugung analysiert.

##### **$CsNaC_2$ -I**

Die binären Acetylide wurden in der *Glovebox* in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in einem Mörser innig vermengt und mit Hilfe einer Handpresse zu einer Tablette gepresst. Die Synthese von  $CsNaC_2$ -I erfolgte durch Heizen der Tabletten in Tantalampullen. Die Ampulle wurden analog zu der vorher beschriebenen Synthese der Mischkristallreihen mit Hilfe eines Lichtbogenofens verschlossen und mit einem evakuierten Quarzglasmantel umschlossen. Die Reaktion erfolgte bei einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$ , die Reaktionsdauer betrug 12 h.

##### **Ansatz zur Darstellung von $CsNaC_2$ - Struktur unbekannt**

Die binären Acetylide wurden in der *Glovebox* in einem Stoffmengenverhältnis von 1:1 in einem Mörser innig vermengt und mit Hilfe einer Handpresse zu einer Tablette gepresst. Die Tablette wurde in einem Schlenkrohr an einer Vakuumlinie im dynamischen Vakuum bei  $200^\circ\text{C}$  für ca. 12 h geheizt.

---

## 4.2 Charakterisierung

In diesem Kapitel werden sowohl die verwendeten Geräte der einzelnen Beugungsmethoden (Röntgenpulverdiffraktometrie, Synchrotronpulverdiffraktometrie inklusive der vorgenommenen Temperatureichung, Neutronenbeugung) als auch die spektroskopischen Methoden (dynamische Differenzkalometrie (DSC), XANES-Spektroskopie) kurz vorgestellt.

### 4.2.1 Röntgenbeugung

#### Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Überprüfung der Phasenreinheit, Kristallinität und Struktur der pulverförmigen Substanzen standen zwei verschiedene Röntgenpulverdiffraktometer zur Verfügung:

Huber G670 (Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG, Rimsting, Deutschland), MoK<sub>α1</sub>-Strahlung, Guinier-Geometrie, asymmetrische Transmissions-Anordnung, Ge(111)-Monochromator, Bildplattendetektor

Stoe StadiP (STOE & CIE GmbH, Darmstadt, Deutschland), CuK<sub>α1</sub>-Strahlung, Debye-Scherrer Geometrie, Ge(111)-Monochromator, ortsempfindlicher Proportionalzähler

Die Probenpräparation erfolgte in Glaskapillaren ( $\varnothing = 0,3$  mm) der Firma Müller, indem die fein gemörserten Substanzen ca. 2 cm hoch in die Kapillaren gefüllt wurden. Zum Schutz der Proben wurde fein gemahlene Glas in die Kapillaren gegeben, bevor diese mittels eines Glühdrahts verschlossen und anschließend mit Picein versiegelt wurden.

#### Synchrotronpulverdiffraktometrie

Für die Synchrotronpulverdiffraktometrie wurden die luftempfindlichen Substanzen in Kapillaren ( $\varnothing = 0,3 - 0,5$  mm) der Firma Lindemann oder Müller gefüllt. Für die Messungen bei Raumtemperatur erfolgte die Probenpräparation wie bei der Labor-Röntgenpulverdiffraktometrie, für temperaturabhängige Untersuchungen wurden Kapillaren aus Quarzglas verwendet.

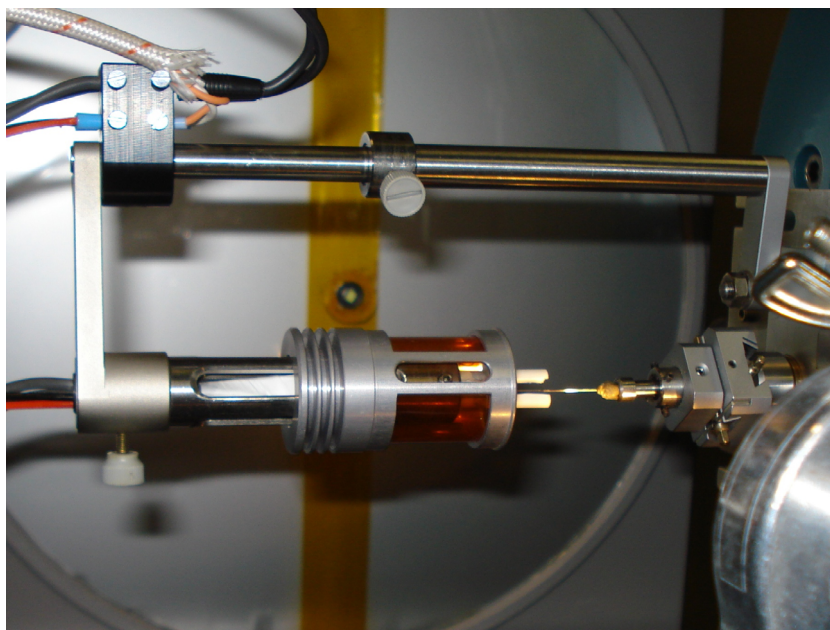
In die Kapillaren wurde zunächst die zu untersuchende Probe gefüllt, anschließend wurde über die Probe fein gemahlene Quarzglas gegeben und die Kapillarköpfe wurden in der *Glovebox* zunächst mit Picein verschlossen. Die Kapillaren wurden anschließend

mit einem Knallgasbrenner abgeschmolzen. Beugungsuntersuchungen mit Hilfe von Synchrotronstrahlung konnten an drei verschiedenen Speicherringen durchgeführt werden.

### DELTA

An der Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage konnten temperaturabhängige Synchrotronpulverdiffraktogramme an der Beamline 9 aufgenommen werden. Die Beamline ist direkt an den 1,5-GeV-Elektronenspeicherring mit Elektronenflüssen von 100 mA angeschlossen. Die Synchrotronstrahlung wird mit Hilfe eines supraleitenden asymmetrischen Wignlers erzeugt. Eingesetzt wird ein Si(311)-Doppelkristall-Monochromator.

Die Justierung der horizontal rotierenden Probe erfolgte mit Hilfe einer Kamera. Für die Hochtemperaturmessungen wurde das Heizelement 670.3 der Firma Huber mit einem angefertigten Adapter benutzt. Die Temperatur wurde mit einem Pt-Rh(10%)-Pt Thermoelement überprüft. Das Thermoelement wurde möglichst nah an die Stelle an der Kapillare angebracht, an der der Synchrotronstrahl auf die Probe trifft. Gesteuert wurde das Thermoelement über ein Steuerelement der Firma Huber (HTC9634). Abbildung 4.3 zeigt den experimentellen Aufbau der Heizvorrichtung.

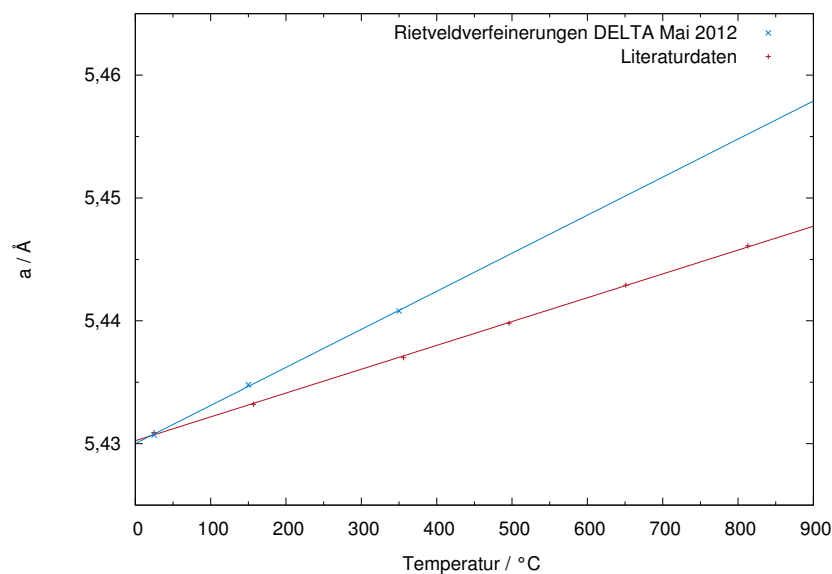


**Abb. 4.3:** Aufbau zur Durchführung temperaturabhängiger Beugungsexperimente am DELTA.

---

Der Hersteller gibt für das Heizelement eine relativ große Abweichung der IST- und SOLL-Temperatur an. Für die Kalibrierung der Temperatur wurde Silizium als externer Standard genutzt. Für die Aufnahme der Synchrotronpulverdiffraktogramme wurde der Flächendetektor MAR345 der Firma Marresearch, Norderstedt genutzt.

Silizium weist einen linearen Verlauf der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Temperatur auf.<sup>[132]</sup> Abbildung 4.4 zeigt die lineare Regression der mit Hilfe der Rietveldmethode verfeinerten Gitterparameter. Deutlich zu erkennen ist eine Abweichung der Gitterkonstanten zu hohen Temperaturen.<sup>[108]</sup> Die Messtemperaturen wurden entsprechend korrigiert.

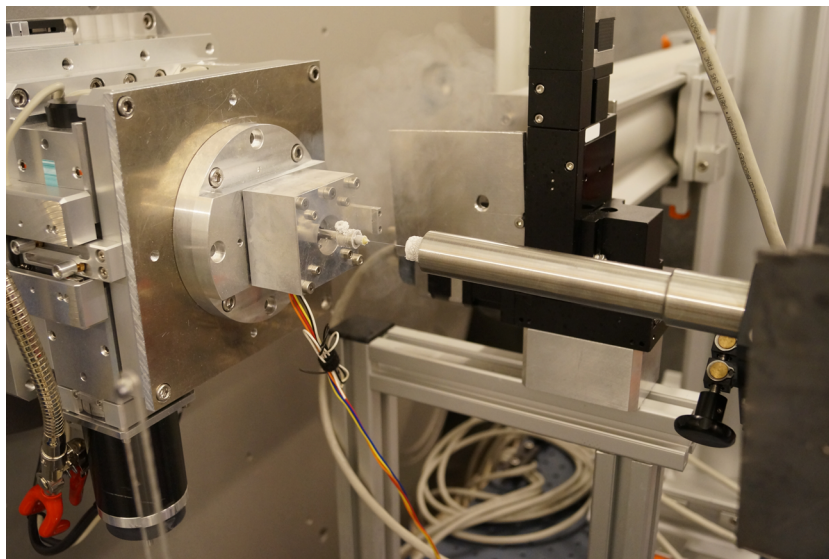


**Abb. 4.4:** Auftragung des durch Beugungsexperimente bestimmten (*blau*) und des literaturbekannten (*rot*)<sup>[132]</sup> Gitterparameters von Silizium als Funktion der Temperatur. Der Gitterparameter  $a$  wurde mit Hilfe von Rietveldverfeinerungen durch *Liebig* bestimmt. Auf die Darstellung von Fehlerbalken wurde aufgrund nicht einschätzbarer Fehlerwerte verzichtet.<sup>[108]</sup>

## DESY

Am Deutschen Elektronen Synchrotron DESY in Hamburg wurden an der Beamline P02.1, die an den 6-GeV-Speicherring PETRAIII mit typischen Elektronenströmen von 100 mA angeschlossen ist, Synchrotronbeugungsexperimente bei hohen und tiefen Temperaturen durchgeführt. Die Synchrotronstrahlung wird hierbei mit Hilfe eines Undulators erzeugt. Die Messungen erfolgten bei einer Energie von ca. 60 keV.

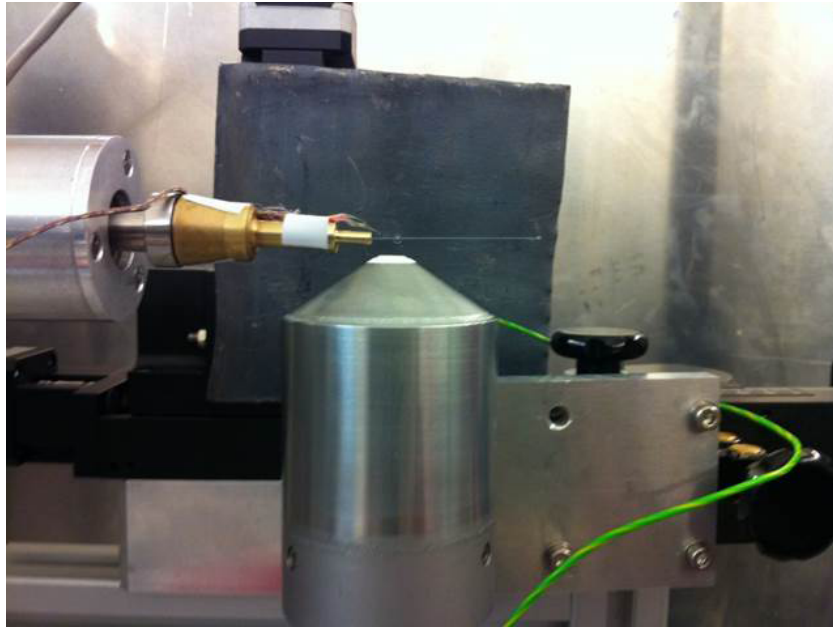
Für die Messungen bei tiefen Temperaturen wurde ein Cryostreamer verwendet. Die Probe wird dabei im Stickstoffstrom gekühlt. Der Cryostreamer umschließt die Kapillare und wird dabei so nah wie möglich an den Punkt gefahren, an dem der Synchrotronstrahl auf die Kapillare trifft. Mit Hilfe eines Thermoelements wurde die Temperatur möglichst nah an der Stelle gemessen an der der Synchrotronstrahl auf die Probe trifft und die Temperatur am Gerät abgelesen. Der Fehler der Temperatur wurde durch auftretende Schwankungen abgeschätzt. Abbildung 4.5 zeigt den experimentellen Aufbau einer Tieftemperaturmessung.



**Abb. 4.5:** Experimenteller Aufbau zur Durchführung von Tieftemperaturbeugungsexperimenten an der Beamline P02.1 am DESY.

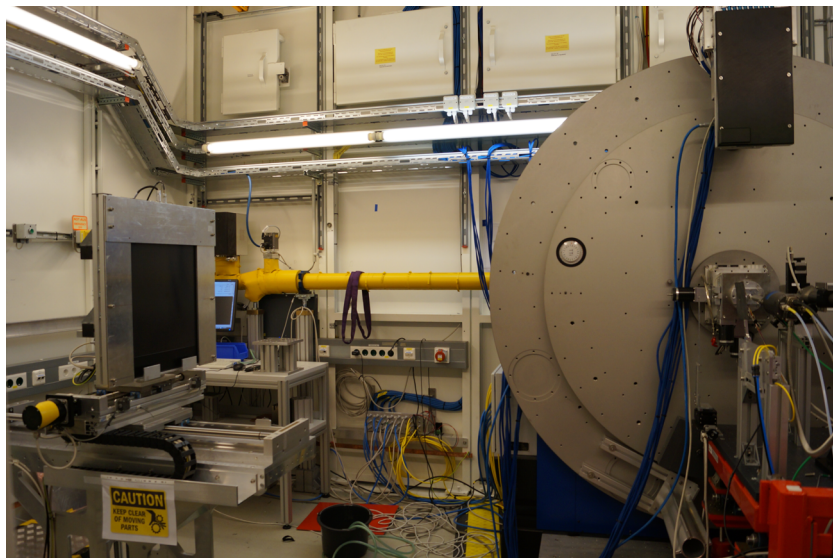
Die Messungen bei hohen Temperaturen wurden mittels eines heißen Luftstroms aus einem Hot-Air-Blower durchgeführt. Die Austrittsöffnung des Luftstroms wurde so dicht wie möglich an die Kapillare herangefahren. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Thermoelement. Es wurde Silizium als externer Standard eingesetzt und Rietveldverfeinerungen der Daten durchgeführt. Es ergab sich das gleiche lineare Verhalten des Gitterparameters wie in der Literatur angegeben,<sup>[132]</sup> daher war keine Korrektur der absoluten Temperatur erforderlich. Abbildung 4.6 zeigt den Aufbau mit Hot-Air-Blower unterhalb der Kapillare.





**Abb. 4.6:** Experimenteller Aufbau eines Hochtemperaturbeugungsexperiments an der Beamline P02.1 am DESY.

Die Aufnahme der Synchrotronpulverdiffraktogramme erfolgte mit dem Flächendetektor XRD1621 der Firma Perkin Elmer, wie in Abbildung 4.7 zu sehen. Der Abstand zwischen Probe und Detektor wurde je nach gewünschtem Winkelbereich und Auflösung variiert.



**Abb. 4.7:** Bildplattendetektor an der Beamline P02.1 am DESY.

### ESRF

An der European Synchrotron Radiation Facility konnten gleichzeitig temperaturabhängige Synchrotronbeugungs- und XANES-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden. Beim ESRF handelt sich um einen 6 GeV Speicherring mit Elektronenflüssen von 200 mA. Messungen bei hohen Temperaturen wurden ebenfalls durch einen Hot-Air-Blower realisiert. Die Kalibrierung erfolgte mit Silizium als externem Standard. Es ergab sich das gleiche lineare Verhalten des Gitterparameters wie in der Literatur angegeben.<sup>[132]</sup> Daher war keine Korrektur der absoluten Temperatur erforderlich. Für die Aufnahme der Synchrotronpulverdiffraktogramme stand ein Flächendetektor (Eigenbau) zur Verfügung.

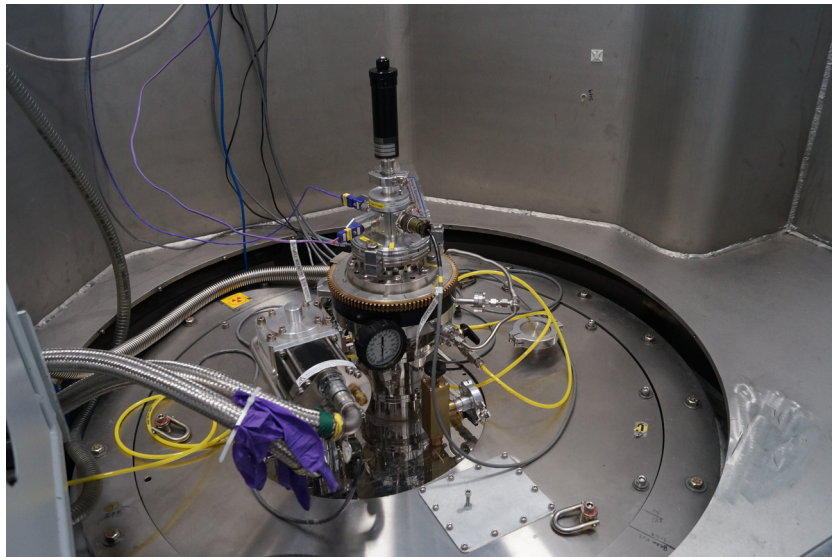
### 4.2.2 Neutronenbeugung

An der Spallationsquelle SNS am Oak Ridge National Laboratory wurden temperaturabhängige Neutronenbeugungsexperimente am POWGEN durchgeführt. Die für die Experimente verwendeten Neutronen wurden durch den Beschuss eines Quecksilber-Targets mit hochenergetischen Protonen erzeugt. Der Abstand zwischen Quelle und Probe betrug 60 m. Das Detektorsystem des POWGEN besteht aus mehreren Detektorbänken. Die Probe wurde mit Hilfe von Bank 2 ( $0,2760 \leq d \leq 4,6064$ ) und Bank 4 ( $1,1038 \leq d \leq 9,2129$ ) vermessen. Die Auflösung liegt im Bereich von  $0,001 < \Delta d/d < 0,016$ . Die Temperaturen wurden mit Hilfe eines "gas atmospheric furnace" angesteuert.

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der zu vermessenden CsNaC<sub>2</sub>-Probe wurde diese in einer *Glovebox* in einen Container aus Vanadium gegeben und anschließend mit Hilfe eines Indiumdrahtes luftdicht verschlossen. Für die Messungen wurden ca. 3,5 g Probensubstanz benötigt. Die Time-of-Flight-Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 27 °C - 302 °C. In Abbildung 4.8 ist der experimentelle Aufbau zu sehen. Abbildung 4.9 zeigt einen Blick von oben auf die Probenkammer.



**Abb. 4.8:** Von links nach rechts: Vanadiumcontainer, Vanadiumcontainer eingepackt in ein Hitzeschild aus Aluminium mit einem Schlitz für den Neutronenstrahl, Probenhalter mit verschiedenen Hitzeschilden zur Abschirmung der Außenwärme.



**Abb. 4.9:** Blick von oben auf die Probenkammer mit eingesetzter Probe.

### 4.2.3 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC-Messungen wurden mit dem Gerät DTA 404 PC der Firma Netzsch mit DSC-Sensor durchgeführt. Dazu wurden die Proben in einen Keramiktiegel eingewogen, die Probenmengen variierten zwischen 10 und 18 mg. Es wurden verschiedene Temperaturprogramme für die einzelnen Mischkristallreihen bzw. Proben getestet. Die in dieser Arbeit vorgestellten DSC-Messungen wurden mit einer Heizrate von  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  aufgenommen.

### 4.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie

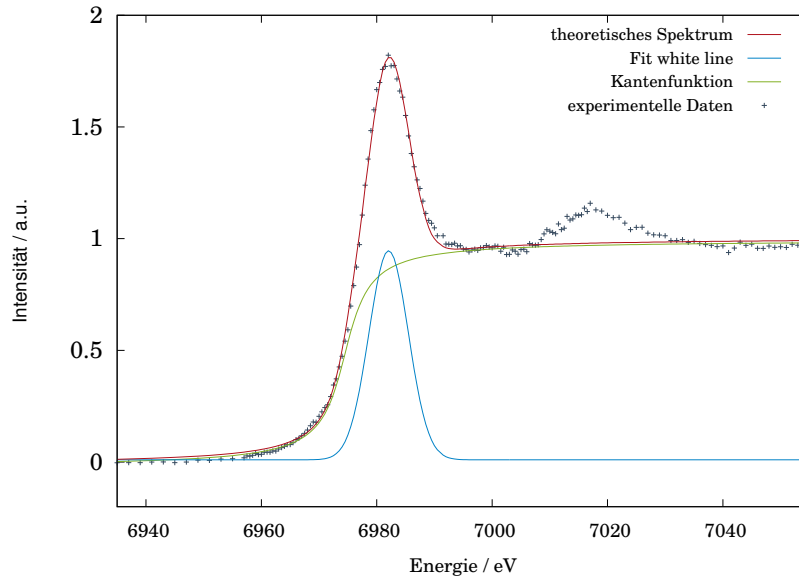
Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAFS-Spektroskopie) ist eine elementspezifische, lokale Methode, um u.a. die Valenz und die Umgebung eines Atoms in einer Verbindung zu untersuchen. Die zu bestimmende Größe bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie ist der Röntgenabsorptionskoeffizient  $\mu(E)$ . Die Intensität eines monochromatischen Röntgenstrahls wird gemäß dem *Lambert-Beerschen-Gesetz* beim Durchgang durch die Probe abgeschwächt.

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\mu(E)d} \quad (4.1)$$

mit  $I_0(E)$ : Intensität des einfallenden Röntgenstrahls,  $I(E)$ : Intensität des durchgelassenen Röntgenstrahls,  $\mu(E)$ : Absorptionskoeffizient und  $d$ : Schichtdicke

Es wird ein Energiebereich um eine der Absorptionskanten des zu untersuchenden Elements vermessen. Die Energie des Röntgenstrahls wird dabei durch den Anstellwinkel des Monochromators schrittweise erhöht, bis diese ausreicht, um ein Elektron aus einer inneren Schale zu entfernen. Dann steigt  $\mu(E)$  abrupt an und fällt danach für isolierte Atome kontinuierlich ab. Werden allerdings Substanzen mit unmittelbaren Nachbaratomen untersucht, können feine Oszillationen bis zu 1000 eV nach der Absorptionskante beobachtet werden.

Man unterteilt den gemessenen Energiebereich in den kantennahen XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure) von ca. 40-60 eV nach der Kante und einen kantenfernen EXAFS-Bereich (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Dieser Bereich schließt sich an den XANES-Bereich an und kann bis maximal 2000-3000 eV, in der Regel jedoch bis 1000 eV nach der Absorptionsante verlaufen.<sup>[86,133]</sup> In Abbildung 4.10 ist beispielhaft ein Röntgenabsorptionsspektrums mit *Least-Squares*-Anpassung von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  gezeigt.



**Abb. 4.10:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mit experimentellen Daten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich der XANES-Bereich ausgewertet, um eine mögliche Valenzänderung von Europium und Ytterbium zu untersuchen. XANES-spektroskopische Messungen konnten an zwei Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt werden. Die Messungen der Proben erfolgten an beiden Einrichtungen im Fluoreszenzmodus. Die luftempfindlichen Proben wurden in Glas- bzw. für die temperaturabhängigen Messungen oberhalb von  $500\text{ }^\circ\text{C}$  in Quarzglaskapillaren ( $\varnothing = 0,5\text{ mm}$ ) abgefüllt.

Am ESRF in Grenoble wurden temperaturabhängige spektroskopische Untersuchungen an der K-Kante von Ytterbium und Europium durchgeführt. Für Europium wurde ein Bereich von  $47,9\text{--}49,8\text{ keV}$  und für Ytterbium von  $61,0\text{--}62,8\text{ keV}$  untersucht. Als Standard wurden  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  und  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  verwendet. Da es bei den hohen Energien zu Abweichungen des Winkels des Monochromators kommen kann, mussten die Daten im Anschluss mit Hilfe der Referenzmessungen kalibriert werden. Zur Bestimmung der Kantenlage wurde zunächst die erste Ableitung der gemessenen Daten gebildet. Anschließend wurden diese Daten durch einen Fast-Fourier-Transformations-Filter über eine Anzahl von 5-10 Datenpunkten geglättet. Das Maximum der Ableitung markiert die Kantenlage.

An der Beamline BL8 am DELTA in Dortmund konnte temperaturabhängige XANES-Spektroskopie an der L(III)-Kante durchgeführt werden. Für die europiumhaltigen Proben wurde ein Bereich von 6935-7055 eV untersucht, für die ytterbiumhaltigen Proben ein Bereich von 8890-9020 eV. Als Referenzsubstanzen wurden  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  und  $\text{YbF}_3$  verwendet. Aufgrund der Datenqualität wurde hier das "Peakfitting" als Auswertungsmethode gewählt. Dabei wurde die Kante mit Hilfe einer Arcustangensfunktion, die auftretende *white line* bzw. mehrere *white lines* wurden durch eine oder mehrere Gaußfunktionen an das Spektrum angepasst. Die quantitative Auswertung der Messdaten erfolgte durch eine *Least-Squares*-Anpassung mit Hilfe des Programms Origin<sup>[125]</sup>, wie in Abbildung 4.10 auf Seite 169 dargestellt.

# Literaturverzeichnis

- [1] D. Wandner, P. Link, O. Heyer, J. Mydosh, M. A. Ahmida, M. M. Abd-Elmeguid, M. Speldrich, H. Lueken, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 312.
- [2] D. Wandner, P. Link, O. Heyer, J. Mydosh, M. A. Ahmida, M. M. Abd-Elmeguid, M. Speldrich, H. Lueken, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2703.
- [3] P. Link, P. Glatzel, K. Kvashnina, R. I. Smith, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5587.
- [4] P. Link, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2011**.
- [5] P. Link, P. Glatzel, K. Kvashnina, D. M. Trots, R. I. Smith, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7020.
- [6] P. Link, D. Wandner, I. Schellenberg, R. Pöttgen, M. Paulus, C. J. Sahle, C. Sternemann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2276.
- [7] E. Davy, *Annalen der Pharmacie* **1837**, *23*, 144.
- [8] F. Wöhler, *Ann. Chem. Pharm.* **1862**, *124*, 220.
- [9] F. Wöhler, *Nachrichten von der Georg-Augustus-Universität und der königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* **1862**, 374.
- [10] U. Ruschewitz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 115.
- [11] C. Winkler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 2642.
- [12] L. Marquenne, *C.R. Acad. Sci.* **1892**, *115*, 558.
- [13] N. Caro, J. H. Vogel, J. H. Prof. Dr. Vogel, *Handbuch für Acetylen in technischer und wissenschaftlicher Hinsicht*, Vieweg und Sohn, Berlin, **1904**.
- [14] H. Moissan, *C.R. Acad. Sci.* **1894**, *118*, 683.
- [15] S. Werner, B. Volz, **1995**, DE Patent App. DE 4410936.
- [16] Y. Pauleau, F. Thiéry, P. B. Barna, F. Misjak, A. Kovacs, S. N. Dub, V. V. Uglov, A. K. Kuleshov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **2004**, *6*, 140.

- [17] M. Shaijumon, S. Ramaprabhu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 513.
- [18] M. Knapp, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 874.
- [19] J. Morehead, **1907**, US Patent 862,092.
- [20] T. Willson, **1906**, US Patent 820,031.
- [21] L. Boehm, **1899**, US Patent 630,966.
- [22] T. Willson, **1896**, US Patent 563,527.
- [23] T. Willson, **1895**, US Patent 541,137.
- [24] T. Willson, **1893**, US Patent 492,377.
- [25] T. Willson, **1893**, US Patent 491,394.
- [26] L. M. Bullier, **1895**, GB Patent 2,820.
- [27] P. Karen, A. Kjekshus, Q. Huang, V. Karen, *J. Alloys Compd.* **1999**, *282*, 72.
- [28] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, *102. Aufl.*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [29] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, *7. Aufl.*, Walter de Gruyter, Berlin, **2007**.
- [30] F. H. Spedding, K. Gschneidner Jr., A. H. Daane, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4499.
- [31] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264.
- [32] A. Baldacci, S. Ghersetti, S. Hurlock, K. N. Rao, *J. Mol. Spec.* **1976**, *59*, 116.
- [33] J. M. L. Martin, T. J. Lee, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **1977**, *108*, 676.
- [34] H. J. Svec, J. Capellen, F. E. Saalfeld, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, *26*, 721.
- [35] J. Anderson, N. Clark, I. McColm, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1968**, *30*, 105.
- [36] V. Vohn, M. Knapp, U. Ruschewitz, *J. Solid State Chem.* **2000**, *151*, 111.
- [37] V. Vohn, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *J. Alloys Compd.* **1999**, *284*, 132.



- [38] H. Fjellvaag, P. Karen, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3260.
- [39] Y. Ohshima, S. Yamamoto, M. Nakata, K. Kuchitsu, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4696.
- [40] C. H. Lee, W. R. L. Lambrecht, B. Segall, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 10392.
- [41] M. Corkill, J.L., Cohen, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 17138.
- [42] O. O. Kurakevych, T. A. Strobel, D. Y. Kim, G. D. Cody, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8930.
- [43] M. v. Stackelberg, *Naturwissenschaften* **1930**, *18*, 305.
- [44] O. Reckeweg, A. Baumann, H. A. Mayer, J. Glaser, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1686.
- [45] M. Atoji, R. C. Medrud, *J. Chem. Phys.* **1959**, *31*, 332.
- [46] H. H. Franck, M. A. Bredig, G. Hoffmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *232*, 61.
- [47] H. H. Franck, M. A. Bredig, K.-H. Kou, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, *232*, 75.
- [48] M. A. Bredig, *J. Phys. Chem.* **1942**, 801.
- [49] N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1961**, *15*, 769.
- [50] N. G. Vannerberg, *Acta Chem. Scand.* **1962**, *16*, 1212.
- [51] B. Elton, B. Hunt, R. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4777.
- [52] E. Ruiz, P. Alemany, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3114.
- [53] J. R. Long, R. Hoffmann, H.-J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1734.
- [54] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 3514.
- [55] F. Irmann, *Helv. Chim. Acta* **1948**, *31*, 1584.
- [56] Z. Sun, X. H. Chen, T. Takenobu, Y. Iwasa, *J. Phys. Condens. Matter* **2000**, *12*, 8919.
- [57] E. Özdás, A. Kortan, N. Kopylov, A. Ramirez, T. Siegrist, K. Rabe, H. Bair, S. Schuppler, P. Citrin, *Nature* **1995**, *375*, 126.

- [58] R. Czekalla, T. Hüfken, W. Jeitschko, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 294.
- [59] R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 427.
- [60] M. Atoji, K. J. Gschneidner, A. H. Daane, R. E. Rundle, F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1804.
- [61] M. Atoji, D. E. Williams, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1960.
- [62] R. E. Gebelt, H. A. Eick, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 335.
- [63] I. Colquhoun, N. N. Greenwood, I. J. McColm, G. E. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 1337.
- [64] T. Sakai, G. Adachi, Y. Takeshi, U. Shin-ya, J. Shiokawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 699.
- [65] P. Ehrenfest, *Proc. Roy. Acad. Amsterdam* **1933**, *36*, 153.
- [66] U. Ruschewitz, K. Syassen, *mündliche Mitteilung*.
- [67] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1950.
- [68] B. R. C. Vickery, R. Sedlacek, A. Ruben, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 498.
- [69] K. Gschneider Jr., L. Eyring, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth, Vol. 15*, North-Holland, Amsterdam, **1991**.
- [70] B. Sales, D. Wohlleben, *Phys. Rev. Lett.* **1975**, *35*, 1240.
- [71] H. Oesterreicher, F. Parker, *Phys. Rev. B* **1977**, *16*, 5009.
- [72] A. Fuse, G. Nakamoto, N. Ishimatsu, M. Kurisu, *J. Appl. Phys.* **2006**, *100*, 043712.
- [73] D. Adroja, S. Malik, S. Bhatia, R. Walia, R. Vijayaraghavan, *Phys. Rev. B.* **1990**, *42*, 2700.
- [74] B. K. Cho, F. J. Disalvo, J. S. Kim, G. R. Stewart, S. L. Bud, *Physika B* **1998**, *253*, 40.
- [75] U. Schwarz, R. Giedigkeit, R. Niewa, M. Schmidt, W. Schnelle, R. Cardoso, M. Hanfland, Z. Hu, K. Klementiev, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2249.

- [76] E. Annese, J.-P. Rueff, G. Vankó, M. Grioni, L. Braicovich, L. Degiorgi, R. Gusmeroli, C. Dallera, *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 075117.
- [77] R. Kumar, A. Svane, G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, E. Bauer, M. Hu, M. Nicol, A. Cornelius, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 075117.
- [78] R. Gumeniuk, E. Bischoff, U. Burkhardt, Y. Prots, W. Schnelle, L. Vasylechko, M. Schmidt, Y. Kuzma, Y. Grin, *J. Solid State Chem.* **2009**, *182*, 3374.
- [79] A. Jayaraman, *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *29*, 1674.
- [80] N. Lossau, H. Kierspep, J. Langen, W. Schlabitz, D. Wohlleben, A. Mewis, C. Sauer, *Z. Phys. B: Condens. Matter.* **1989**, *74*, 227.
- [81] D. Johrendt, C. Felser, C. Huhnt, G. Michels, W. Schäfer, A. Mewis, *J. Alloys Compd.* **1997**, *246*, 21.
- [82] H. Hesse, M. Winzenick, H. W. Nettling, G. Wortmann, *J. Alloys Compd.* **1997**, *246*, 220.
- [83] T. Harmening, W. Hermes, M. Eul, R. Pöttgen, *Solid State Sci.* **2010**, *12*, 284.
- [84] N. M. Souza-Neto, J. Zhao, E. E. Alp, G. Shen, S. V. Sinogeikin, G. Lapertot, D. Haskel, *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 026403.
- [85] V. A. Jayaraman, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 626.
- [86] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 15.
- [87] B. Sales, *J. Low Temp. Phys.* **1977**, *28*, 107.
- [88] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, New York, **1960**.
- [89] G. Palenik, J. Warf, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 345.
- [90] I. McColm, I. Colquhoun, N. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3809.
- [91] I. McColm, T. Quigley, N. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1931.
- [92] B. Hajek, V. Brozek, M. Popl, *Chem. Commun.* **1971**, *36*, 1537.

- [93] G. Adachi, H. Kotani, N. Yoshida, J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* **1970**, *22*, 517.
- [94] G. Adachi, Y. Shibata, K. Uen, J. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1023.
- [95] G. Adachi, F. Tonomura, Y. Shibata, J. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1978**, *40*, 489.
- [96] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1599.
- [97] R. Nesper, *Habilitationsschrift*, Universität Stuttgart, **1988**.
- [98] T. Wallraff, *T. Wallraff*, Staatsexamensarbeit, **2004**.
- [99] C. Hermann, O. Lohrmann, H. Philipp, *Strukturbericht*, Akademie Verlagsgesellschaft M. B. H., Leipzig, **1937**.
- [100] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures I*, J. Wiley&Sons, NewYork, London, **1963**.
- [101] H. Billetter, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2010**.
- [102] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Mertens, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40b*, 1759.
- [103] H. Sabrowsky, P. Mertens, A. Thimm, *Z. Kristallogr.* **1985**, *171*, 1.
- [104] H. Sabrowsky, A. Thimm, P. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *546*, 169.
- [105] H. Sabrowsky, P. Vogt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *616*, 183.
- [106] U. Ruschewitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 513.
- [107] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 1440.
- [108] S. J. Liebig, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2012**.
- [109] S. Liebig, M. Paulus, C. Sternemann, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 2804.
- [110] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.* **1976**, *A32*, 751.
- [111] P. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie, 4.Aufl.*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.

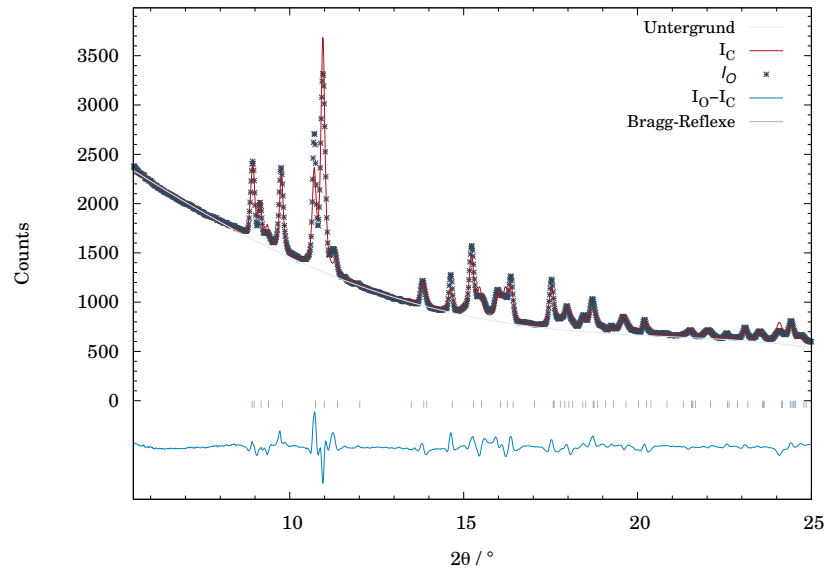
- [112] U. Müller, *Anorganische Strukturchemie*, 6. Aufl., Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2009**.
- [113] A. G. Christy, *Acta Crystallogr.* **1995**, B51, 753.
- [114] P.-E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **1985**, 18, 367.
- [115] J. W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 89.
- [116] A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, 24, 987.
- [117] STOE & Cie GmbH, *STOE WinXPow, Version 3.01.13, Darmstadt*, **2009**.
- [118] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **1969**, 2, 65.
- [119] A. P. Hammersley, *FIT2D V10.3*, **2000**.
- [120] A. C. Larson, R. B. Von Dreele, *General Structure Analysis System (GSAS)*, Los Alamos Laboratory Report, LAUR 86-748, **2004**.
- [121] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **2001**, 34, 210.
- [122] K. Brandenburg, *Diamond 3.2i, Crystal Impact GbR, Bonn*, **2000**.
- [123] T. Williams, C. Kelley, R. Lang, *Gnuplot 4.6*, **2012**.
- [124] STOE & Cie GmbH, *Version 1.2.11d, © 2008 Matt Newville, Univ. of Chicago*, **2008**.
- [125] OriginLab Cooperation, *OriginPro, 8.5.0G, Northhampton, USA*, **2010**.
- [126] G. Sankar, P. Sarode, C. Rao, *Chem. Phys.* **1983**, 76, 435.
- [127] W. Bi, N. M. Souza-Neto, D. Haskel, G. Fabbri, E. E. Alp, J. Zhao, R. G. Hennig, M. M. Abd-Elmeguid, Y. Meng, R. W. McCallum, K. Dennis, J. S. Schilling, *Phys. Rev. B* **2012**, 85, 205134.
- [128] M. Falk, J. Hain, F. Marohn, H. Fischer, R. Michel, *Statistik in Theorie und Praxis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [129] M. Kubus, H.-J. Meyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5450.
- [130] W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2009**.

- [131] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006. The crystallographic computing system. Institute of Physics, Prag, Tschechische Republik, 2006.*
- [132] W. M. Yim, R. J. Paff, *J. Appl. Phys.* **1974**, 45, 1456.
- [133] J. Falta, T. Möller, *Forschen mit Synchrotronstrahlung*, Vieweg und Teubner, Wiesbaden, **2010.**

# Anhang

## 5.1 $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$

### Rietveldverfeinerungen an $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$ bei Raumtemperatur



**Abb. 5.1:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.1:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{C}_2$ .

Summenformel		$\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
$RG$	$Z$	Gew.-%	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\beta$ (°)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$C2/m$	4	100	7,215(2)	3,856(1)	7,374(2)	107,52(1)	195,6(1)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 25,0^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1325		$R_p^*$		0,0204/0,0384	
Parameter		15		$R_{wp}^*$		0,0310/0,0593	
Untergrund		Ch. (5)**		$R(F^2)$		0,1360	
Constraints (Eu,Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$		0,0679	

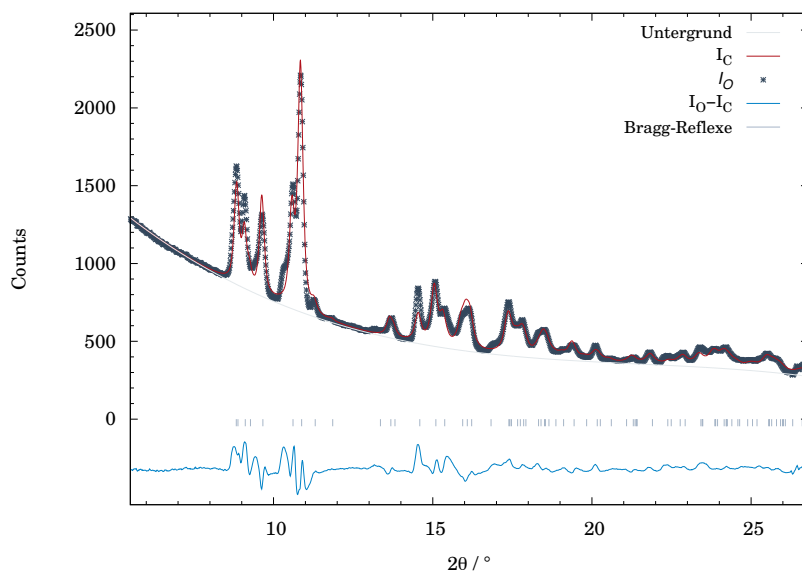
\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.2:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ca}_{0,9}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

$RG$	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{Å}^2$
$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0,2034(5)	0	0,2390(8)	0,007(2)
	C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
	C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025





**Abb. 5.2:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.3:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{C}_2$ .

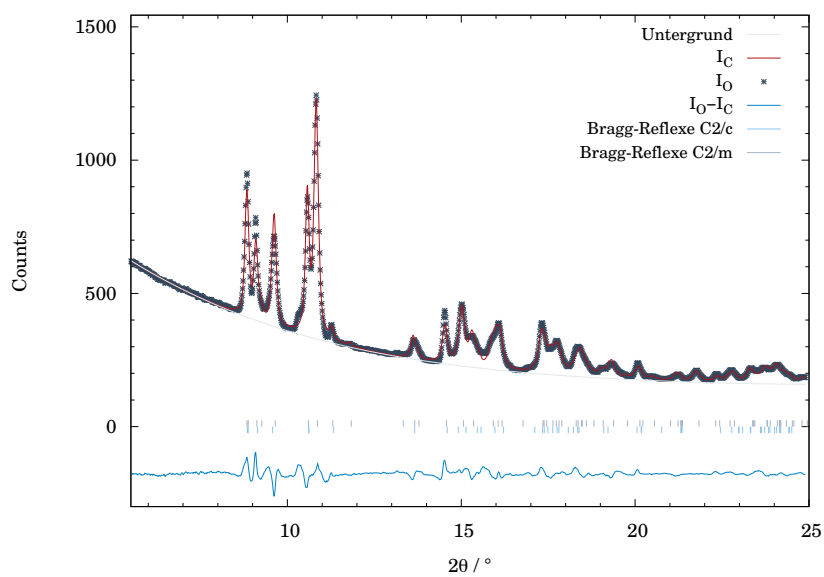
Summenformel		$\text{Eu}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/m</i>	4	100	7,254(3)	3,897(2)	7,445(3)	107,83(2)	200,4(2)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,8^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1470		$R_p^*$		0,0312/0,0462	
Parameter		14		$R_{wp}^*$		0,0453/0,0462	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,0705	
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$		0,0418	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.4:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,2}\text{Ca}_{0,8}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

$RG$	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0,2152(6)	0	0,251(1)	0,001(2)
	C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
	C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025



**Abb. 5.3:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$  mit einer vollständigen Mischbarkeit (VM); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ \AA}$ .

**Tab. 5.5:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$  (VM).

Summenformel		$\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/m</i>	4	90,63(9)	7,277(2)	3,9169(9)	7,478(2)	107,83(1)	202,9(1)
<i>C2/c</i>	4	9,4(5)	7,018(4)	4,244(3)	7,570(5)	109,87(6)	212,1(2)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 24^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1338		$R_p^*$		0,0221/0,0323	
Parameter		23		$R_{wp}^*$		0,0313/0,0323	
Untergrund		Ch. (5)**		$R(F^2)$		0,0397	
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso, x, y, z}$		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/m</i> )		0,0235	
<i>Constraints</i> Phasen		GW		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,0397	

\* ohne/mit Untergrund

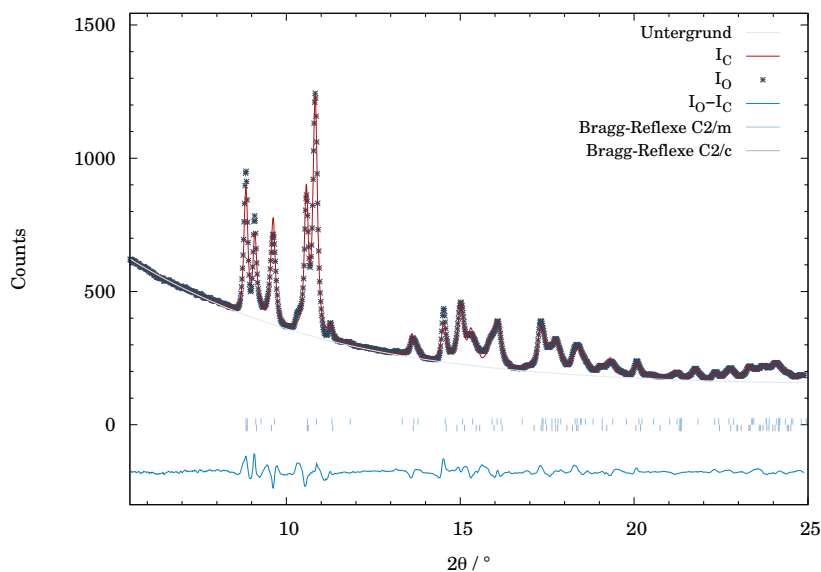
\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.6:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$  (VM). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>C2/m</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0,2129(5)	0	0,2524(6)	0,010(1)
	C1	<i>4i</i>	0,439	0	0,065	0,025
	C2	<i>4i</i>	0,925	0	0,447	0,025
<i>C2/c</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0	0,157(5)	1/4	0,010(1)
	C	<i>8f</i>	0,284	0,145	0,0581	0,025

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)



**Abb. 5.4:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.7:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$  (ML).

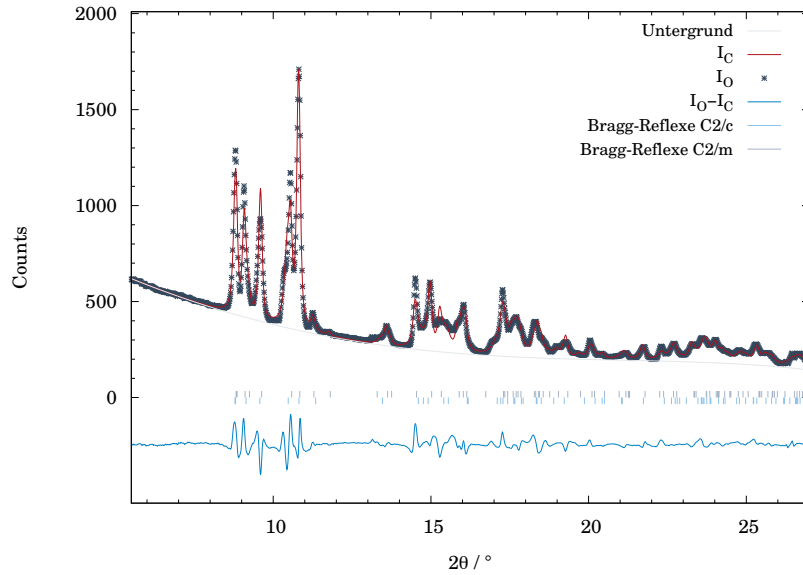
Summenformel		$\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin	
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	
<i>C2/m</i>	4	92,67(7)	7,278(2)	3,9166(8)	7,477(2)	107,818(9)	202,9(1)	
<i>C2/c</i>	4	7,3(3)	7,018(3)	4,248(2)	7,568(5)	109,79(5)	212,3(2)	
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345		
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 24,9^\circ$		
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer		
Datenpunkte		1338		$R_p^*$		0,0214/0,0305		
Parameter		23		$R_{wp}^*$		0,0301/0,0402		
Untergrund		Ch. (5)**		$R(F^2)$		0,0386		
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/m</i> )		0,0255		
<i>Constraints</i> Phasen		GW		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,0364		

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.8:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ca}_{0,7}\text{C}_2$  (ML). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0,2125(5)	0	0,2521(6)	0,009(1)
	C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
	C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,161(4)	1/4	0,009(1)
	C	$8f$	0,284	0,145	0,0581	0,025



**Abb. 5.5:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{C}_2$  mit einer vollständigen Mischbarkeit (VM); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ \AA}$ .

**Tab. 5.9:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{C}_2$  (VM).

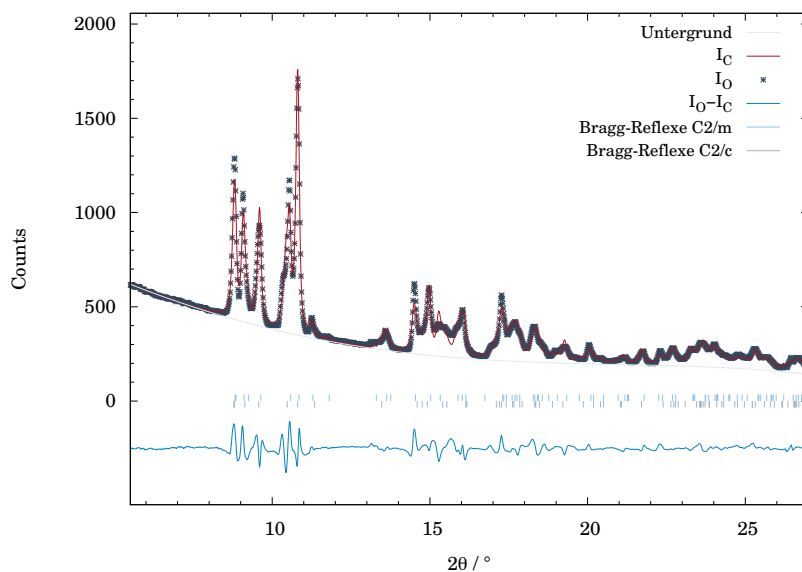
Summenformel		$\text{Eu}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/m</i>	4	58,5(5)	7,289(2)	3,826(1)	7,500(1)	107,85(1)	204,3(1)
<i>C2/c</i>	4	41,5(8)	6,942(4)	4,289(2)	7,552(5)	108,07(5)	213,8(2)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,0^\circ \leq 2\theta \leq 27,0^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1518		$R_p^*$		0,0356/0,0534	
Parameter		23		$R_{wp}^*$		0,0511/0,0740	
Untergrund		Ch. (5)**		$R(F^2)$		0,0795	
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/m</i> )		0,0294	
<i>Constraints</i> Phasen		GW		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,0246	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.10:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{C}_2$  (VM). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>C2/m</i>	Eu/Ca	$4e$	0,2101(6)	0	0,2409(9)	0,008(1)
	C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
	C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
<i>C2/c</i>	Eu/Ca	$4e$	0	0,186(2)	1/4	0,008(1)
	C	$8f$	0,284	0,145	0,0581	0,025



**Abb. 5.6:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ Å}$ .

**Tab. 5.11:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{C}_2$  (ML).

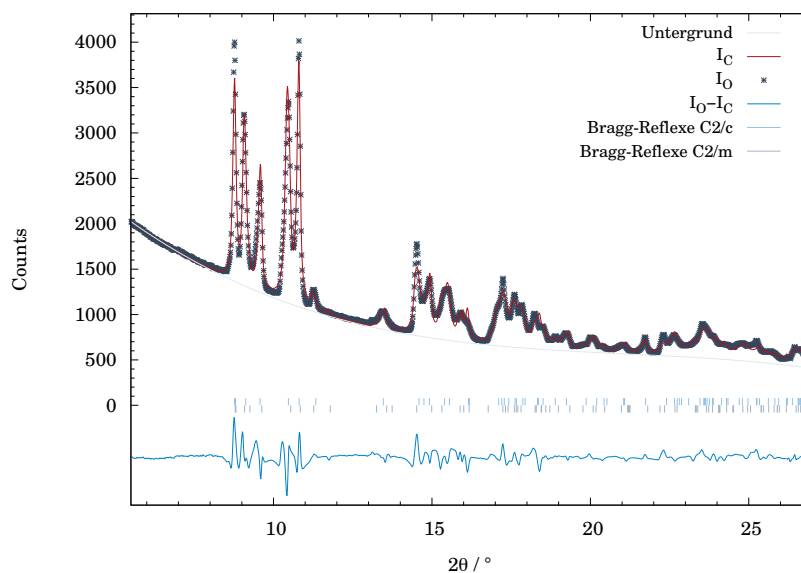
Summenformel		$\text{Eu}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/m</i>	4	67,9(4)	7,292(1)	3,9262(5)	7,501(1)	107,85(1)	204,42(4)
<i>C2/c</i>	4	32,1(6)	6,951(3)	4,292(2)	7,556(4)	108,16(4)	214,2(1)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,0^\circ \leq 2\theta \leq 27,0^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1470		$R_p^*$		0,0354/0,0524	
Parameter		22		$R_{wp}^*$		0,0501/0,0703	
Untergrund		Ch. (5)**		$R(F^2)$		0,0782	
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/m</i> )		0,0279	
<i>Constraints</i> Phasen		GW		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,0245	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.12:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,4}\text{Ca}_{0,6}\text{C}_2$  (ML). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0,2093(6)	0	0,2502(8)	0,006(1)
	C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
	C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,189(2)	1/4	0,006(1)
	C	$8f$	0,284	0,145	0,0581	0,025



**Abb. 5.7:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit einer vollständigen Mischbarkeit (VM); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ \AA}$ .



**Tab. 5.13:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  (VM).

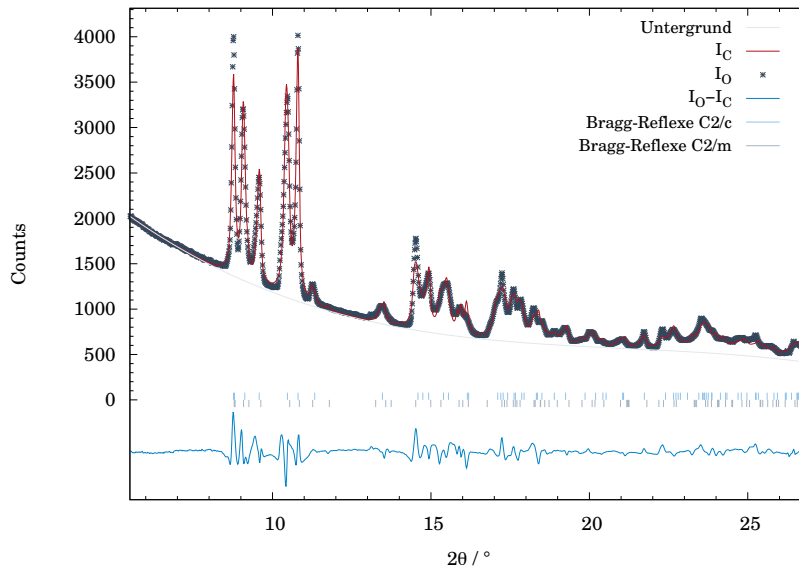
Summenformel		$\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/m</i>	4	24,6(6)	7,295(2)	3,912(1)	7,518(2)	107,95(2)	204,1(1)
<i>C2/c</i>	4	75,4(3)	6,930(2)	4,287(1)	7,543(2)	108,12(2)	213,0(1)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1476		$R_p^*$		0,0306/0,0446	
Parameter		22		$R_{wp}^*$		0,0431/0,0446	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,0573	
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso, x, y, z}$		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/m</i> )		0,0381	
<i>Constraints</i> Phasen		GW		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,0281	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.14:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  (VM). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>C2/m</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0,207(1)	0	0,255(1)	0,008(1)
	C1	<i>4i</i>	0,439	0	0,065	0,025
	C2	<i>4i</i>	0,925	0	0,447	0,025
<i>C2/c</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0	0,191(1)	1/4	0,008(1)
	C	<i>8f</i>	0,284	0,145	0,0581	0,025



**Abb. 5.8:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.15:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  (ML).

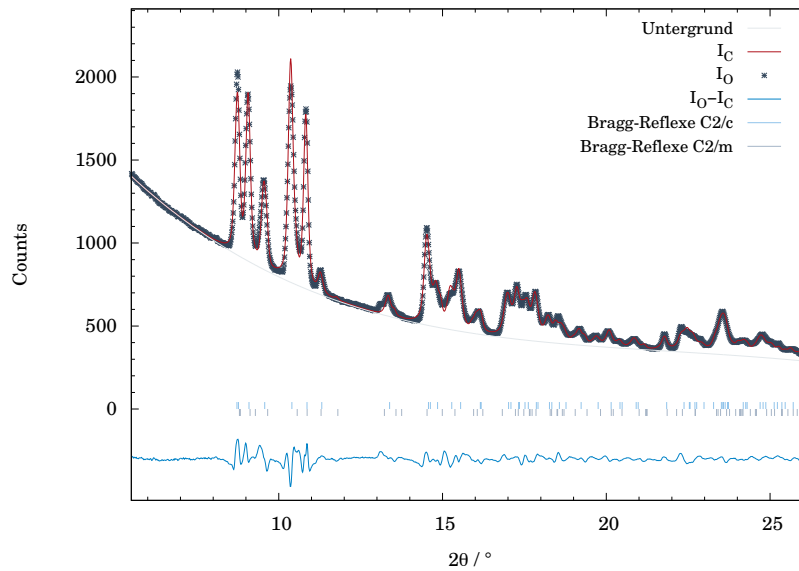
Summenformel		$\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/m</i>	4	32,3(7)	7,296(2)	3,911(1)	7,517(2)	107,95(2)	204,1(1)
<i>C2/c</i>	4	67,7(3)	6,930(2)	4,289(2)	7,544(2)	108,15(1)	213,1(1)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1476		$R_p^*$		0,0301/0,0434	
Parameter		22		$R_{wp}^*$		0,0422/0,0591	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,0519	
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/m</i> )		0,0369	
<i>Constraints</i> Phasen		GW		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,0279	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.16:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  (ML). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0,207(1)	0	0,254(2)	0,008(1)
	C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
	C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1893(9)	1/4	0,008(1)
	C	$8f$	0,284	0,145	0,0581	0,025



**Abb. 5.9:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  mit einer vollständigen Mischbarkeit (VM); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{\AA}$ .

**Tab. 5.17:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  (VM).

Summenformel		$\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/m</i> ,	4	10,6(5)	7,263(3)	3,900(1)	7,531(3)	107,87(4)	203,0(1)
<i>C2/c</i> ,	4	89,36(9)	6,916(1)	4,3230(8)	7,542(1)	107,60(1)	214,95(9)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,2^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1427		$R_p^*$		0,0193/0,0271	
Parameter		23		$R_{wp}^*$		0,0270/0,0362	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,0401	
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,0184	
<i>Constraints</i> Phasen		GW		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/m</i> )		0,0392	

\* ohne/mit Untergrund

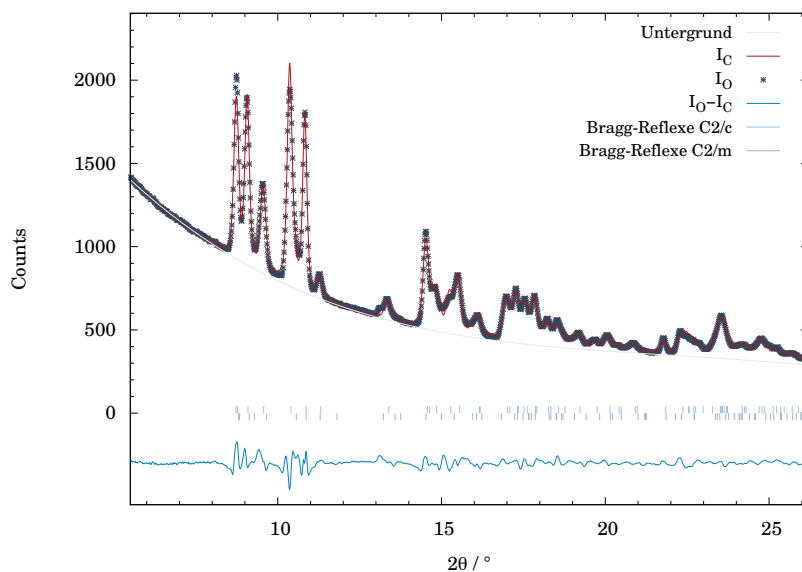
\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.18:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  (VM). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>C2/m</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0,211(2)	0	0,259(2)	0,004(1)
	C1	<i>4i</i>	0,439	0	0,065	0,025
	C2	<i>4i</i>	0,925	0	0,447	0,025
<i>C2/c</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0	0,1853(5)	1/4	0,004(1)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)



**Abb. 5.10:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ \AA}$ .

**Tab. 5.19:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  (ML).

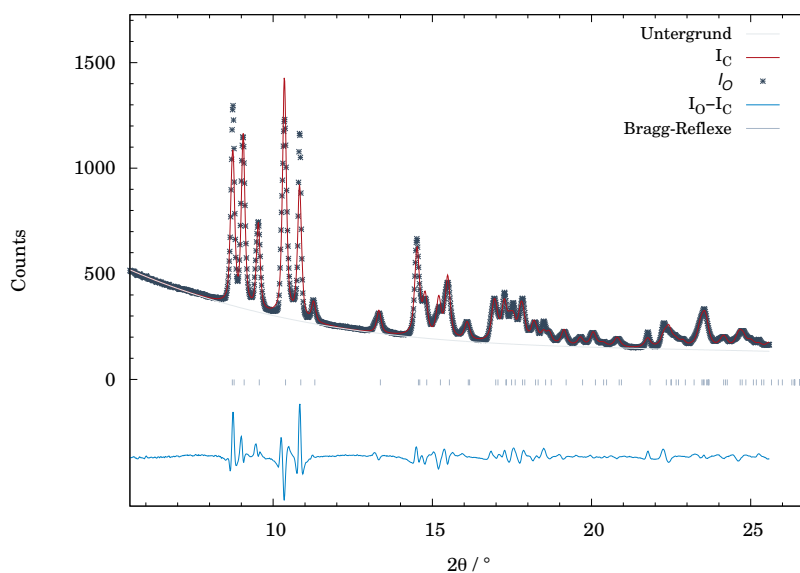
Summenformel		$\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$				Kristallsystem		monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	
<i>C2/m</i> ,	4	14,2(6)	7,261(3)	3,900(1)	7,530(3)	107,85(3)	203,0(1)	
<i>C2/c</i> ,	4	85,8(1)	6,917(1)	4,3236(8)	7,543(1)	107,601(9)	215,02(9)	
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345		
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5 \leq 2\theta \leq 26,2^\circ$		
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer		
Datenpunkte		1427		$R_p^*$		0,0189/0,0261		
Parameter		23		$R_{wp}^*$		0,0264/0,0347		
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,0416		
<i>Constraints</i> (Eu,Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,0190		
<i>Constraints</i> Phasen		GW		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/m</i> )		0,0429		

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.20:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$  (ML). Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0,211(2)	0	0,259(2)	0,0047(9)
	C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
	C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1850(5)	1/4	0,0047(9)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.11:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{\AA}$ .

**Tab. 5.21:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{C}_2$ .

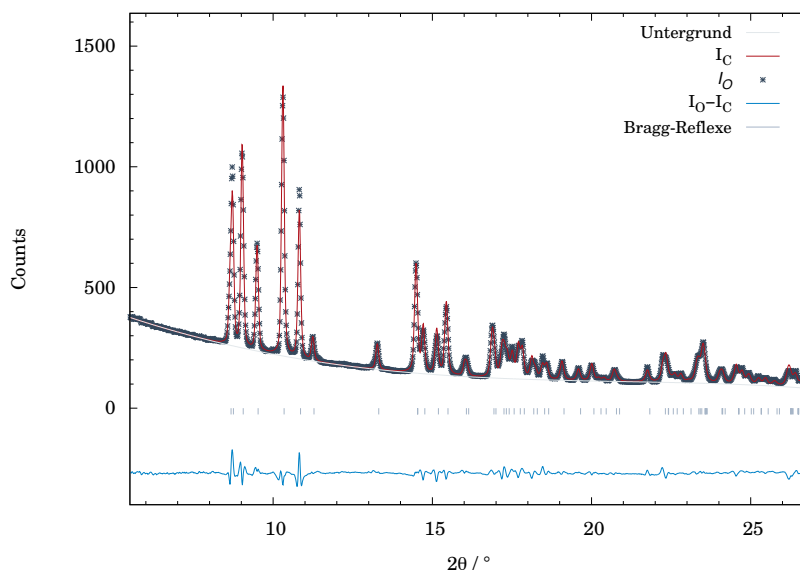
Summenformel		$\text{Eu}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/c</i>	4	100	6,929(1)	4,3354(9)	7,553(2)	107,507(8)	216,4(1)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 25,6^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1386		$R_p^*$		0,0376/0,0565	
Parameter		15		$R_{wp}^*$		0,0558/0,0861	
Untergrund		Ch. (5)**		$R(F^2)$		0,0367	
<i>Constraints</i> (Eu, Ca)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$		0,0207	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.22:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>C2/c</i>	Eu/Ca	$4e$	0	0,1836(6)	1/4	0,006(1)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.12:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.23:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{C}_2$ .

Summenformel		$\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/c</i>	4	100	6,9411(5)	4,3520(3)	7,5542(5)	107,307(3)	217,86(4)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 27,1^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1489		$R_p^*$		0,0258/0,0361	
Parameter		15		$R_{wp}^*$		0,0371/0,0486	
Untergrund		Ch. (5)**		$R(F^2)$		0,0823	
<i>Constraints</i> (Eu, Ca)		$U_{iso, x, y, z}$		$R_{Bragg}$		0,0296	

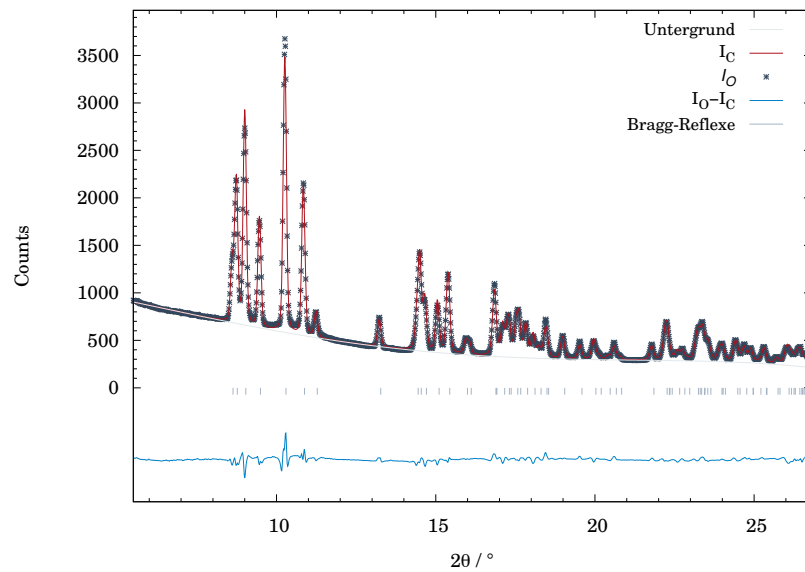
\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)



**Tab. 5.24:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1847(3)	1/4	0,0079(7)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.13:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{\AA}$ .

**Tab. 5.25:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$ .

Summenformel		$\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/c</i>	4	100	6,9672(4)	4,3838(3)	7,5453(4)	107,013(3)	220,37(3)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 27,1^\circ$	
Wellenlänge		0,551155 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1490		$R_p^*$		0,0236/0,0298	
Parameter		15		$R_{wp}^*$		0,0308/0,0388	
Untergrund		Ch. (5)**		$R(F^2)$		0,0546	
<i>Constraints</i> (Eu, Ca)		$U_{iso, x, y, z}$		$R_{Bragg}$		0,0296	

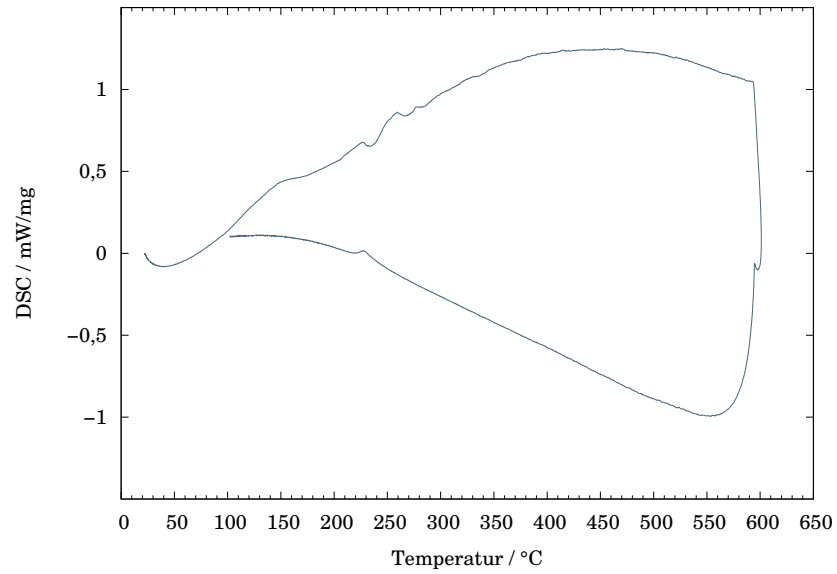
\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

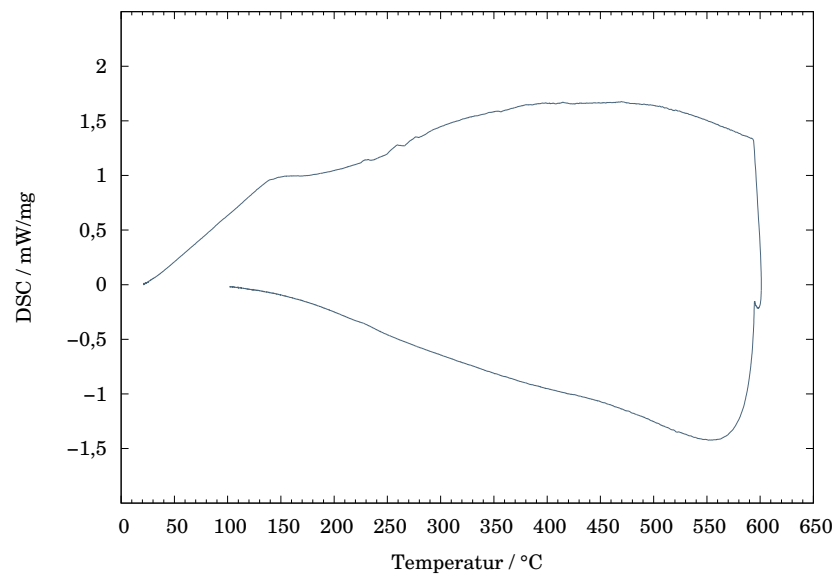
**Tab. 5.26:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>C2/c</i>	Eu/Ca	<i>4e</i>	0	0,1839(2)	1/4	0,0049(5)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025

## Differenzkalorimetrische Messungen an $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$



**Abb. 5.14:** Differenzkalorimetrische Messungen an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$ .



**Abb. 5.15:** Differenzkalorimetrische Messungen an  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ca}_{0,4}\text{C}_2$ .

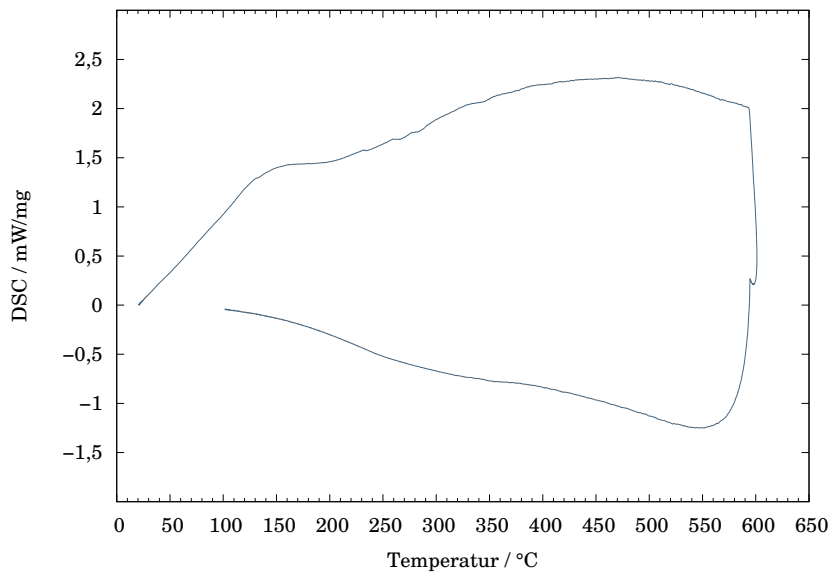


Abb. 5.16: Differenzkalorimetrische Messungen an  $\text{Eu}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{C}_2$ .

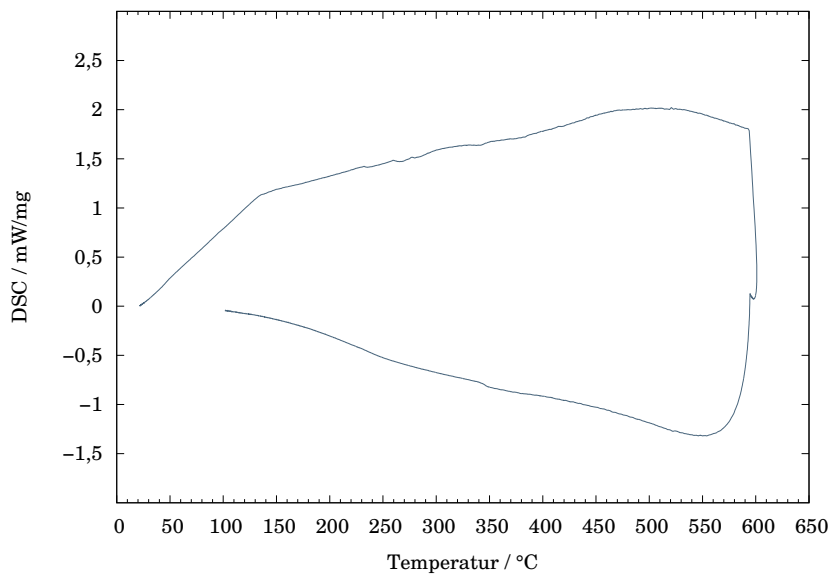
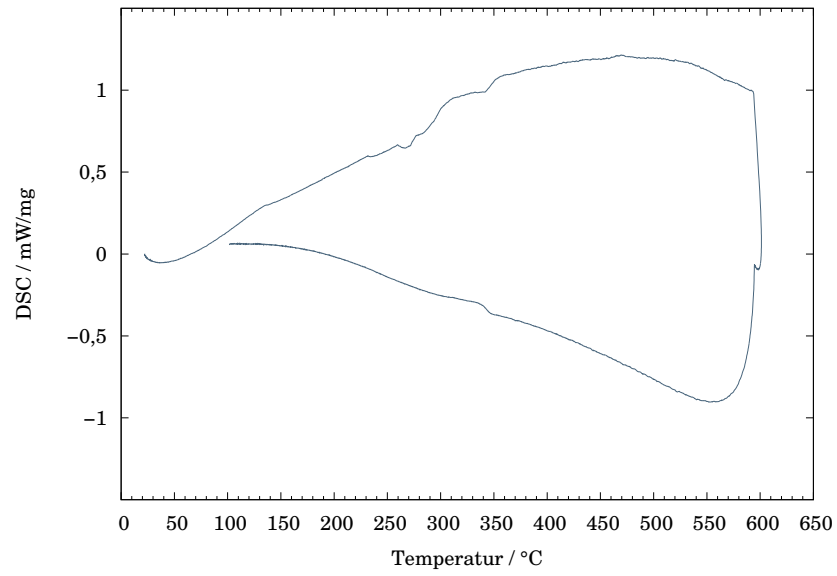


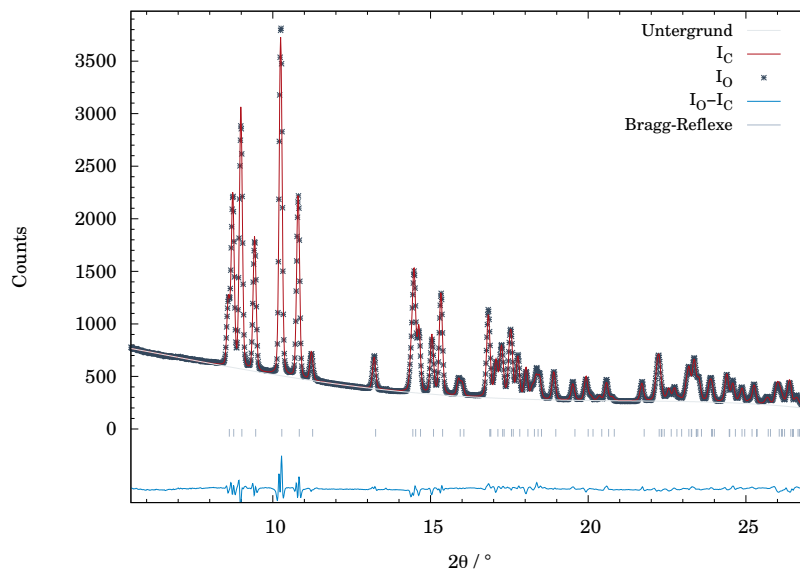
Abb. 5.17: Differenzkalorimetrische Messungen an  $\text{Eu}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{C}_2$ .



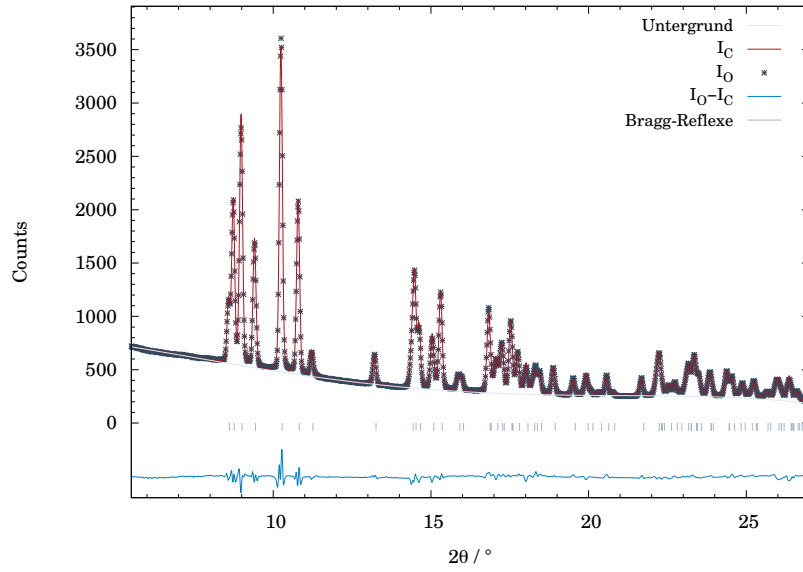
**Abb. 5.18:** Differenzkalorimetrische Messungen an  $\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{C}_2$ .

## Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$

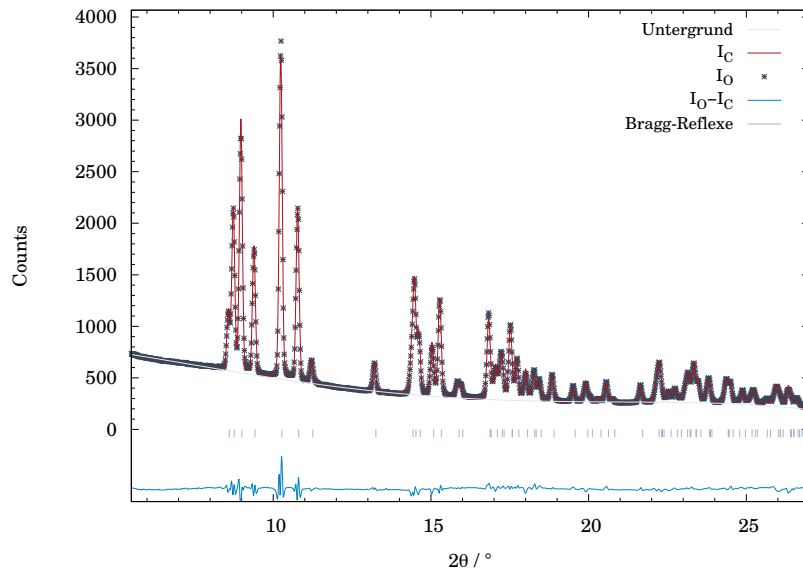
Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an  
 $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$



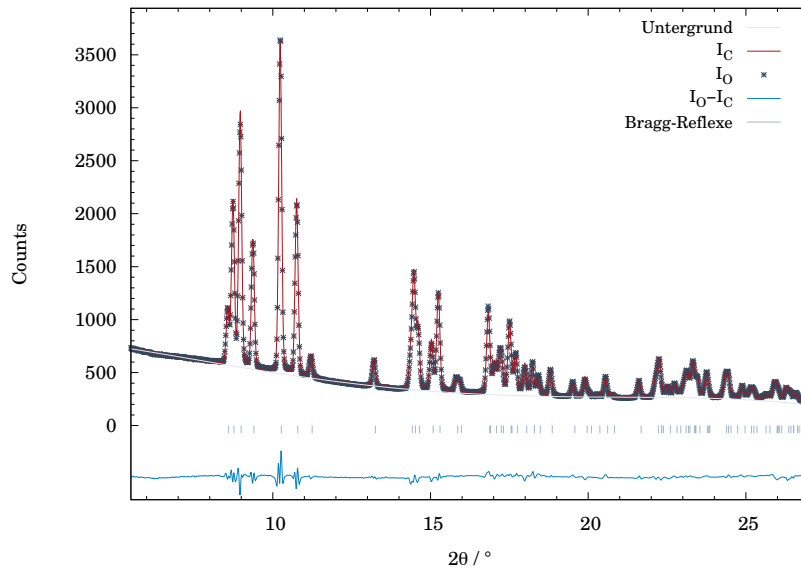
**Abb. 5.19:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 117,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .



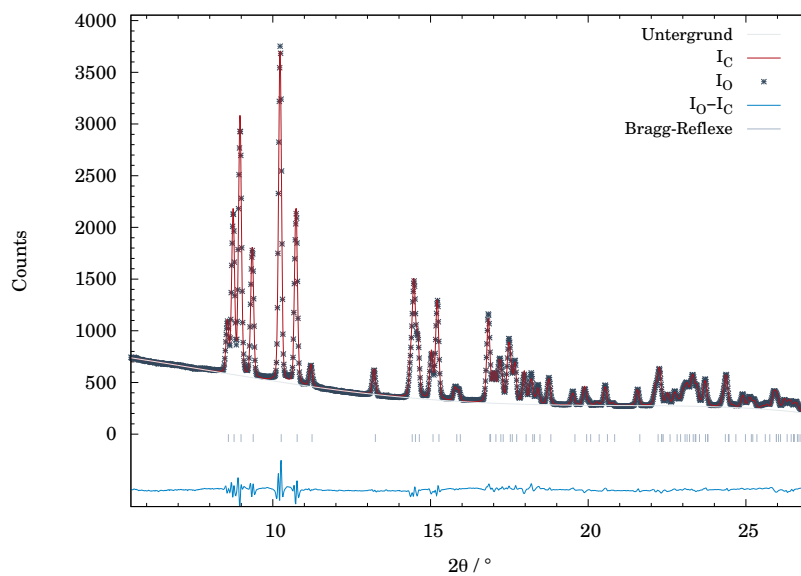
**Abb. 5.20:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 155\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ \AA}$ .



**Abb. 5.21:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 192,5\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ \AA}$ .

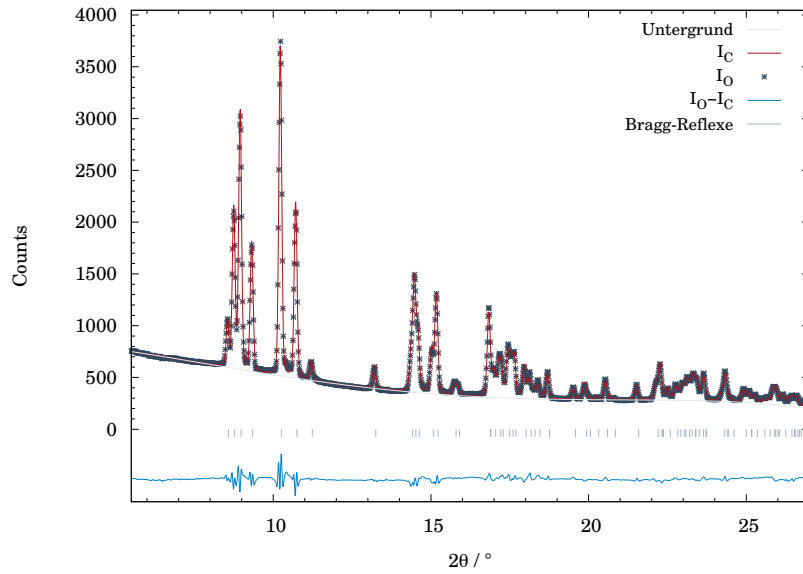


**Abb. 5.22:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 230^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

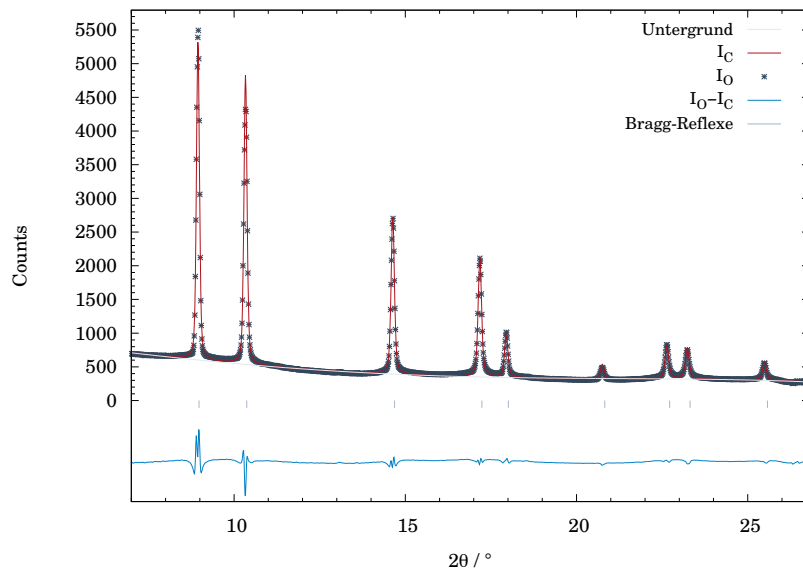


**Abb. 5.23:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 267,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

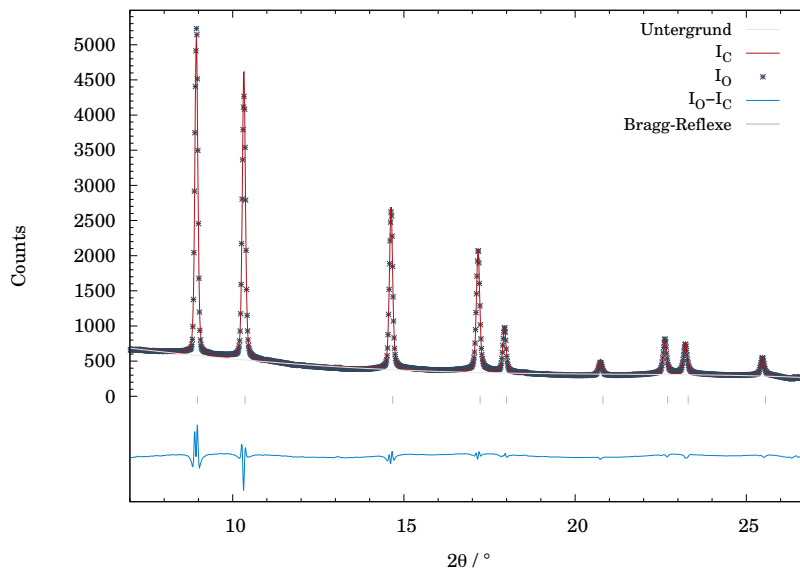




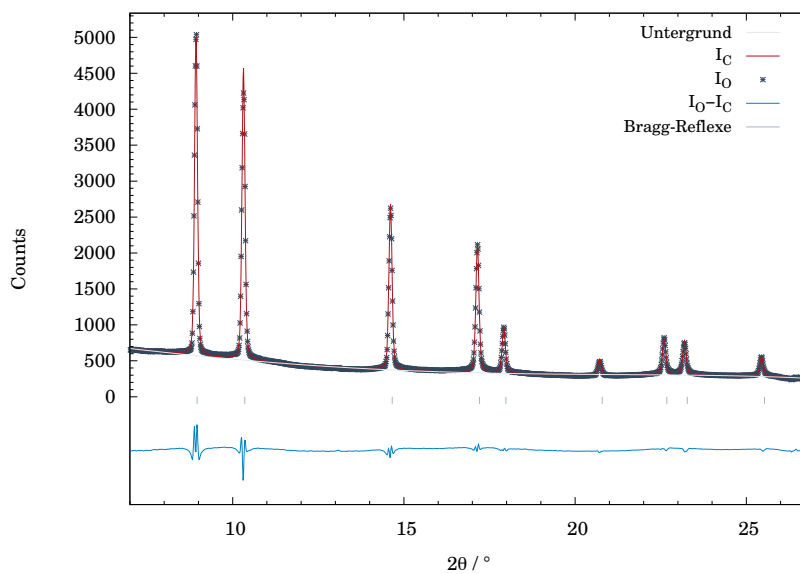
**Abb. 5.24:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 305\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ Å}$ .



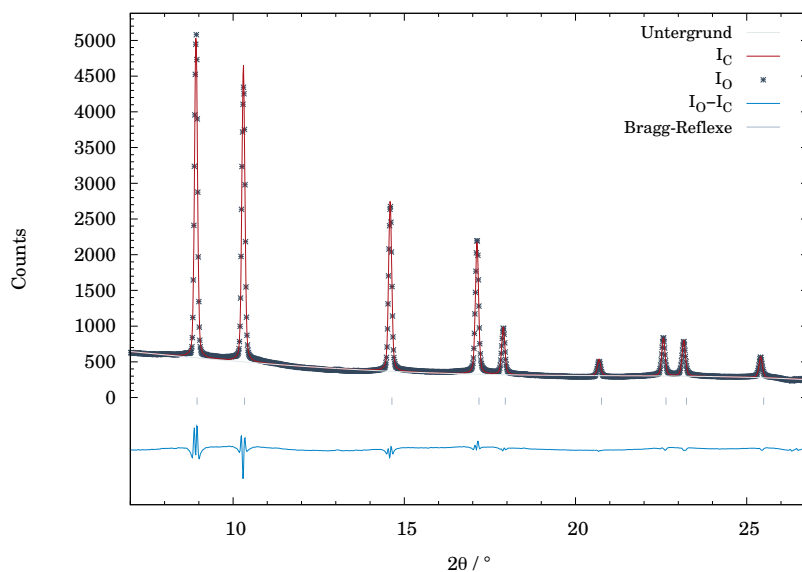
**Abb. 5.25:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 342,5\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ Å}$ .



**Abb. 5.26:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 380\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ Å}$ .



**Abb. 5.27:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 455\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155\text{ Å}$ .



**Abb. 5.28:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 530^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.27:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsmessungen an  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$ ,  $T = 117,5^\circ\text{C} - 192,5^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	117,5	155	192,5
RG, Z	$C2/c$ , 4	$C2/c$ , 4	$C2/c$ , 4
$a/\text{Å}$	6,9987(3)	7,012(3)	7,0270(3)
$b/\text{Å}$	4,3862(2)	4,3877(2)	4,3891(2)
$c/\text{Å}$	7,5535(3)	7,5536(3)	7,5532(3)
$\beta/^\circ$	107,107(2)	107,143(2)	107,187(2)
$V/\text{Å}^3$	221,61(2)	222,08(2)	222,55(2)
Gew.-%	100	100	100
$R_{\text{Bragg}}$	0,0269	0,0298	0,0325
$R_p^*$	0,0216/0,0285	0,0213/0,0269	0,0226/0,0294
$R_{wp}^*$	0,0292/0,0378	0,0283/0,0346	0,0301/0,0391
Datenpunkte	1490	1490	1490
Parameter	15	15	15
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 27,1^\circ$	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 27,1^\circ$	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 27,1^\circ$

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.28:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der temperaturabhängigen Beugungsmessungen an  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$ ,  $T = 230^\circ\text{C} - 305^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	230	267,5	305
RG, Z	$C2/c$ , 4	$C2/c$ , 4	$C2/c$ , 4
a/Å	7,0447(3)	7,0649(3)	7,0889(4)
b/Å	4,3906(2)	4,3919(2)	4,3928(2)
c/Å	7,5526(3)	7,5517(4)	7,5495(4)
$\beta/^\circ$	107,240(2)	107,304(2)	107,381(2)
$V/\text{Å}^3$	223,11(2)	223,71(3)	224,36(3)
Gew.-%	100	100	100
$R_{\text{Bragg}}$	0,0352	0,0385	0,0399
$R_p^*$	0,0221/0,0273	0,0235/0,0299	0,0251/0,0313
$R_{wp}^*$	0,0287/0,0350	0,0305/0,0380	0,0323/0,0387
Datenpunkte	1490	1490	1490
Parameter	15	15	15
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 27,1^\circ$	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 27,1^\circ$	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 27,1^\circ$

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.29:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der temperaturabhängigen Beugungsmessungen an  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$ ,  $T = 342,5^\circ\text{C} - 455^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	342,5	380	455
RG, Z	$Fm\bar{3}m$ , 4	$Fm\bar{3}m$ , 4	$Fm\bar{3}m$ , 4
a/Å	6,0995(4)	6,1033(3)	6,1101(3)
$V/\text{Å}^3$	226,93(4)	227,35(4)	228,11(3)
Gew.-%	100	100	100
$R_{\text{Bragg}}$	0,1286	0,1293	0,1296
$R_p^*$	0,0389/0,0444	0,0377/0,0430	0,0361/0,0396
$R_{wp}^*$	0,0484/0,0583	0,0464/0,0558	0,0437/0,0500
Datenpunkte	1365	1365	1365
Parameter	11	11	11
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,8^\circ$	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,8^\circ$	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,8^\circ$

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.30:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der temperaturabhängigen Beugungsmessungen an  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$ ,  $T = 530^\circ\text{C}$ .

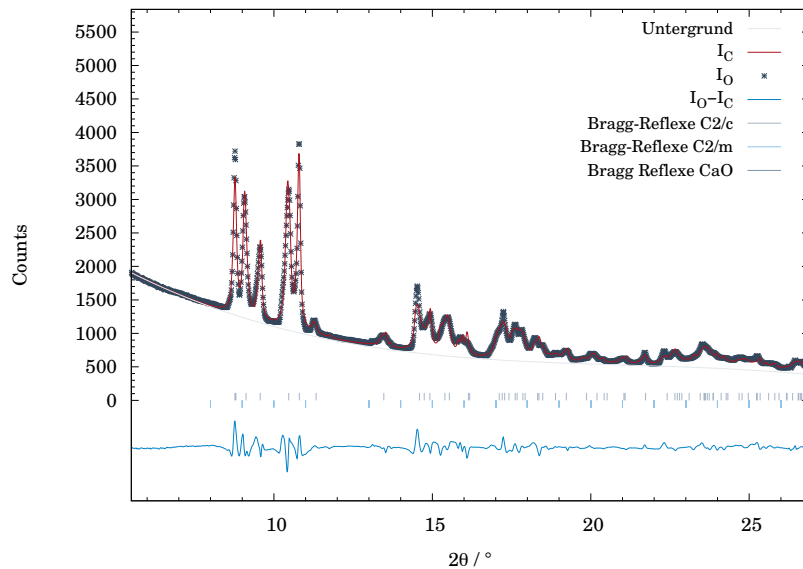
$T/^\circ\text{C}$	530
$a/\text{\AA}$	6,1194(3)
$V/\text{\AA}^3$	229,15(3)
RG, Z	$Fm\bar{3}m$ , 4
Gew.-%	100
$R_{\text{Bragg}}$	0,1325
$R_p^*$	0,0370/0,0402
$R_{wp}^*$	0,0443/0,0496
Datenpunkte	1365
Parameter	11
Bereich	$7,0^\circ \leq 2\theta \leq 26,8^\circ$

\* ohne/mit Untergrund

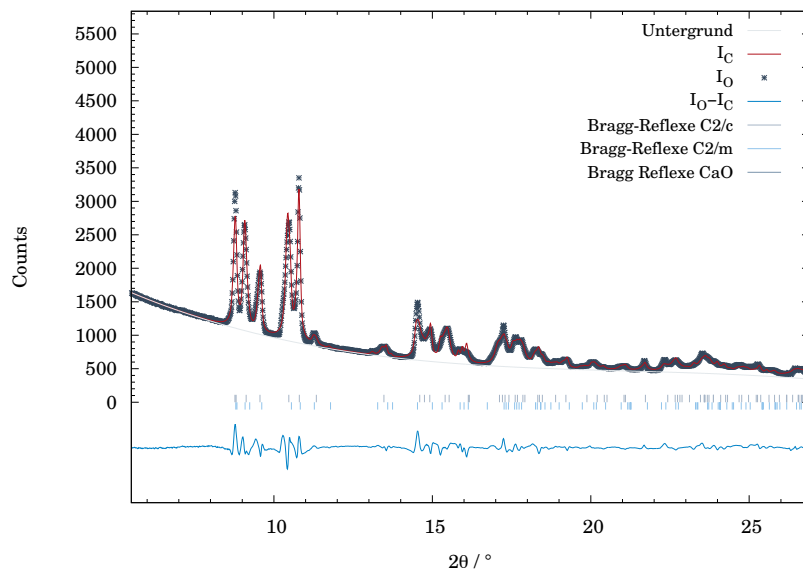
**Tab. 5.31:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}\text{C}_2$  für  $T = 117,5^\circ\text{C} - 530^\circ\text{C}$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

$T/^\circ\text{C}$	$RG$	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{Å}^2$
117,5	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1866(2)	1/4	0,0091(4)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
155	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1877(2)	1/4	0,0101(4)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
192,5	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1891(2)	1/4	0,0122(5)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
230	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1906(2)	1/4	0,0139(5)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
267,5	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1926(2)	1/4	0,0152(5)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
305	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1952(2)	1/4	0,0158(6)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
342,5	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0509(8)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
380	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0513(8)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
455	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0517(7)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
530	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0526(7)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025

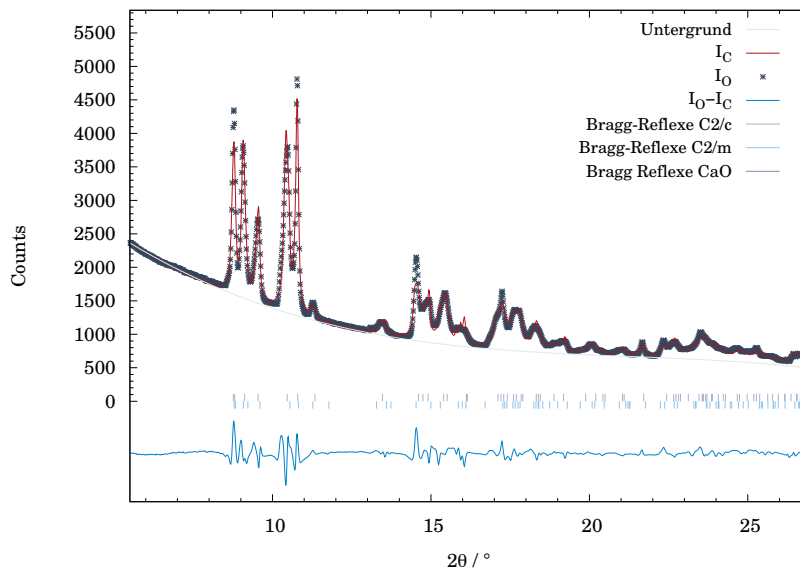
Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$



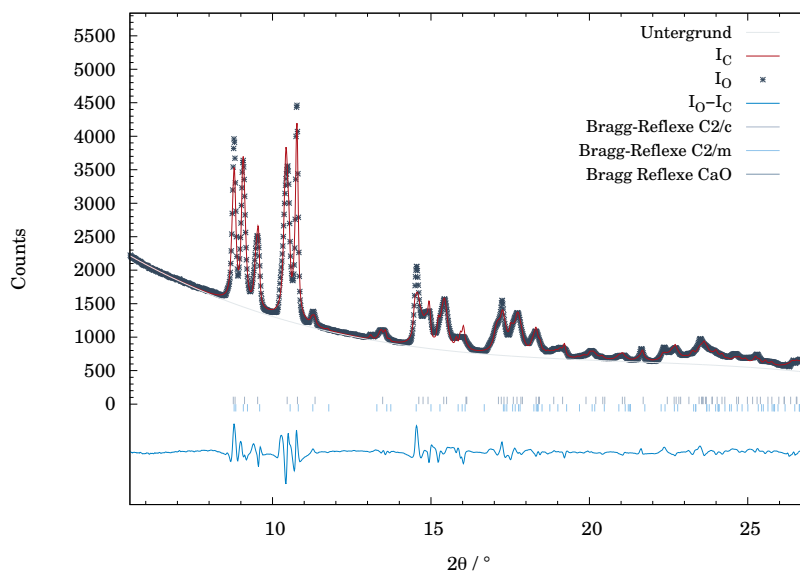
**Abb. 5.29:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 117,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .



**Abb. 5.30:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 155^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

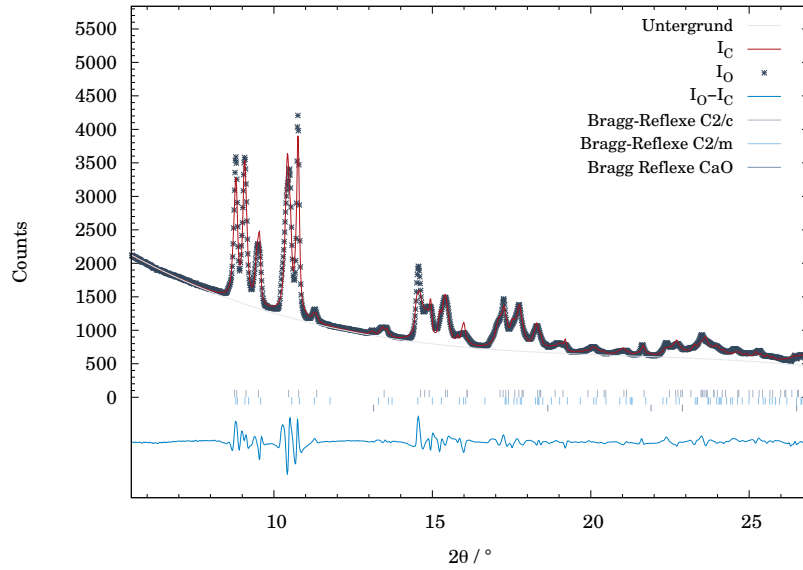


**Abb. 5.31:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 192,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

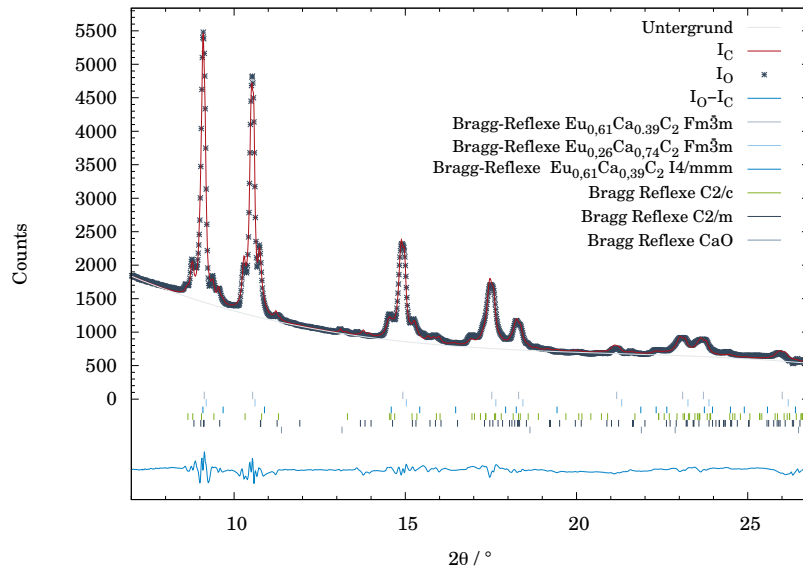


**Abb. 5.32:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 230^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

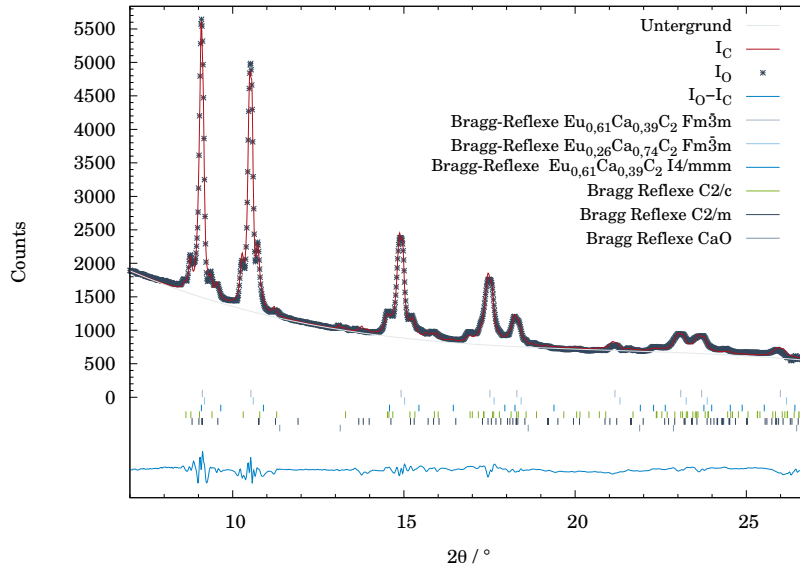




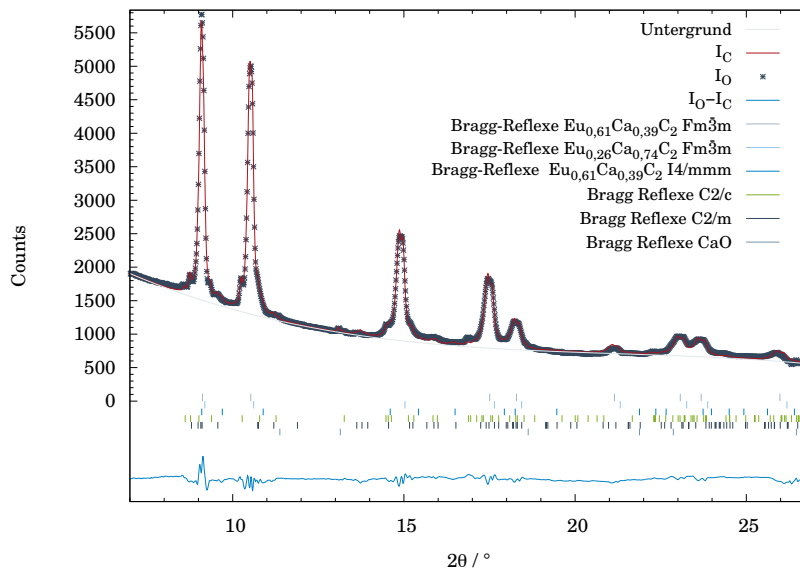
**Abb. 5.33:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 267,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .



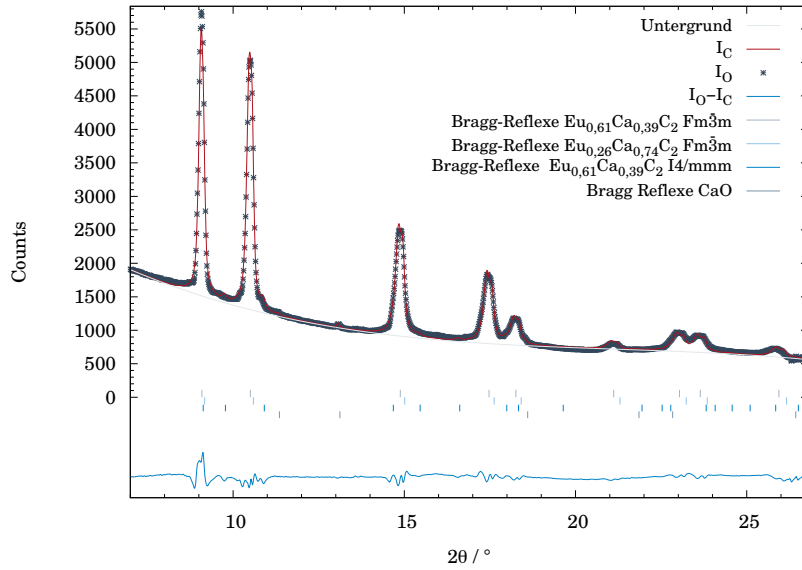
**Abb. 5.34:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 305^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .



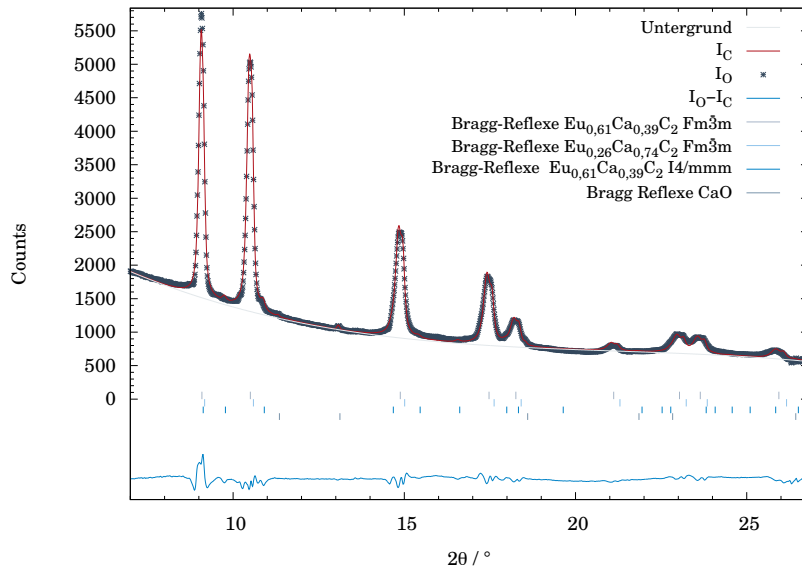
**Abb. 5.35:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 342,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .



**Abb. 5.36:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 380^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .



**Abb. 5.37:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 417,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .



**Abb. 5.38:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML); mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 492,5^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551155 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.32:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsmessungen an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML);  $T = 117,5^\circ\text{C} - 192,5^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	117,5		155		192,5	
RG, Z	$C2/c, 4$	$C2/m, 4$	$C2/c, 4$	$C2/m, 4$	$C2/c, 4$	$C2/m, 4$
a/Å	6,938(2)	7,297(2)	6,944(2)	7,295(2)	6,951(2)	7,295(2)
b/Å	4,288(1)	3,9174(9)	4,287(1)	3,9226(9)	4,286(1)	3,928(1)
c/Å	7,541(2)	7,512(2)	7,537(2)	7,506(2)	7,531(2)	7,499(2)
$\beta/^\circ$	108,15(1)	107,95(2)	108,17(1)	107,94(2)	108,15(1)	107,94(2)
$V/\text{Å}^3$	213,2(1)	204,3(1)	213,2(1)	204,3(1)	213,2(1)	204,5(1)
Gew.-%	63,9(3)	28,5(7)	70,2(3)	28,7(7)	72,4(3)	26,8(7)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0248	0,0349	0,0296	0,0391	0,0291	0,0412
$R_p^*$	0,0295/0,0425		0,0291/0,0435		0,0284/0,0435	
$R_{wp}^*$	0,0415/0,0593		0,0412/0,0610		0,0407/0,0627	
Gew.-% (CaO)	0,8(3)		1,0(5)		0,8(4)	
Datenpunkte	1478		1478		1478	
Parameter	25		25		25	
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$		$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$	

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.33:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsmessungen an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML);  $T = 230\text{ °C} - 267,5\text{ °C}$ .

$T/\text{°C}$	230		267,5	
RG, Z	$C2/c, 4$	$C2/m, 4$	$C2/c, 4$	$C2/m, 4$
a/Å	6,963(2)	7,295(2)	6,976(2)	7,292(2)
b/Å	4,286(1)	3,935(1)	4,283(1)	3,941(1)
c/Å	7,523(2)	7,492(2)	7,517(2)	7,488(2)
$\beta/\text{°}$	108,17(1)	107,93(1)	108,18(1)	204,8(1)
$V/\text{Å}^3$	213,3(1)	204,6(1)	213,4(1)	110,3(3)
Gew.-%	74,8(3)	24,3(7)	76,9(2)	21,7(7)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0312	0,0460	0,0334	0,0490
$R_p^*$	0,0282/0,0444		0,0214/0,0260	
$R_{wp}^*$	0,0413/0,0652		0,0286/0,0310	
Gew.-% (CaO)	0,9(4)		1,4(6)	
Datenpunkte	1478		1478	
Parameter	35		35	
Bereich	$5,5\text{ °} \leq 2\theta \leq 26,9\text{ °}$		$5,5\text{ °} \leq 2\theta \leq 26,9\text{ °}$	

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.34:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der temperaturabhängigen Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML);  $T = 305^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	305				
RG, Z	$Fm\bar{3}m$ , 4	$C2/c$ , 4	$Fm\bar{3}m$ , 4	$C2/m$ , 4	$I4/mmm$ , 2
a/Å	6,001(1)	7,039(4)	5,961(1)	7,332(4)	4,108(5)
b/Å	-	4,355(2)	-	3,991(3)	-
c/Å	-	7,533(4)	-	7,263(7)	6,53(1)
$\beta/^\circ$	-	107,31(4)	-	107,20(5)	-
$V/\text{Å}^3$	216,1(1)	220,5(2)	211,8(1)	203,0(2)	110,3(3)
Gew.-%	45,5(7)	16,6(5)	23(1)	11,9(7)	3,8(6)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0502	0,1289	0,0565	0,1531	0,1085
$R_p^*$	0,0214/0,0260				
$R_{wp}^*$	0,0286/0,0310				
Gew.-% (CaO)	0,8(3)				
Datenpunkte	1479				
Parameter	35				
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$				

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.35:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der temperaturabhängigen Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML);  $T = 342,5^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	342,5				
RG, Z	$Fm\bar{3}m, 4$	$C2/c, 4$	$Fm\bar{3}m, 4$	$C2/m, 4$	$I4/mmm, 2$
a/Å	6,001(1)	7,040(4)	5,961(1)	7,335(5)	4,101(4)
b/Å	-	4,359(2)	-	3,991(3)	-
c/Å	-	7,5534(4)	-	7,262(7)	6,55(1)
$\beta/^\circ$	-	107,31(4)	-	107,23(5)	-
$V/\text{Å}^3$	216,1(1)	220,7(2)	211,8(1)	203,0(2)	110,1(3)
Gew.-%	46,4(7)	13,7(5)	24(1)	11,9(7)	3,3(6)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0504	0,1298	0,0562	0,1580	0,1125
$R_p^*$	0,0211/0,0253				
$R_{wp}^*$	0,0282/0,0303				
Gew.-% (CaO)	0,6(3)				
Datenpunkte	1478				
Parameter	35				
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$				

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.36:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der temperaturabhängigen Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML);  $T = 380^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	380				
RG, Z	$Fm\bar{3}m$ , 4	$C2/c$ , 4	$Fm\bar{3}m$ , 4	$C2/m$ , 4	$I4/mmm$ , 2
a/Å	6,007(1)	7,057(5)	5,9600(8)	7,360(8)	4,108(4)
b/Å	-	4,375(3)	-	3,991(5)	-
c/Å	-	7,548(5)	-	7,29(1)	6,52(1)
$\beta/^\circ$	-	107,19(5)	-	107,1(1)	-
$V/\text{Å}^3$	216,8(1)	222,6(2)	211,71(9)	204,8(3)	110,0(3)
Gew.-%	58,8(5)	3,2(3)	26(1)	7,3(7)	4,1(5)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0545	0,1744	0,0554	0,1784	0,1615
$R_p^*$	0,0196/0,0240				
$R_{wp}^*$	0,0260/0,0298				
Gew.-% (CaO)	1,0(3)				
Datenpunkte	1479				
Parameter	35				
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$				

\* ohne/mit Untergrund



**Tab. 5.37:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der temperaturabhängigen Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML);  $T = 417,5^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	417,5		
RG, Z	$Fm\bar{3}m, 4$	$Fm\bar{3}m, 4$	$I4/mmm, 2$
a/Å	6,012(1)	5,962(1)	4,093(3)
c/Å	-	-	6,457(9)
V/Å <sup>3</sup>	217,3(1)	211,9(1)	108,2(2)
Gew.%	68,8(4)	27(3)	3,1(4)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0714	0,0614	0,2025
$R_p^*$	0,0214/0,0297		
$R_{wp}^*$	0,0286/0,0364		
Gew.% CaO	0,9(3)		
Datenpunkte	1478		
Parameter	31		
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$		

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.38:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der temperaturabhängigen Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$  mit Mischungslücke (ML);  $T = 492,5^\circ\text{C}$ .

$T/^\circ\text{C}$	492,5		
RG, Z	$Fm\bar{3}m, 4$	$Fm\bar{3}m, 4$	$I4/mmm, 2$
a/Å	6,019(1)	5,969(1)	4,087(3)
c/Å	-	-	6,469(8)
V/Å <sup>3</sup>	218,1(1)	212,6(1)	108,1(2)
Gew.%	69,8(4)	27,2(1)	1,9(3)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0681	0,0566	0,2123
$R_p^*$	0,0210/0,0292		
$R_{wp}^*$	0,0283/0,0363		
Gew.% CaO	1,1(3)		
Datenpunkte	1478		
Parameter	31		
Bereich	$5,5^\circ \leq 2\theta \leq 26,9^\circ$		

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.39:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$T/^\circ\text{C}$	RG	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{Å}^2$
117,5	C2/c	Eu/Ca	4e	0,208(1)	0	0,254(2)	0,01(1)
		C	8f	0,283	0,151	0,0541	0,025
	C2/m	Eu/Ca	4e	0	0,1901(9)	1/4	0,01(1)
		C1	4i	0,439	0	0,065	0,025
		C2	4i	0,925	0	0,447	0,025
155	C2/c	Eu/Ca	4e	0,2100(1)	0	0,2535(2)	0,011(1)
		C	8f	0,283	0,151	0,0541	0,025
	C2/m	Eu/Ca	4e	0	0,1912(9)	1/4	0,011(1)
		C1	4i	0,439	0	0,065	0,025
		C2	4i	0,925	0	0,447	0,025

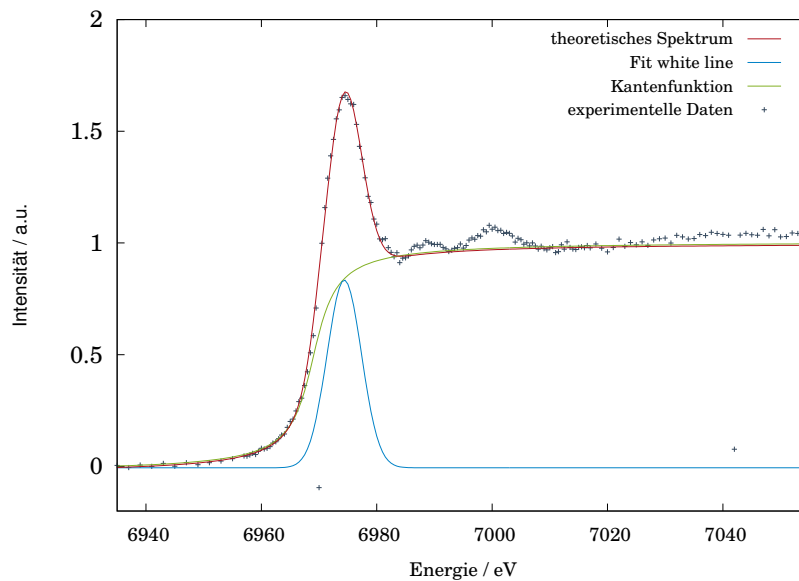
Fortsetzung auf der nächsten Seite

$T/^{\circ}C$	$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
192,5	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0,212(1)	0	0,253(2)	0,013(1)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
	$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1923(9)	1/4	0,013(1)
		C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
		C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
230	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0,214(2)	0	0,253(2)	0,015(1)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
	$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1940(9)	1/4	0,015(1)
		C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
		C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
267,5	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0,219(2)	0	0,250(2)	0,018(1)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
	$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0	0,197(1)	1/4	0,018(1)
		C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
		C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
305	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0402(9)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0402(9)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0,162(3)	0	0,227(4)	0,0402(9)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
	$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0	0,199(4)	1/4	0,0402(9)
		C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
		C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
	$I4/mmm$	Eu/Ca	$2a$	0	0	0	0,0402(9)
		C	$4e$	0	0	0,4168	0,025

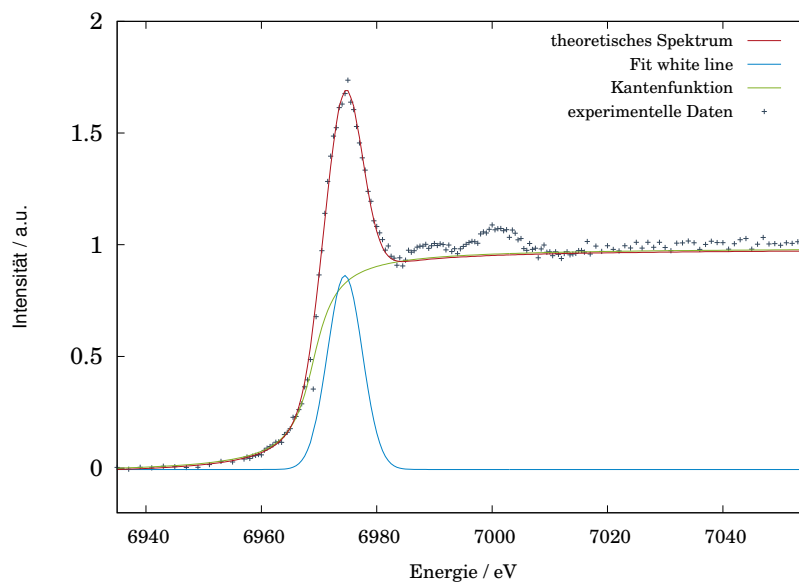
Fortsetzung auf der nächsten Seite

$T/^{\circ}C$	$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
342,5	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0405(8)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0405(8)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$C2/c$	Eu/Ca	$4e$	0,161(3)	0	0,227(4)	0,0405(8)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
	$C2/m$	Eu/Ca	$4e$	0	0,199(4)	1/4	0,0405(8)
		C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
		C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
	$I4/mmm$	Eu/Ca	$2a$	0	0	0	0,0405(8)
		C	$4e$	0	0	0,4168	0,025
	380	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0
C			$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m$		Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0431(7)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$C2/c$		Eu/Ca	$4e$	0,124(5)	0	0,205(7)	0,0431(7)
		C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
$C2/m$		Eu/Ca	$4e$	0	0,183(7)	1/4	0,0431(7)
		C1	$4i$	0,439	0	0,065	0,025
		C2	$4i$	0,925	0	0,447	0,025
$I4/mmm$		Eu/Ca	$2a$	0	0	0	0,0402(9)
		C	$4e$	0	0	0,4168	0,025
417,5		$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0
	C		$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,0461(8)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$I4/mmm$	Eu/Ca	$2a$	0	0	0	0,0461(8)
		C	$4e$	0	0	0,4168	0,025
492,5	$Fm\bar{3}m$	Eu/Ca	$4a$	0	0	0	0,070(8)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$I4/mmm$	Eu/Ca	$2a$	0	0	0	0,070(8)
		C	$4e$	0	0	0,4168	0,025

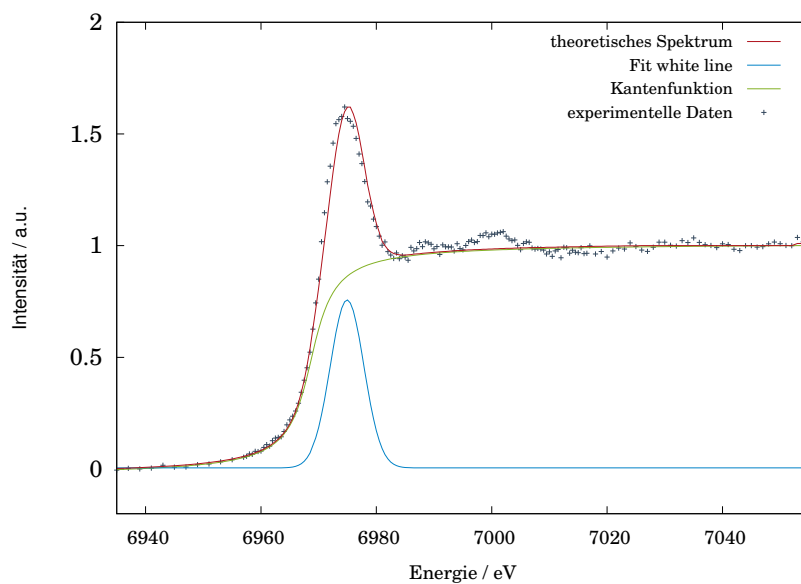
## XANES-Spektren von $\text{Eu}_x\text{Ca}_{1-x}\text{C}_2$



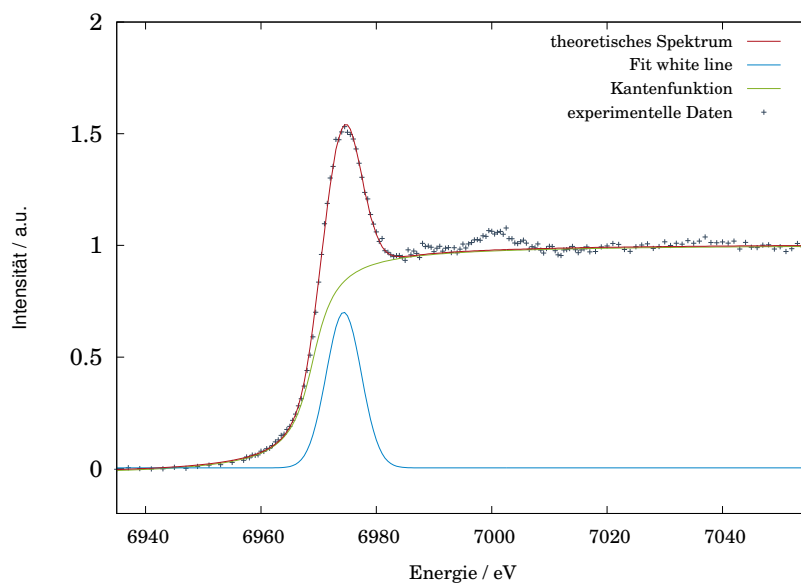
**Abb. 5.39:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.



**Abb. 5.40:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.



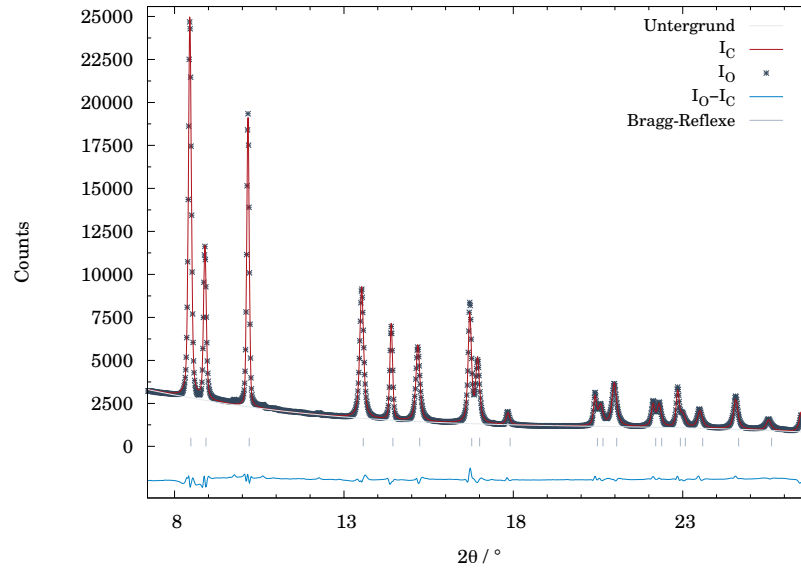
**Abb. 5.41:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.



**Abb. 5.42:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.

## 5.2 $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$

### Rietveldverfeinerung an $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ bei Raumtemperatur



**Abb. 5.43:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551044 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.40:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$ .

Summenformel	$\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$		Kristallsystem	tetragonal	
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	100	4,3841(3)	7,0841(6)	136,16(3)
Temperatur	25 °C		Detektor	MAR 345	
Diffraktometer	BL9 (DELTA)		Messbereich	$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,8^\circ$	
Wellenlänge	0,551044 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	1352		$R_p^*$	0,0476/0,0725	
Parameter	11		$R_{wp}^*$	0,0668/0,0985	
Untergrund	Ch. (4)**		$R(F^2)$	0,1247	
<i>Constraints</i> (Eu, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$	0,0419	

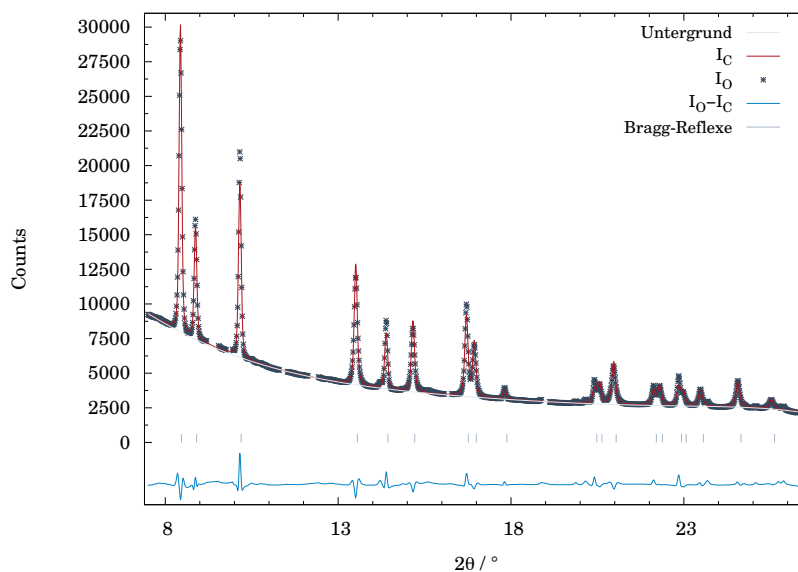
\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.41:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>I4/mmm</i>	Eu/Ba	<i>2a</i>	0	0	0	0,0181(9)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,4168	0,025





**Abb. 5.44:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DELTA,  $\lambda = 0,551044 \text{ \AA}$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von nicht identifizierbaren Reflexen ausgeschlossen.

**Tab. 5.42:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$ .

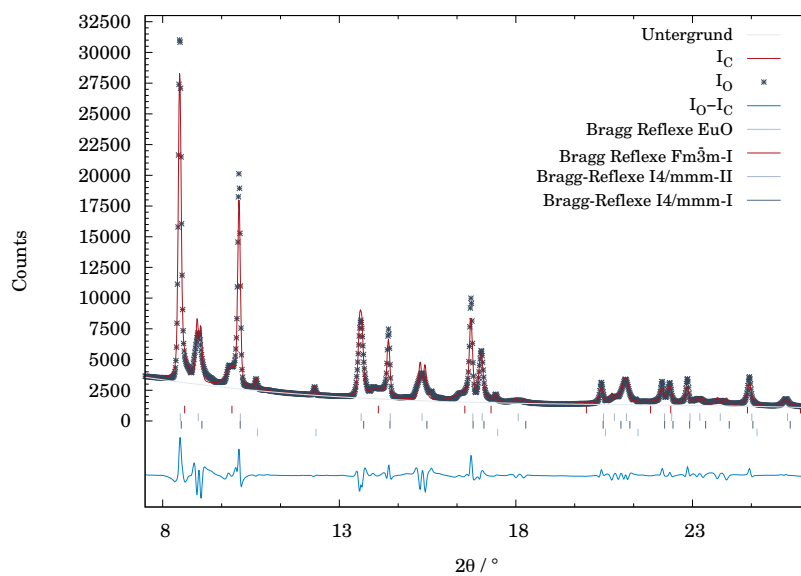
Summenformel	$\text{Eu}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$		Kristallsystem	tetragonal	
$RG$	$Z$	$Gew.\text{-}\%$	$a (\text{Å})$	$c (\text{Å})$	$V (\text{Å}^3)$
$I4/mmm$	2	100	4,3810(2)	7,0879(5)	136,04(2)
Temperatur	25 °C		Detektor	MAR 345	
Diffraktometer	BL9 (DELTA)		Messbereich	$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$	
Wellenlänge	0,551044 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	1198		$R_p^*$	0,0197/0,0370	
Parameter	16		$R_{wp}^*$	0,0288/0,0521	
Untergrund	Ch. (7)**		$R(F^2)$	0,0776	
$Constraints$ (Eu, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$	0,0243	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.43:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

$RG$	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$I4/mmm$	Eu/Ba	$2a$	0	0	0	0,0155(8)
	C	$4e$	0	0	0,4168	0,025



**Abb. 5.45:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{DELTA}, 0,551044\text{ \AA}$ .

**Tab. 5.44:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{C}_2$ .

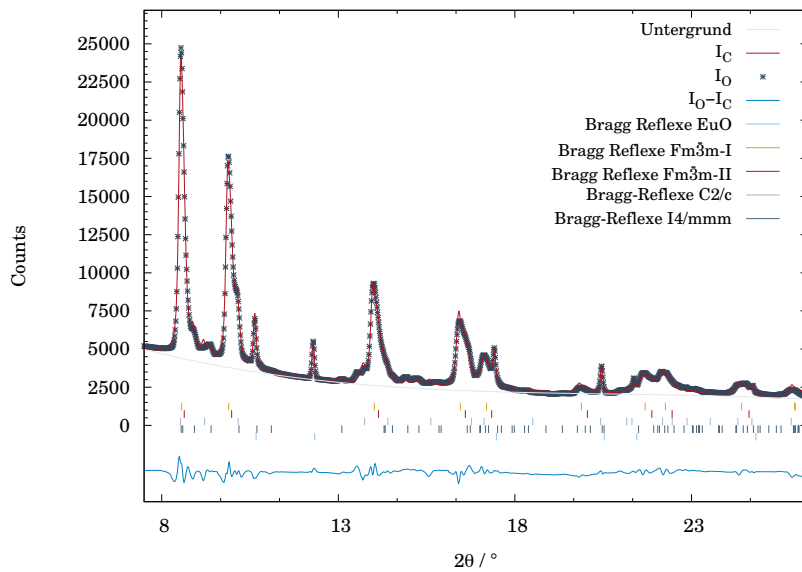
Summenformel		$\text{Eu}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{C}_2$	Kristallsystem		tet./ kub.
$RG$	$Z$	$Gew.\%$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$I4/mmm$ -I	2	35,96(9)	4,3848(7)	6,937(1)	133,37(5)
$I4/mmm$ -II	2	22,68(9)	4,3830(7)	7,018(1)	134,82(5)
$Fm\bar{3}m$	2	39,62(8)	6,347(3)	-	255,6(4)
Temperatur		25 °C	Detektor		MAR 345
Diffraktometer		BL9 (DELTA)	Messbereich		$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$
Wellenlänge		0,551044 Å	Messmethode		Debye Scherrer
Datenpunkte		1318	$R_p^*$		0,0547/0,0771
Parameter		23	$R_{wp}^*$		0,0790/0,0100
Untergrund		Ch. (4)**	$R(F^2)$		0,0966
<i>Constraints</i> (Eu, Ba)		$U_{iso}$	$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -I)		0,0422
<i>Constraints</i> Phasen		GW	$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -II)		0,0492
Gew % (EuO)		1,74(2)	$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ )		0,0344

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.45:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{Å}^2$
$I4/mmm$	Eu/Ba	$2a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$4e$	0	0	0,4168	0,025
$I4/mmm$	Eu/Ba	$2a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$4a$	0	0	0,4168	0,025
$Fm\bar{3}m$	Eu/Ba	$4a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025



**Abb. 5.46:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , DELTA,  $0,551044 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.46:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_2$ .

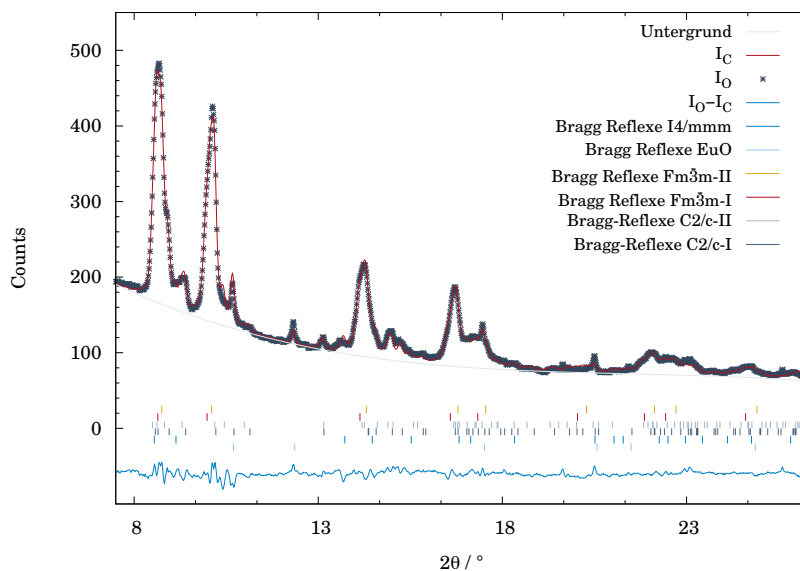
Summenformel		$\text{Eu}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_2$		Kristallsystem			tet./ kub./ mon.
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	9,89(5)	4,391(2)	-	6,8474(4)	-	132,0(1)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	4	49,1(1)	6,325(2)	-	-	-	253,0(2)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	4	22,0(1)	6,378(1)	-	-	-	259,4(1)
<i>C2/c</i>	4	15,97(6)	7,031(5)	4,414(3)	7,685(9)	107,29(6)	227,7(3)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$	
Wellenlänge		0,551044 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1297		$R_p^*$		0,0328/0,0313	
Parameter		25		$R_{wp}^*$		0,0423/0,0370	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,01199	
<i>Constraints</i> (Eu, Ba)		$U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>I4/mmm</i> )		0,0649	
<i>Constraints</i> Phasen		GW, $U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i> )		0,0530	
Gew % (EuO)		1,74(2)		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i> )		0,0496	
				$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> )		0,1125	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.47:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$I4/mmm$	Eu/Ba	$2a$	0	0	0	0,0434(9)
	C	$4e$	0	0	0,4168	0,025
$Fm\bar{3}m\text{-I}$	Eu/Ba	$4a$	0	0	0	0,0434(9)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m\text{-II}$	Eu/Ba	$4a$	0	0	0	0,0434(9)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$C2/c$	Eu/Ba	$4e$	0	0,177(4)	1/4	0,0434(9)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.47:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{DELTA}$ , 0,551044  $\text{\AA}$ .

**Tab. 5.48:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ .

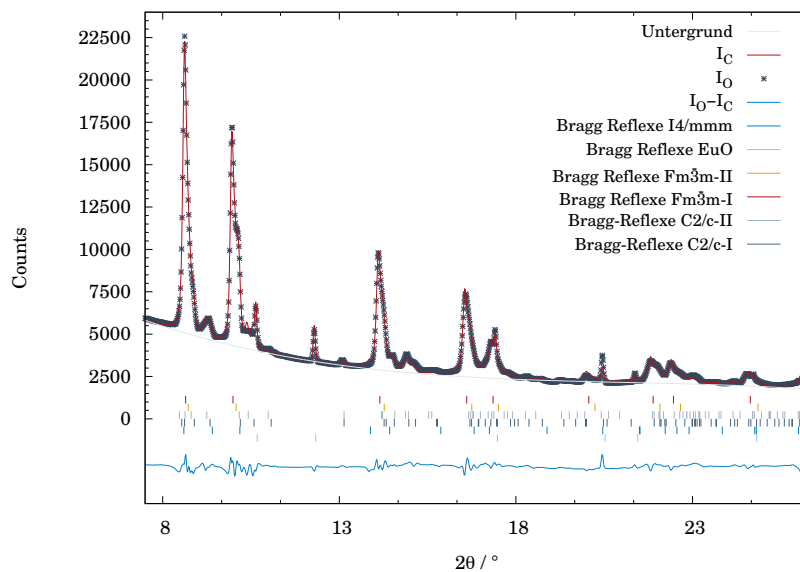
Summenformel		$\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$		Kristallsystem			tet./ kub./ mon.
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	7,04(4)	4,374(2)	-	6,917(5)	-	132,3(1)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	4	36,6(1)	6,256(2)	-	-	-	244,8(2)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	4	16,9(2)	6,33(3)	-	-	-	253,9(3)
<i>C2/c-I</i>	4	21,65(8)	7,045(3)	4,406(2)	7,657(4)	107,35(3)	226,8(2)
<i>C2/c-II</i>	4	16,42(9)	7,178(4)	4,443(3)	7,743(5)	108,84(4)	233,7(2)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$	
Wellenlänge		0,551044 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1318		$R_p^*$		0,0225/0,0220	
Parameter		33		$R_{wp}^*$		0,0298/0,0222	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,01032	
<i>Constraints</i> (Eu, Ba)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>I4/mmm</i> )		0,0442	
<i>Constraints</i> Phasen		GW, $U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i> )		0,0298	
Gew % (EuO)		1,43(1)		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i> )		0,0385	
				$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c-I</i> )		0,0603	
				$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c-II</i> )		0,0589	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.49:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
<i>I4/mmm</i>	Eu/Ba	<i>2a</i>	0	0	0	0,047(1)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,4168	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	Eu/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,047(1)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	Eu/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,047(1)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>C2/c-I</i>	Eu/Ba	<i>4e</i>	0	0,178(2)	1/4	0,047(1)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025
<i>C2/c-II</i>	Eu/Ba	<i>4e</i>	0	0,187(4)	1/4	0,047(1)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.48:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , DELTA, 0,551044  $\text{\AA}$ .



**Tab. 5.50:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{C}_2$ .

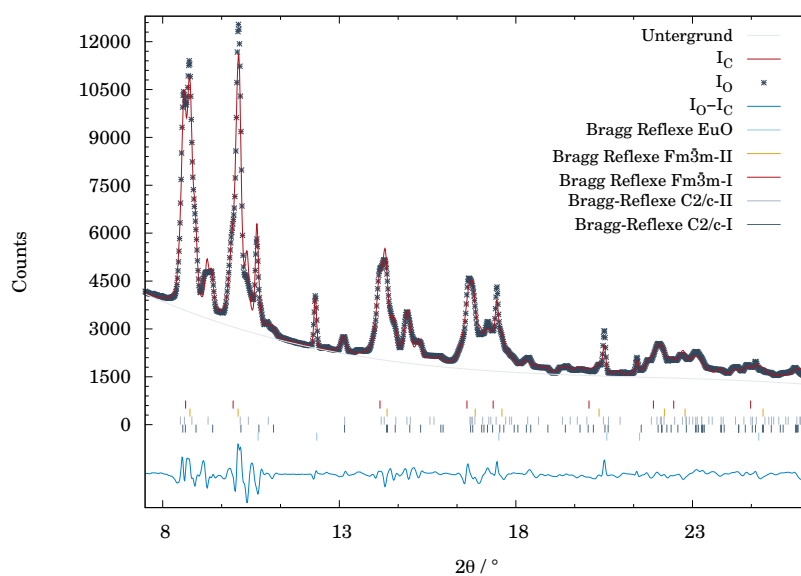
Summenformel		$\text{Eu}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{C}_2$		Kristallsystem			tet./kub./mon.
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	1,54(4)	4,387(4)	-	6,717(9)	-	129,3(2)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	4	28,2(1)	6,271(2)	-	-	-	246,6(2)
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	4	39,9(1)	6,3246(7)	-	-	-	253,99(9)
<i>C2/c-I</i>	4	14,1(1)	7,109(3)	4,417(2)	7,704(5)	107,94(4)	230,1(2)
<i>C2/c-II</i>	4	14,1(1)	7,217(4)	4,449(3)	7,732(6)	108,82(4)	235,0(2)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$	
Wellenlänge		0,551044 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1317		$R_p^*$		0,0258/0,0271	
Parameter		33		$R_{wp}^*$		0,0342/0,0323	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,1320	
<i>Constraints</i> (Eu, Ba)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>I4/mmm</i> )		0,1071	
<i>Constraints</i> Phasen		GW, $U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i> )		0,0507	
Gew % (EuO)		4,15(1)		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i> )		0,0474	
				$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c-I</i> )		0,1136	
				$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c-II</i> )		0,1120	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.51:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
<i>I4/mmm</i>	Eu/Ba	<i>2a</i>	0	0	0	0,0441(9)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,4168	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-I</i>	Eu/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,0441(9)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}</math>m-II</i>	Eu/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,0441(9)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>C2/c-I</i>	Eu/Ba	<i>4e</i>	0	0,189(4)	1/4	0,0441(9)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025
<i>C2/c-II</i>	Eu/Ba	<i>4e</i>	0	0,206(5)	1/4	0,0441(9)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.49:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , DELTA, 0,551044  $\text{\AA}$ .

**Tab. 5.52:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$ .

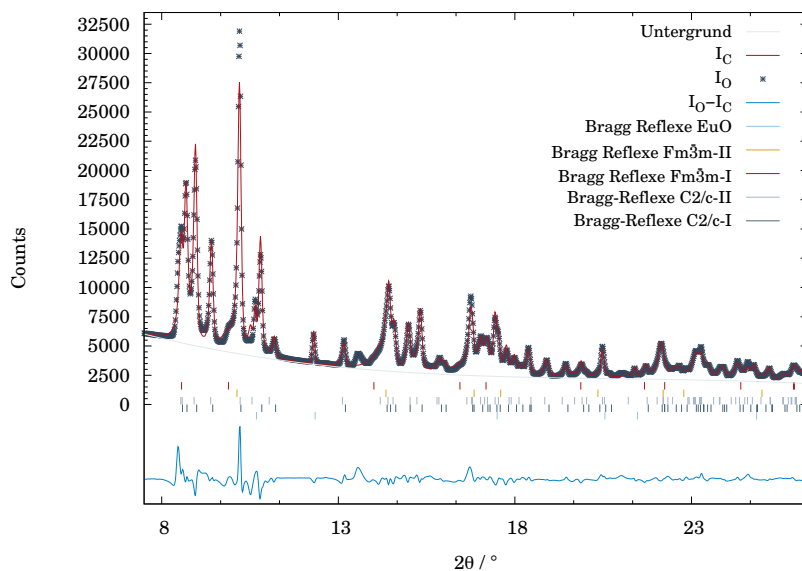
Summenformel		$\text{Eu}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$		Kristallsystem			tet./ mon.	
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	
<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -I	4	22,9(1)	6,234(2)	-	-	-	242,2(2)	
<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -II	4	14,9(1)	6,321(3)	-	-	-	252,6(4)	
<i>C2/c</i> -I	4	28,84(8)	7,026(3)	4,408(2)	7,654(4)	107,34(3)	226,3(2)	
<i>C2/c</i> -II	4	29,34(7)	7,189(2)	4,432(2)	7,746(3)	108,91(2)	233,5(2)	
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345		
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$		
Wellenlänge		0,551044 Å		Messmethode		Debye Scherrer		
Datenpunkte		1318		$R_p^*$		0,0293/0,0370		
Parameter		29		$R_{wp}^*$		0,0398/0,0493		
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,0643		
<i>Constraints</i> (Eu, Ba)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -I)		0,0202		
<i>Constraints</i> Phasen		GW, $U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -II)		0,0274		
Gew % (EuO)		4,15(1)		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> -I)		0,0341		
				$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> -II)		0,0335		

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.53:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$Fm\bar{3}m$ -I	Eu/Ba	$4a$	0	0	0	0,023(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m$ -II	Eu/Ba	$4a$	0	0	0	0,023(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$C2/c$ -I	Eu/Ba	$4e$	0	0,179(2)	1/4	0,023(1)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
$C2/c$ -II	Eu/Ba	$4e$	0	0,194(2)	1/4	0,023(1)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.50:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{DELTA}$ ,  $0,551044\text{ \AA}$ .

**Tab. 5.54:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{C}_2$ .

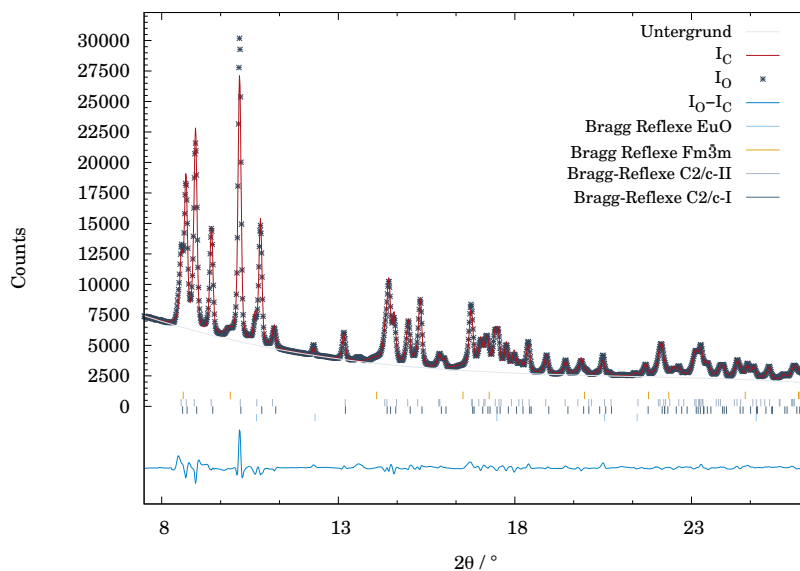
Summenformel		$\text{Eu}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{C}_2$		Kristallsystem			tetragonal
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -I	4	8,02(1)	6,235(3)	-	-	-	242,4(4)
<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -II	4	1,18(2)	6,39(1)	-	-	-	260(1)
<i>C2/c</i> -I	4	59,73(4)	6,9882(9)	4,3988(7)	7,571(1)	106,922(7)	222,66(8)
<i>C2/c</i> -II	4	17,25(9)	7,076(4)	4,392(3)	7,774(5)	108,08(4)	229,7(2)
Temperatur	25 °C		Detektor	MAR 345			
Diffraktometer	BL9 (DELTA)		Messbereich	$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$			
Wellenlänge	0,551044 Å		Messmethode	Debye Scherrer			
Datenpunkte	1318		$R_p^*$	0,0410/0,0462			
Parameter	29		$R_{wp}^*$	0,0577/0,0674			
Untergrund	Ch. (4)**		$R(F^2)$	0,0576			
Constraints (Eu, Ba)	$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -I)	0,0122			
<i>Constraints</i> Phasen	GW, $U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> -II)	0,0308			
Gew % (EuO)	3,20(1)		$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> -I)	0,0242			
			$R_{Bragg}$ ( <i>C2/c</i> -II)	0,0348			

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.55:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$Fm\bar{3}m(\text{I})$	Eu/Ba	$4a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m(\text{II})$	Eu/Ba	$4a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$C2/c(\text{I})$	Eu/Ca	$4e$	0	0,173(4)	1/4	0,021(1)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
$C2/c(\text{II})$	Eu/Ca	$4e$	0	0,1839(8)	1/4	0,021(1)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.51:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{DELTA}$ , 0,551044  $\text{\AA}$ .

**Tab. 5.56:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$ .

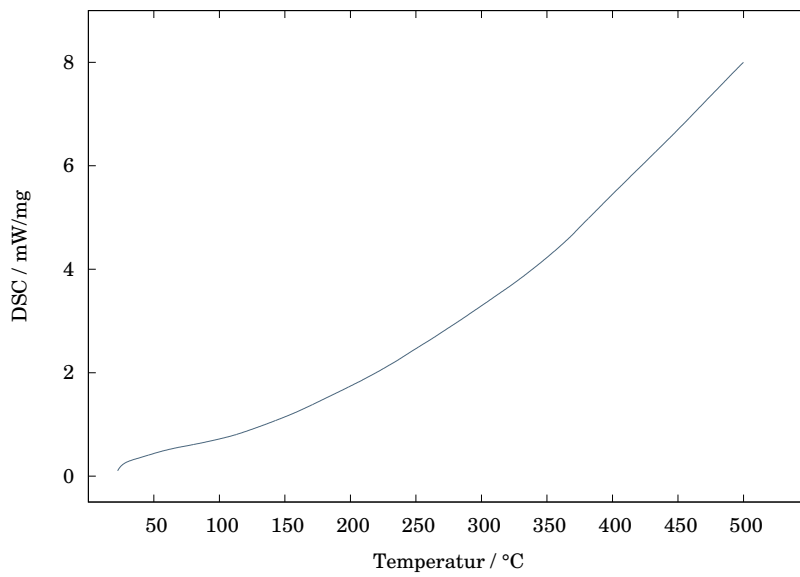
Summenformel		$\text{Eu}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$		Kristallsystem			kub./ mon.
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
$Fm\bar{3}m$	4	6,11(5)	6,354(6)	-	-	-	256,5(7)
$C2/c(I)$	4	74,41(3)	6,9920(5)	4,3995(3)	7,5725(5)	106,928(5)	222,85(4)
$C2/c(II)$	4	18,6(1)	7,055(3)	4,421(2)	7,626(3)	107,72(4)	226,5(2)
Temperatur		25 °C		Detektor		MAR 345	
Diffraktometer		BL9 (DELTA)		Messbereich		$7,2^\circ \leq 2\theta \leq 26,3^\circ$	
Wellenlänge		0,551044 Å		Messmethode		Debye Scherrer	
Datenpunkte		1318		$R_p^*$		0,0218/0,0298	
Parameter		27		$R_{wp}^*$		0,0305/0,0438	
Untergrund		Ch. (4)**		$R(F^2)$		0,0434	
<i>Constraints</i> (Eu,Ba)		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ )		0,0283	
<i>Constraints</i> Phasen		GW, $U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( $C2/c-I$ )		0,0200	
Gew % (EuO)		0,91(7)		$R_{Bragg}$ ( $C2/c-II$ )		0,0216	

\* ohne/mit Untergrund

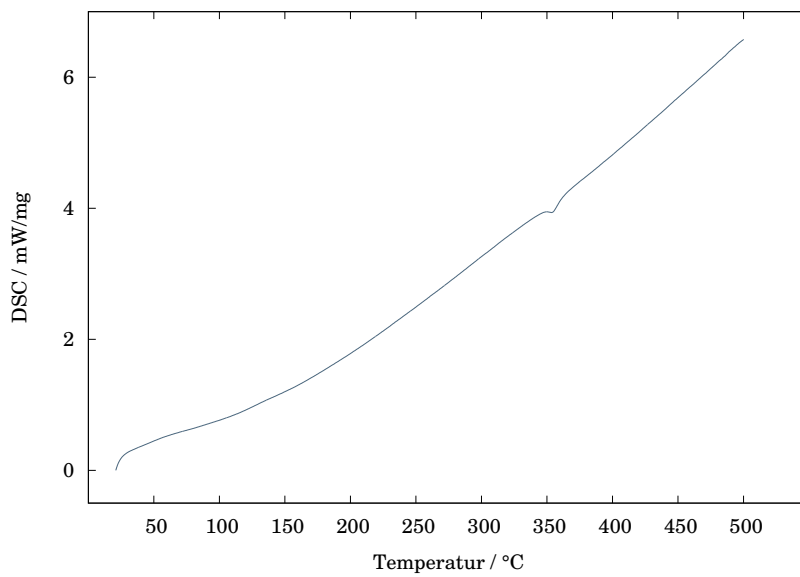
\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.57:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
$Fm\bar{3}m$	Eu/Ba	$4a$	0	0	0	0,0099(7)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$C2/c-I$	Eu/Ba	$4e$	0	0,179(2)	1/4	0,0099(7)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025
$C2/c-II$	Eu/Ba	$4e$	0	0,1848(5)	1/4	0,0099(7)
	C	$8f$	0,283	0,151	0,0541	0,025

Differenzkalorimetrische Messungen an  $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ 

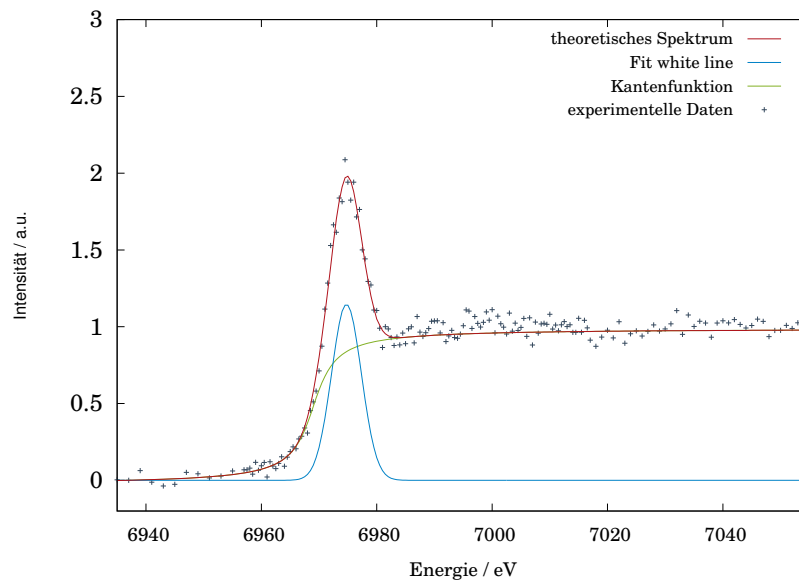
**Abb. 5.52:** Differenzkalorimetrische Messungen an  $\text{Eu}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{C}_2$ .



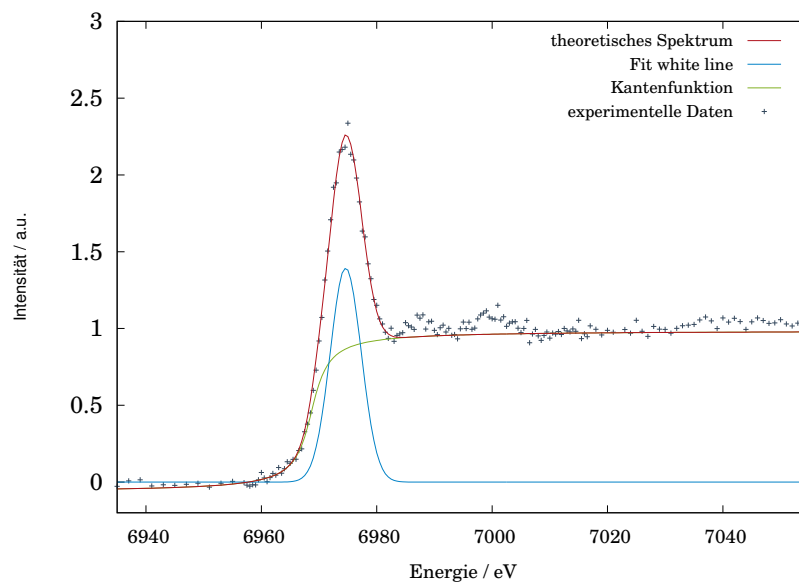
**Abb. 5.53:** Differenzkalorimetrische Messungen an  $\text{Eu}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{C}_2$ .



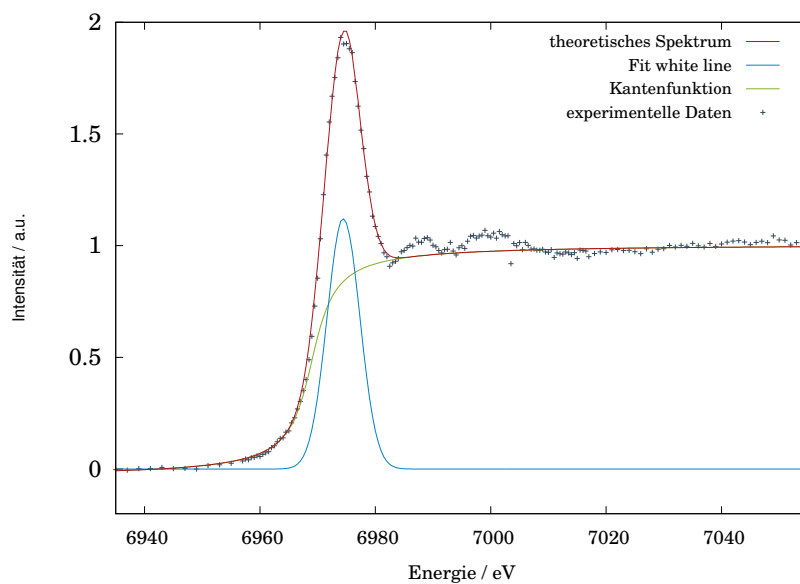
## XANES-Spektren von $\text{Eu}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$



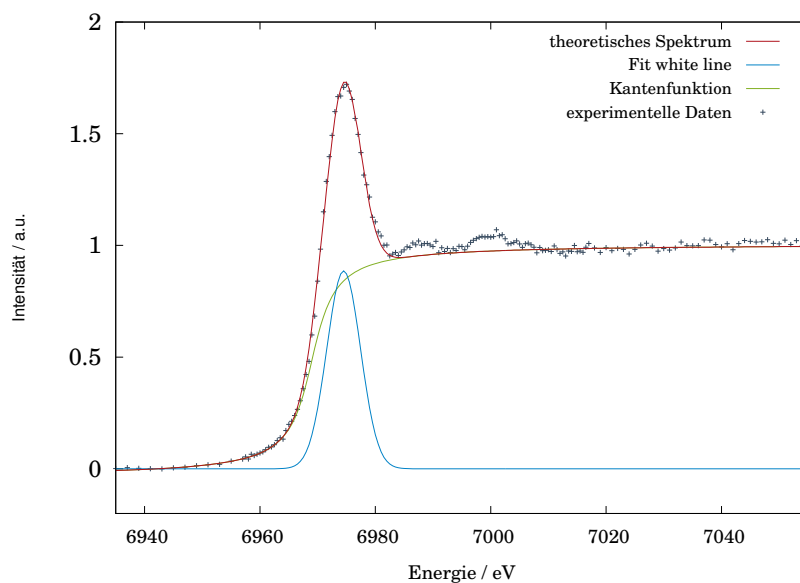
**Abb. 5.54:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.



**Abb. 5.55:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.



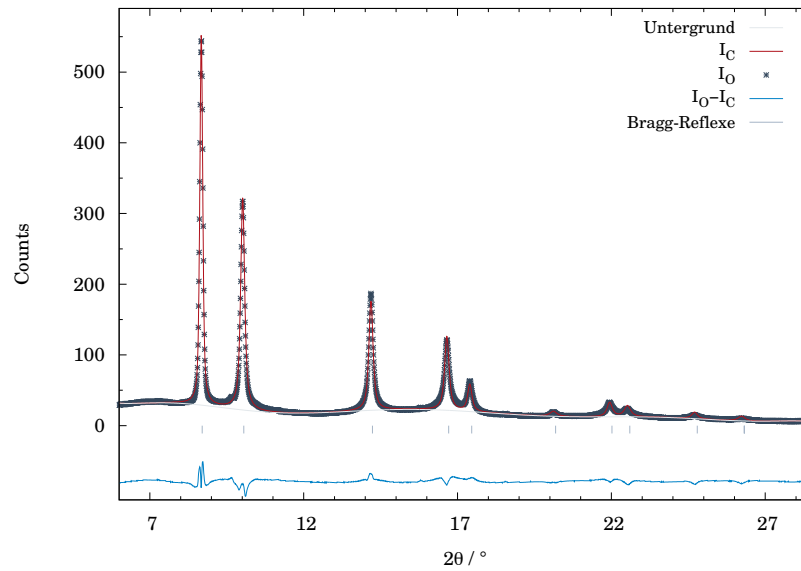
**Abb. 5.56:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.



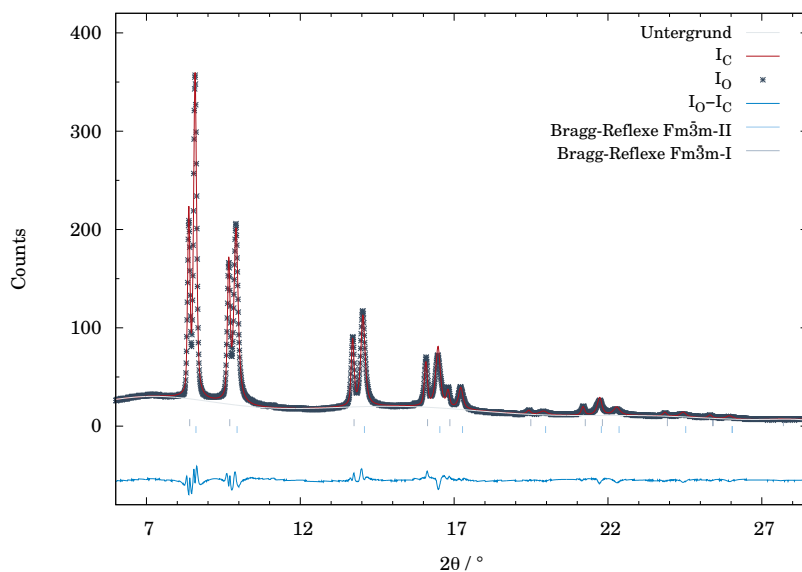
**Abb. 5.57:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Eu}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white line* erfolgte mittels Gaußfunktion.

### 5.3 $\text{Yb}_x\text{Eu}_{1-x}\text{C}_2$

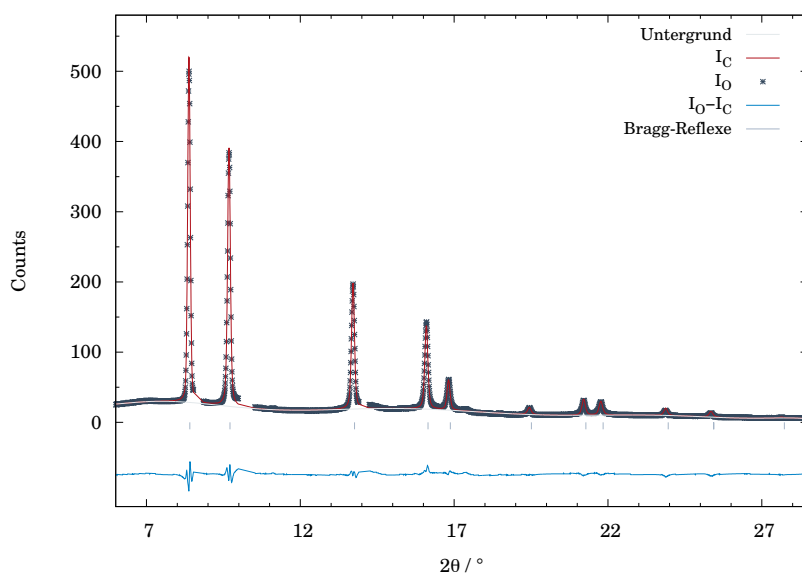
#### Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$



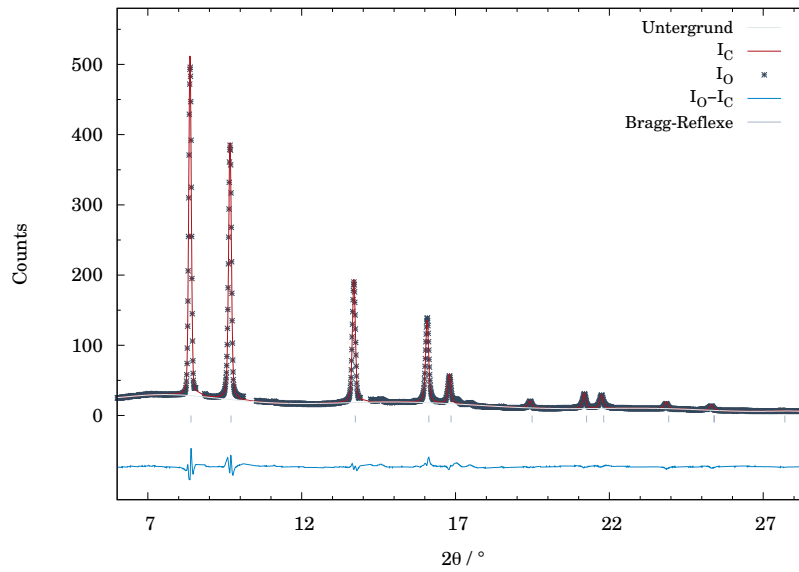
**Abb. 5.58:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 50^\circ\text{C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,50544 \text{ \AA}$ .



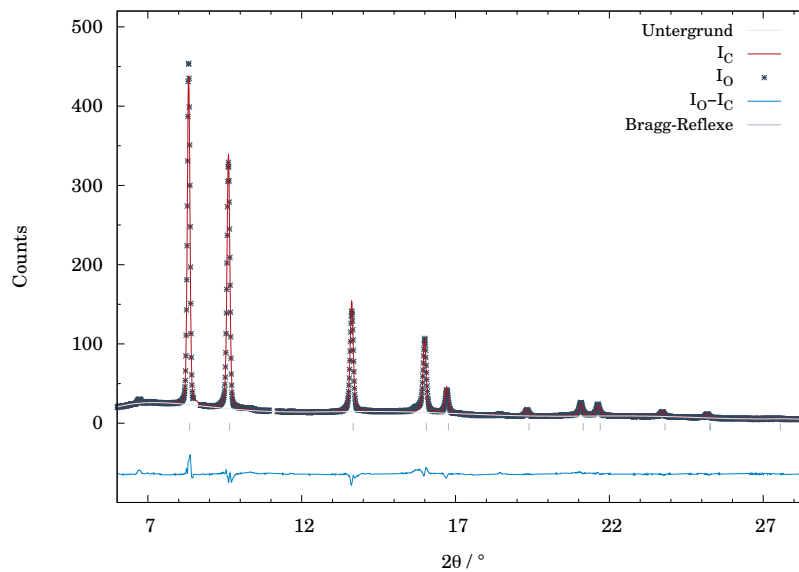
**Abb. 5.59:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 400\text{ °C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,50544\text{ Å}$ .



**Abb. 5.60:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 450\text{ °C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,50544\text{ Å}$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von nicht identifizierbaren Reflexen ausgeschlossen.



**Abb. 5.61:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 500\text{ °C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,50544\text{ Å}$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von nicht identifizierbaren Reflexen ausgeschlossen.



**Abb. 5.62:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 800\text{ °C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,50544\text{ Å}$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von nicht identifizierbaren Reflexen ausgeschlossen.

**Tab. 5.58:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$  im Temperatureich von 50-800 °C.

$T/^\circ\text{C}$	50	400	
RG	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$ -I	$Fm\bar{3}m$ -II
a/Å	5,7674(5)	5,8284(4)	5,9706(4)
V/Å <sup>3</sup>	191,81(5)	197,99(4)	212,94(4)
Gew.-%	100	71,06(1)	29,94(2)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0414	0,0183	0,0689
$R_p^*$	0,0633/0,0605	0,0436/0,0464	
$R_{wp}^*$	0,0770/0,0679	0,0557/0,0560	
$R(F^2)$	0,0704	0,0421	
Datenpunkte	2396	2393	
Parameter	19	23	
Bereich	$6,0^\circ \leq 2\theta \leq 28,5^\circ$		$6,0^\circ \leq 2\theta \leq 28,5^\circ$
$T/^\circ\text{C}$	450	500	800
a/Å	5,9634(3)	5,9700(3)	5,9986(3)
V/Å <sup>3</sup>	212,08(3)	212,77(3)	215,85(3)
RG	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
Gew.-%	100	100	100
$R_{\text{Bragg}}$	0,1038	0,0999	0,0727
$R_p^*$	0,0471/0,429	0,0471/0,0462	0,0459/0,0486
$R_{wp}^*$	0,0619/0,0479	0,0632/0,0537	0,0632/0,0584
$R(F^2)$	0,1339	0,1072	1006
Datenpunkte	2268	2284	2344
Parameter	19	19	18
Bereich	$6,0^\circ \leq 2\theta \leq 28,5^\circ$	$6,0^\circ \leq 2\theta \leq 28,5^\circ$	$6,0^\circ \leq 2\theta \leq 28,5^\circ$

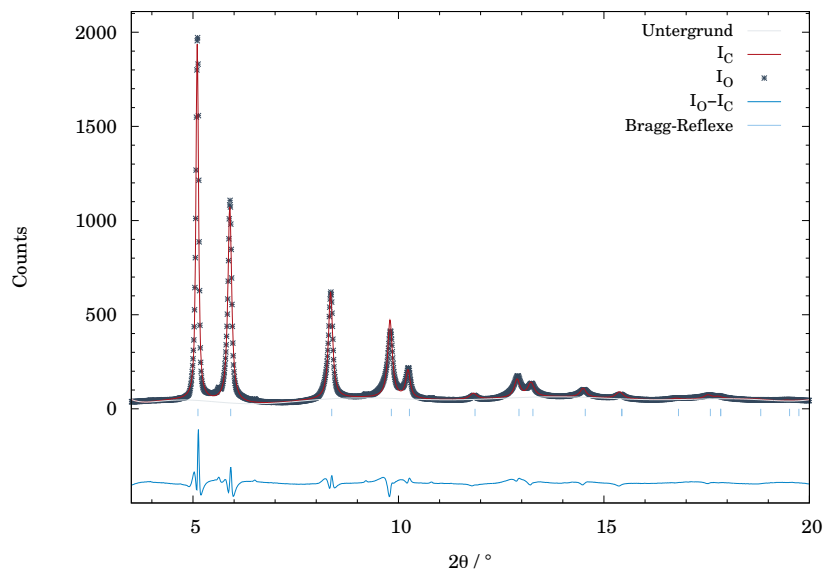
\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.59:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

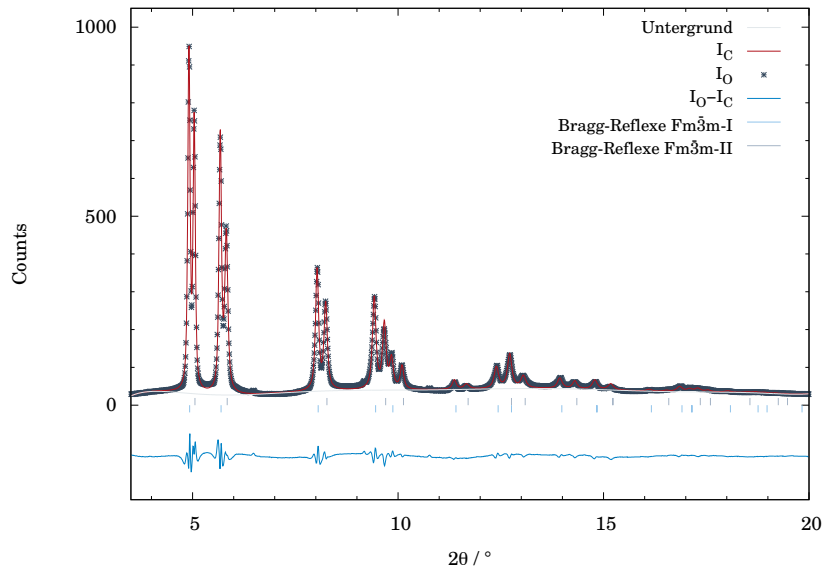
$T/^\circ\text{C}$	$RG$	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
50	$Fm\bar{3}m$	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0735(7)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
450	$Fm\bar{3}m\text{-I}$	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0864(6)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$Fm\bar{3}m\text{-II}$	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0864(6)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
500	$Fm\bar{3}m$	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0902(6)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
800	$Fm\bar{3}m$	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,1022(7)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025

## Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen

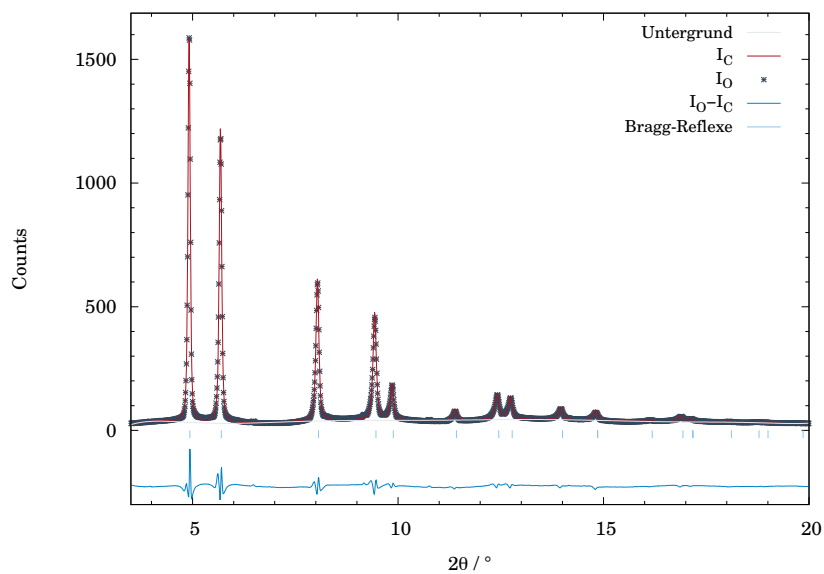
## Beugungsexperimente an $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$



**Abb. 5.63:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 50^\circ\text{C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,29551 \text{\AA}$ .

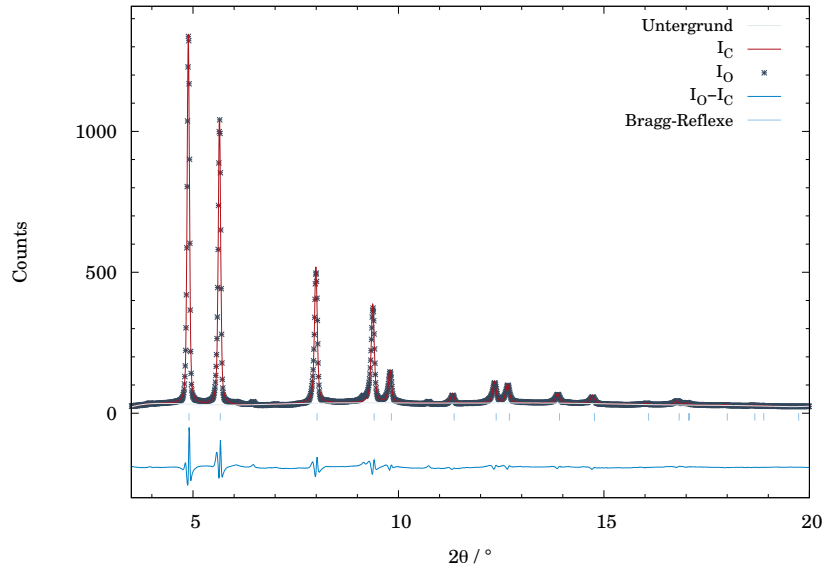


**Abb. 5.64:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 450\text{ °C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,29551\text{ Å}$ .



**Abb. 5.65:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 500\text{ °C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,29551\text{ Å}$ .





**Abb. 5.66:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 800^\circ\text{C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,29551 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.60:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$  im Temperatureich von  $50^\circ\text{C}$  und  $800^\circ\text{C}$ .

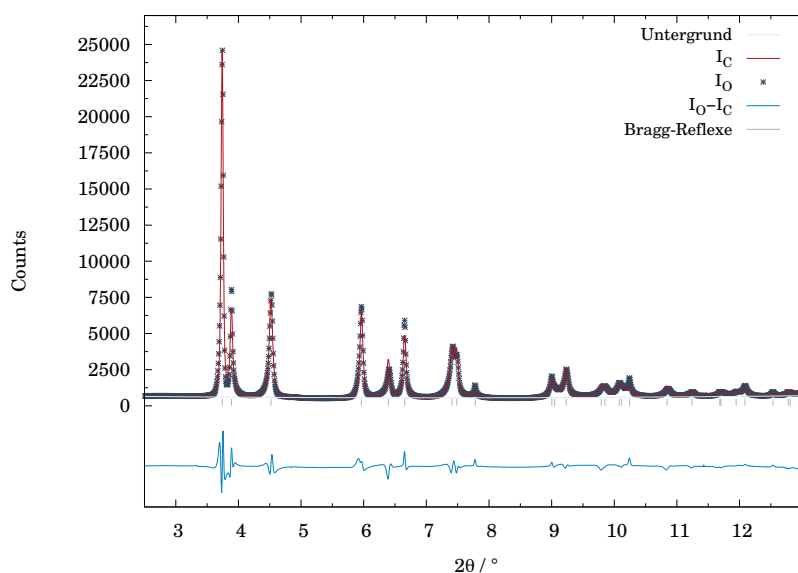
$T/^\circ\text{C}$	50	450	
RG	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$ -I	$Fm\bar{3}m$ -II
a/Å	5,7128(9)	5,7918(6)	5,9456(6)
V/Å <sup>3</sup>	186,44(9)	194,29(6)	209,86(6)
Gew.-%	100	43,30(2)	56,70(2)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0446	0,0843	0,0673
$R_p^*$	0,0799/0,0863	0,0542/0,0506	
$R_{wp}^*$	0,1039/0,1098	0,0691/0,0615	
$R(F^2)$	0,1119	0,0964	
Datenpunkte	1755	1755	
Parameter	21	21	
Bereich	$3,5^\circ \leq 2\theta \leq 20,0^\circ$		
$T/^\circ\text{C}$	500	800	
a/Å	5,9341(5)	5,9691(5)	
V/Å <sup>3</sup>	208,96(5)	212,68(6)	
RG	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	
Gew.-%	100	100	
$R_{\text{Bragg}}$	0,0867	0,0952	
$R_p^*$	0,0660/0,646	0,0653/0,0744	
$R_{wp}^*$	0,0827/0,0780	0,0863/0,0921	
$R(F^2)$	0,1121	0,1128	
Datenpunkte	1755	1755	
Parameter	17	17	
Bereich	$3,5^\circ \leq 2\theta \leq 20,0^\circ$		

\* ohne/mit Untergrund

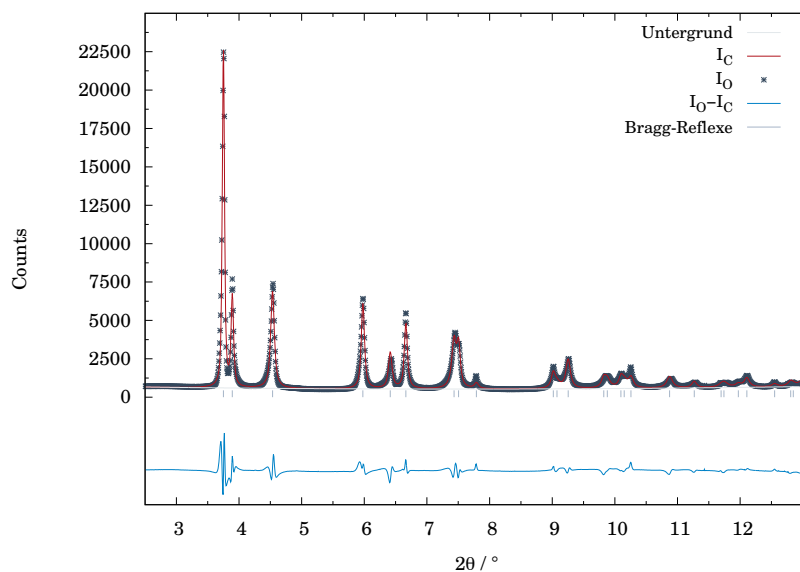
**Tab. 5.61:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,6}\text{Eu}_{0,4}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$T/^\circ\text{C}$	$RG$	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
50	$Fm\bar{3}m$	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0510(9)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
450	$Fm\bar{3}m$ -I	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0513(7)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$Fm\bar{3}m$ -II	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0513(7)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
500	$Fm\bar{3}m$	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0563(7)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
800	$Fm\bar{3}m$	Yb/Eu	$4a$	0	0	0	0,0688(8)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025

## Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an $\text{Yb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{C}_2$



**Abb. 5.67:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,29551 \text{\AA}$ .



**Abb. 5.68:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = -130\text{ °C}$ , 0,5 mm Kapillare, ESRF,  $\lambda = 0,29551\text{ Å}$ .

**Tab. 5.62:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen von  $\text{Yb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{C}_2$  bei den Temperaturen  $25\text{ °C}$  und  $-130\text{ °C}$ .

$T/\text{°C}$	25	-130
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$
$a/\text{Å}$	3,7149(5)	3,7034(2)
$c/\text{Å}$	6,1055(8)	6,1007(5)
$V/\text{Å}^3$	84,26(3)	83,673(9)
Gew.-%	100	100
$R_{\text{Bragg}}$	0,0532	0,0488
$R_p^*$	0,0839/0,0942	0,0838/0,0947
$R_{wp}^*$	0,01085/0,1235	0,01097/0,1262
$R(F^2)$	0,1217	0,1134
Datenpunkte	1597	1597
Parameter	13	13
Bereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,2^\circ$	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,2^\circ$

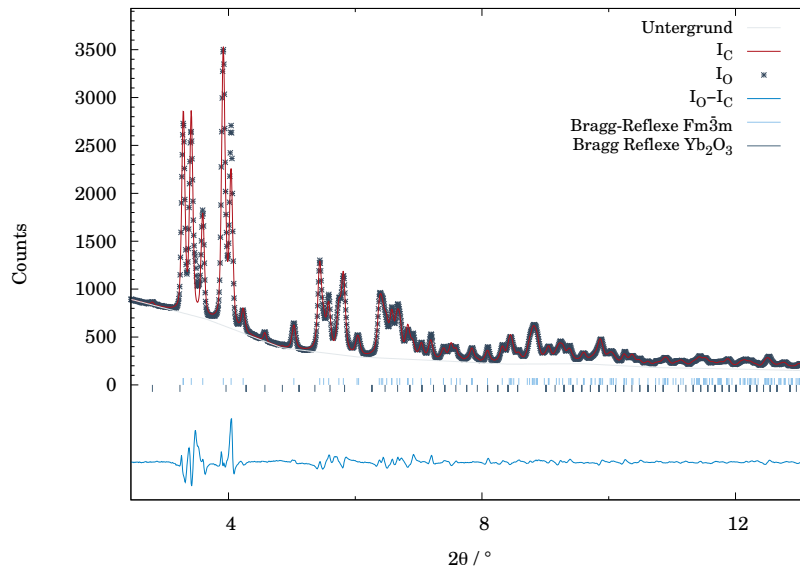
\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.63:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

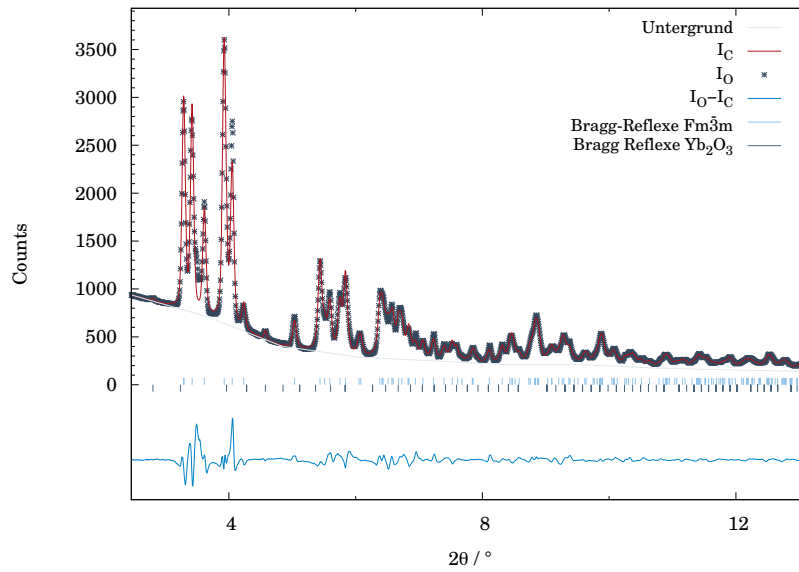
$T/^\circ\text{C}$	$RG$	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{Å}^2$
25	$I4/mmm$	Yb/Eu	$2a$	0	0	0	0,0146(8)
		C	$4e$	0	0	0,3940	0,025
-130	$I4/mmm$	Yb/Eu	$2a$	0	0	0	0,0107(8)
		C	$4e$	0	0	0,3940	0,025

## 5.4 $\text{Yb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{C}_2$

### Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$



**Abb. 5.69:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790 \text{ \AA}$ .



**Abb. 5.70:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = -130^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.64:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen von  $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$  bei 25 °C und -130 °C.

$T/^\circ\text{C}$	25	-130
RG, Z	$C2/c$ , 4	$C2/c$ , 4
a/Å	6,9825(6)	6,9438(7)
b/Å	4,3322(4)	4,3248(5)
c/Å	7,6296(7)	7,6385(8)
$\beta/^\circ$	108,250(7)	108,222(7)
$V/\text{Å}^3$	219,19(2)	217,88(3)
Gew.-%	98,11(1)	98,35(1)
Gew.-% ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )	1,89(2)	1,65(2)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0173	0,0170
$R_p^*$	0,0363/0,0438	0,0411/0,0472
$R_{wp}^*$	0,0533/0,0631	0,0594/0,0647
$R(F^2)$	0,0364	0,0341
Datenpunkte	1599	1599
Parameter	22	22
Bereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,2^\circ$	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,2^\circ$

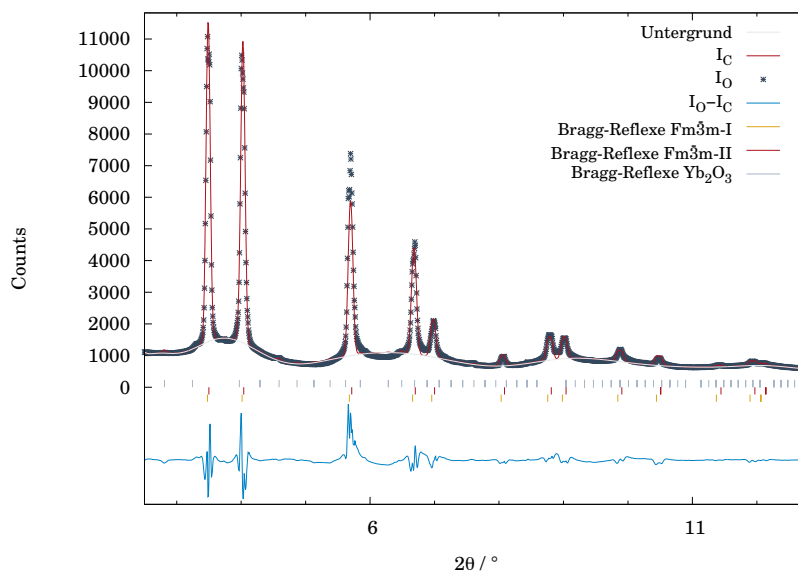
\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.65:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

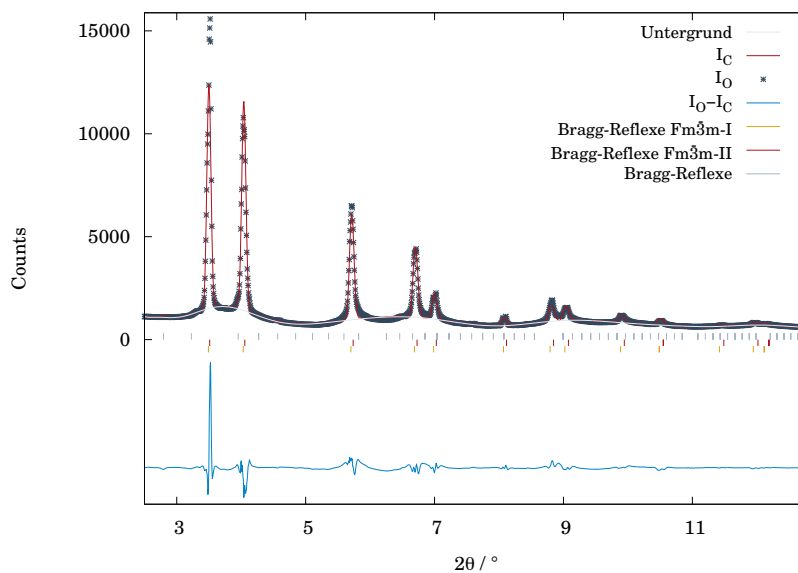
$T/^\circ\text{C}$	RG	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$
25	$C2/c$	Yb/Sr	$4e$	0	0,1859(4)	1/4	0,0159(8)
		C	$8f$	0,278	0,165	0,0610	0,025
-130	$C2/c$	Yb/Sr	$4e$	0	0,1825(5)	1/4	0,0094(9)
		C	$8f$	0,278	0,165	0,0610	0,025



## Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$



**Abb. 5.71:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790 \text{ \AA}$ .



**Abb. 5.72:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = -123^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.66:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$  bei 25 °C und -123 °C.

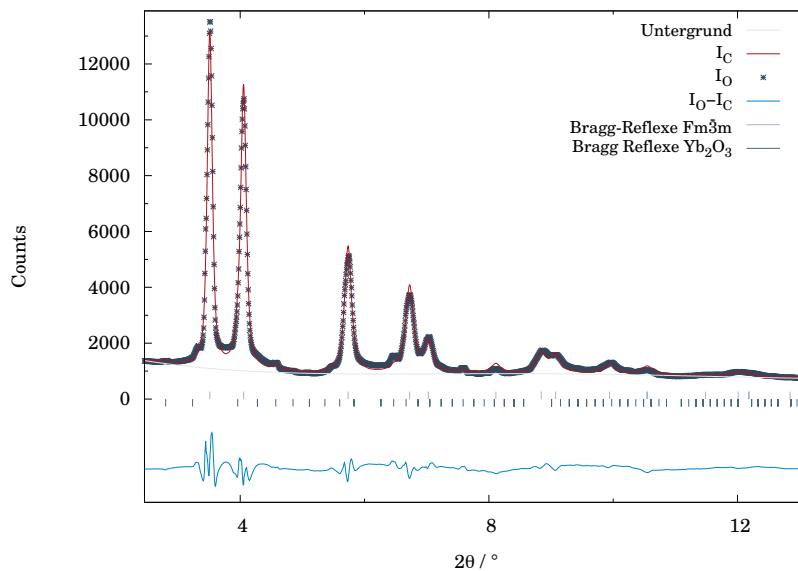
$T/^\circ\text{C}$	25		-123	
RG, Z	$Fm\bar{3}m$ , 4	$Fm\bar{3}m$ , 4	$Fm\bar{3}m$ , 4	$Fm\bar{3}m$ , 4
a/Å	5,898(1)	5,935(1)	5,987(5)	5,910(1)
V/Å <sup>3</sup>	205,2(1)	209,1(1)	202,8(2)	206,4(1)
Gew.-%	49,69(1)	48,12(1)	40,19(2)	57,97(1)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0724	0,0566	0,0795	0,0481
$R_p^*$	0,0616/0,0965		0,0588/0,0957	
$R_{wp}^*$	0,0846/0,1212		0,0878/0,0957	
$R(F^2)$	0,2401		0,2289	
Gew.-% ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )	2,19(4)		1,84(3)	
Datenpunkte	1559		1559	
Parameter	27		27	
Bereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 12,9^\circ$		$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 12,9^\circ$	

\* ohne/mit Untergrund

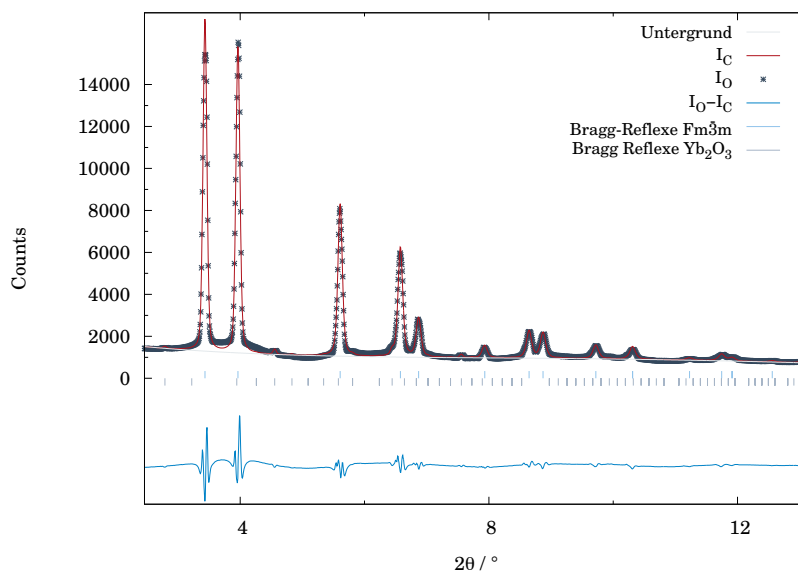
**Tab. 5.67:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$T/^\circ\text{C}$	RG	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$
25	$Fm\bar{3}m$ -I	Yb/Sr	$2a$	0	0	0	0,073(1)
		C	$4e$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$Fm\bar{3}m$ -II	Yb/Sr	$2a$	0	0	0	0,073(1)
		C	$4e$	0,441	0,441	0,441	0,025
-123	$Fm\bar{3}m$ -I	Yb/Sr	$2a$	0	0	0	0,066(1)
		C	$4e$	0,441	0,441	0,441	0,025
	$Fm\bar{3}m$ -II	Yb/Sr	$2a$	0	0	0	0,066(1)
		C	$4e$	0,441	0,441	0,441	0,025

## Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$



**Abb. 5.73:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 48^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790 \text{ \AA}$ .



**Abb. 5.74:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 530^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY,  $\lambda = 0,20790 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.68:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerungen von  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$  bei den Temperaturen 48 °C und 530 °C.

$T$ °C	48	530
RG, Z	$Fm\bar{3}m$ , 4	$Fm\bar{3}m$ , 4
a/Å	5,8776(4)	6,0108(2)
V/Å <sup>3</sup>	203,054(4)	217,17(3)
Gew.-%	95,32(4)	97,79(2)
Gew.-% (Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4,68(4)	2,21(2)
$R_{\text{Bragg}}$	0,0790	0,0822
$R_p^*$	0,0570/0,0569	0,0591/0,0668
$R_{wp}^*$	0,0706/0,0687	0,0738/0,0825
$R(F^2)$	0,1294	0,1400
Datenpunkte	1595	1595
Parameter	15	12
Bereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,1^\circ$	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,1^\circ$

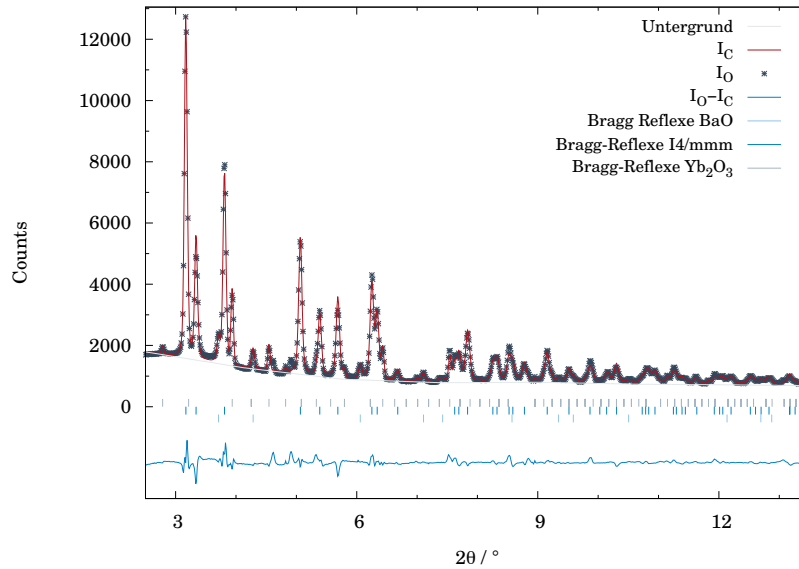
\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.69:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

$T$ /°C	RG	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{\text{iso}}/\text{Å}^2$
48	$Fm\bar{3}m$	Yb/Sr	$4e$	0	0	0	0,056(1)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
530	$Fm\bar{3}m$	Yb/Sr	$4e$	0	0	0	0,0588(9)
		C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025

## 5.5 $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$

### Rietveldverfeinerung an $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$ bei Raumtemperatur



**Abb. 5.75:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0.1}\text{Ba}_{0.9}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784 Å.

**Tab. 5.70:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$ .

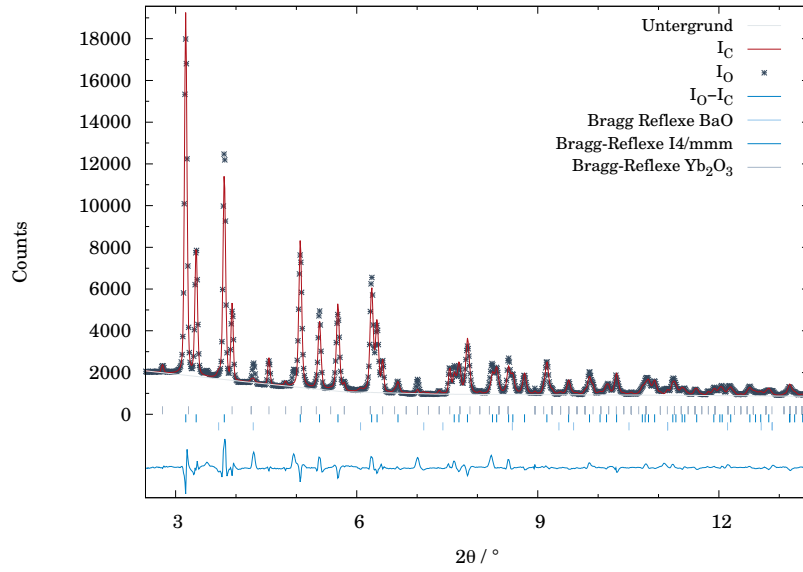
Summenformel	$\text{Yb}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$		Kristallsystem	tetragonal	
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	86,41(8)	4,3997(2)	7,0986(6)	137,41(1)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,9^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	925		$R_p^*$	0,0343/0,0391	
Parameter	21		$R_{wp}^*$	0,0475/0,0537	
Untergrund	L.I.P. (8)**		$R(F^2)$	0,0564	
<i>Constraints</i> (Yb, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$	0,0249	
Gew % (Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	8,77(2)				
Gew % (BaO)	4,82(2)				

\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.71:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,1}\text{Ba}_{0,9}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>I4/mmm</i>	Yb/Ba	<i>2a</i>	0	0	0	0,0122(7)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,4168	0,025



**Abb. 5.76:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784 Å.

**Tab. 5.72:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$ .

Summenformel	$\text{Yb}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$		Kristallsystem	tetragonal	
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.</i> -%	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	89,56(8)	4,4031(2)	7,0953(6)	137,56(1)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,9^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	952		$R_p^*$	0,0444/0,0550	
Parameter	21		$R_{wp}^*$	0,0640/0,0742	
Untergrund	L.I.P. (8)**		$R(F^2)$	0,0809	
<i>Constraints</i> (Yb, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$	0,0346	
Gew - % (Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	9,13(3)				
Gew - % (BaO)	1,31(4)				

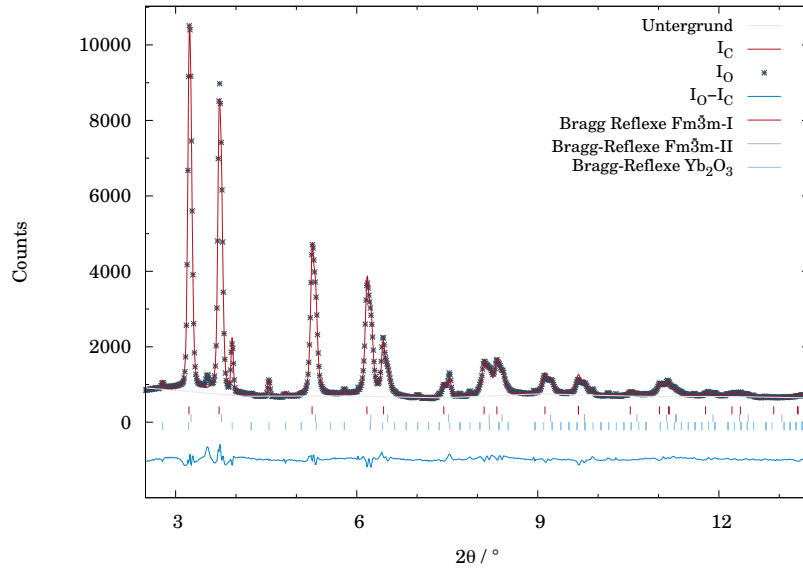
\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.73:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>I4/mmm</i>	Yb/Ba	<i>2a</i>	0	0	0	0,0128(8)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,4168	0,025





**Abb. 5.77:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784 Å.

**Tab. 5.74:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{C}_2$ .

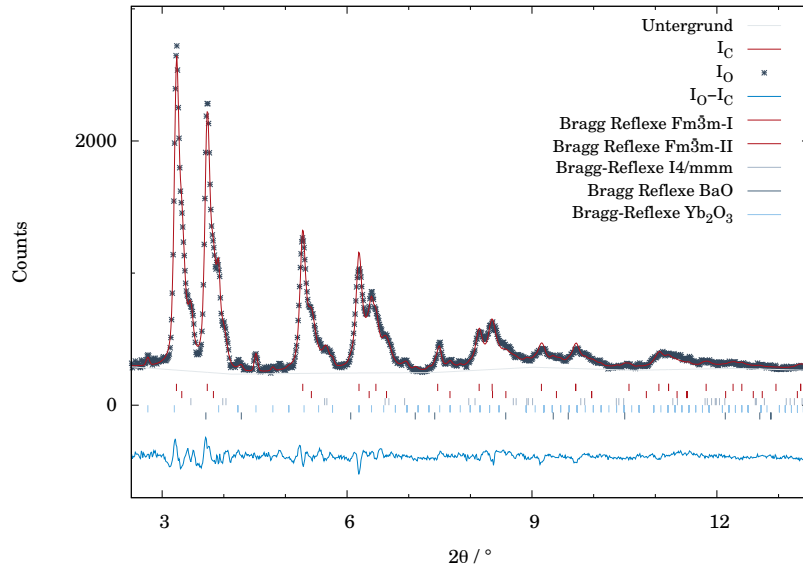
Summenformel		$\text{Yb}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{C}_2$	Kristallsystem	kubisch
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>Fm</i> $\bar{3}m$ -I	4	45,83(8)	6,307(1)	250,9(1)
<i>Fm</i> $\bar{3}m$ -II	4	49,01(7)	6,3724(6)	258,76(7)
Temperatur		25 °C	Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,9^\circ$
Diffraktometer		BL P02.1 DESY	Detektor XRD1621	Perkin Elmer
Wellenlänge		0,206784 Å	Messmethode	Debye Scherrer
Datenpunkte		952	$R_p^*$	0,0318/0,0304
Parameter		22	$R_{wp}^*$	0,0472/0,0368
Untergrund		L.I.P. (8)**	$R(F^2)$	0,1046
<i>Constraints</i> (Yb, Ba)		$U_{iso}$	$R_{Bragg}$ ( <i>Fm</i> $\bar{3}m$ -I)	0,0512
<i>Constraints</i> Phasen		GW	$R_{Bragg}$ ( <i>Fm</i> $\bar{3}m$ -II)	0,0329
Gew - % ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )		5,16(2)		

\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.75:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>Fm</i> $\bar{3}m$ -I	Yb/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,0388(6)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>Fm</i> $\bar{3}m$ -II	Yb/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,0388(6)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025



**Abb. 5.78:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten (grau), berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784 Å.

**Tab. 5.76:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_2$ .

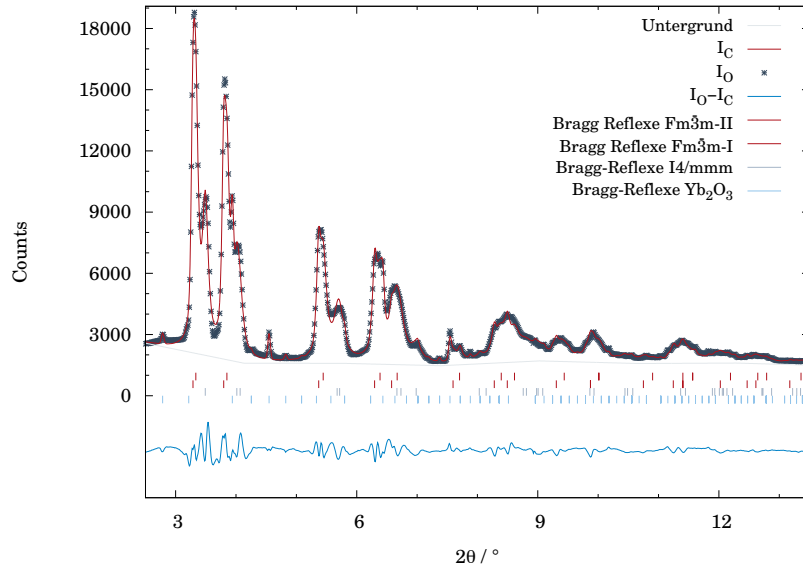
Summenformel	$\text{Yb}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_2$		Kristallsystem	kub./tet.	
$RG$	$Z$	Gew.-%	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$I4/mmm$	2	9,28(7)	4,206(4)	5,84(1)	103,9(2)
$Fm\bar{3}m$ -I	4	37(1)	6,3483(8)	-	255,8(1)
$Fm\bar{3}m$ -II	4	48,5(8)	6,184(3)	-	236,5(3)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,9^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	952		$R_p^*$	0,0419/0,0417	
Parameter	24		$R_{wp}^*$	0,0530/0,0495	
Untergrund	L.I.P. (8)**		$R(F^2)$	0,0663	
Constraints (Yb, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ )	0,0407	
Constraints Phasen	GW		$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -I)	0,0358	
Gew - % $\text{Yb}_2\text{O}_3$	4,47(2)		$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -II)	0,0387	
Gew - % EuO	0,58(1)				

\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.77:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	Atom	Wyck.	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{Å}^2$
$I4/mmm$	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,032(1)
	C	$4e$	0	0	0,4168	0,025
$Fm\bar{3}m$ -I	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,032(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m$ -II	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,032(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025



**Abb. 5.79:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ °C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784 Å.

**Tab. 5.78:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ .

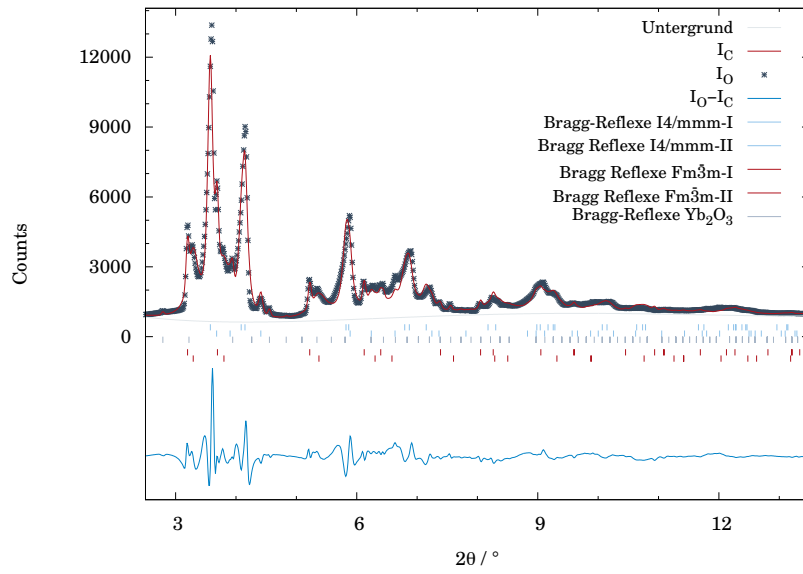
Summenformel	$\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$		Kristallsystem	tet./kub.	
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	2	32,45(5)	4,176(2)	5,825(6)	101,60(7)
<i>Fm<math>\bar{3}m</math>-I</i>	4	18,89(1)	6,244(1)	-	243,4(2)
<i>Fm<math>\bar{3}m</math>-II</i>	4	44,53(1)	6,157(3)	-	233,4(3)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,9^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	952		$R_p^*$	0,0392/0,0415	
Parameter	24		$R_{wp}^*$	0,0519/0,0540	
Untergrund	L.I.P. (8)**		$R(F^2)$	0,0373	
<i>Constraints</i> (Yb, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( <i>I4/mmm</i> )	0,0180	
<i>Constraints</i> Phasen	GW		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}m</math>-I</i> )	0,0235	
Gew - % $\text{Yb}_2\text{O}_3$	4,1(2)		$R_{Bragg}$ ( <i>Fm<math>\bar{3}m</math>-II</i> )	0,0166	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.79:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>I4/mmm</i>	Yb/Ba	<i>2a</i>	0	0	0	0,0242(9)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,4168	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}m</math>-I</i>	Yb/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,0242(9)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025
<i>Fm<math>\bar{3}m</math>-II</i>	Yb/Ba	<i>4a</i>	0	0	0	0,0242(9)
	C	<i>32f</i>	0,441	0,441	0,441	0,025



**Abb. 5.80:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784 Å.

**Tab. 5.80:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{C}_2$ .

Summenformel	$\text{Yb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{C}_2$		Kristallsystem	kub./tet.	
$RG$	$Z$	Gew.-%	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$I4/mmm$ -I	2	55,68(5)	4,040(1)	5,802(2)	94,70(5)
$I4/mmm$ -II	2	5,69(6)	3,799(3)	6,07(1)	87,7(2)
$Fm\bar{3}m$ -I	4	32,6(1)	6,419(2)	-	264,5(3)
$Fm\bar{3}m$ -II	4	4,57(6)	6,237(7)	-	242,7(9)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,9^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	930		$R_p^*$	0,0793/0,0937	
Parameter	24		$R_{wp}^*$	0,1084/0,1293	
Untergrund	L.I.P. (5)**		$R(F^2)$	0,0708	
Constraints (Yb, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -I)	0,0419	
Constraints Phasen	GW		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -II)	0,0656	
Gew.-% ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )	1,68(2)		$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -I)	0,0552	
			$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -II)	0,0365	

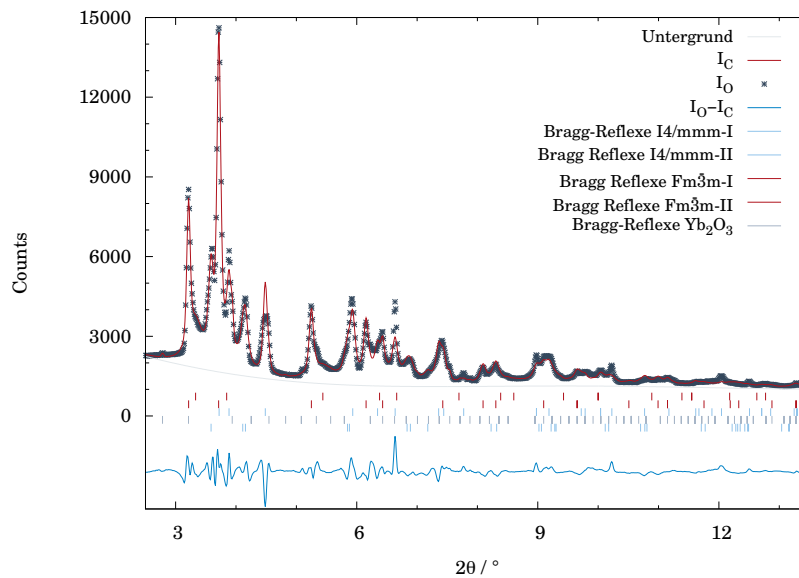
\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)



**Tab. 5.81:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,6}\text{Ba}_{0,4}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$I4/mmm$ -I	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,038(2)
	C	$4e$	0	0	0,4168	0,025
$I4/mmm$ -II	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,038(2)
	C	$4e$	0	0	0,3940	0,025
$Fm\bar{3}m$ -I	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,038(2)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m$ -II	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,038(2)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025



**Abb. 5.81:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784  $\text{\AA}$ .

**Tab. 5.82:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$ .

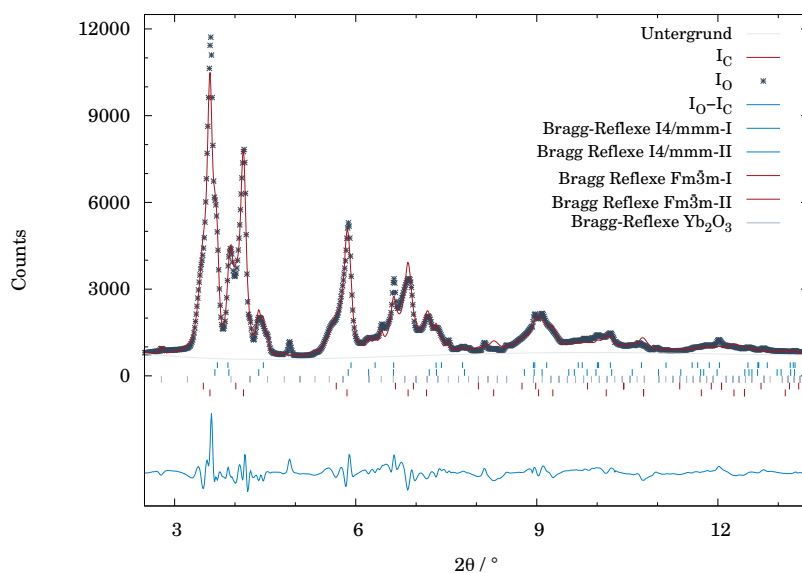
Summenformel	$\text{Yb}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$		Kristallsystem	kub./tet.	
$RG$	$Z$	Gew.-%	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$I4/mmm$ -I	2	19,43(6)	4,0328(3)	5,765(9)	93,74(9)
$I4/mmm$ -II	2	30,52(5)	3,7365(7)	6,102(2)	85,19(4)
$Fm\bar{3}m$ -I	4	21,15(8)	6,386(1)	-	260,5(1)
$Fm\bar{3}m$ -II	4	27,2(2)	6,16(1)	-	234(2)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,7^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	930		$R_p^*$	0,0449/0,0532	
Parameter	27		$R_{wp}^*$	0,0647/0,786	
Untergrund	L.I.P. (8)**		$R(F^2)$	0,0523	
Constraints (Yb, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -I)	0,0264	
Constraints Phasen	GW		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -II)	0,0420	
Gew - % ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )	1,76(2)		$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -I)	0,0273	
			$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -II)	0,0130	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.83:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$I4/mmm(\text{I})$	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,034(2)
	C	$4e$	0	0	0,4168	0,025
$I4/mmm(\text{II})$	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,034(2)
	C	$4e$	0	0	0,3940	0,025
$Fm\bar{3}m(\text{I})$	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,034(2)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m(\text{II})$	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,034(2)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025



**Abb. 5.82:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784  $\text{\AA}$ .

Tab. 5.84: Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,8}\text{Ba}_{0,8}\text{C}_2$ .

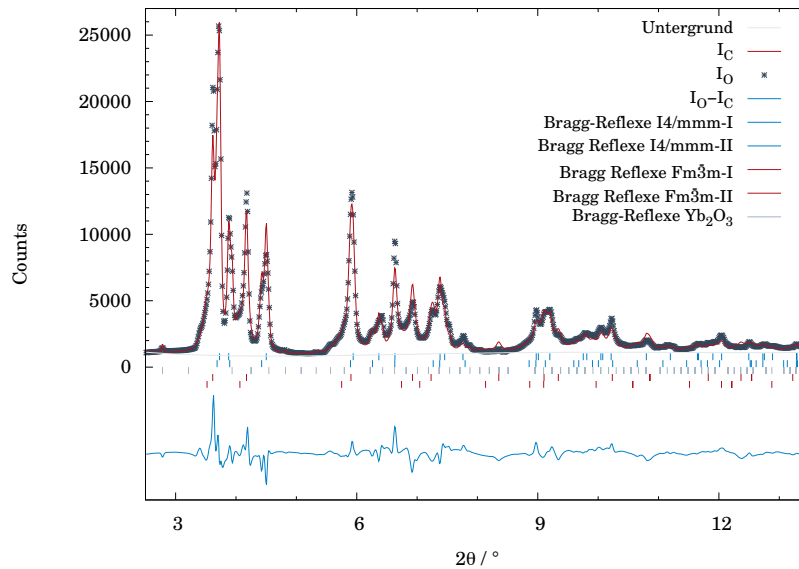
Summenformel	$\text{Yb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{C}_2$		Kristallsystem	kub./tet.	
$RG$	$Z$	Gew.-%	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$I4/mmm$ -I	2	6,0(1)	3,815(3)	6,079(9)	88,5(6)
$I4/mmm$ -II	2	11,0(1)	3,750(3)	6,105(8)	85,9(1)
$Fm\bar{3}m$ -I	4	44,2(1)	5,905(6)	-	205,9(7)
$Fm\bar{3}m$ -II	4	34,9(1)	5,725(1)	-	187,6(1)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,7^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	930		$R_p^*$	0,0685/0,0705	
Parameter	25		$R_{wp}^*$	0,0873/0,882	
Untergrund	L.I.P. (5)**		$R(F^2)$	0,0809	
Constraints (Yb, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -I)	0,0721	
Constraints Phasen	GW		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -II)	0,0556	
Gew - % ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )	3,88(4)		$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -I)	0,0512	
			$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -II)	0,0310	

\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.85:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,8}\text{Ba}_{0,2}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$I4/mmm$ -I	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,031(1)
	C	$4e$	0	0	0,3940	0,025
$I4/mmm$ -II	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,031(1)
	C	$4e$	0	0	0,3940	0,025
$Fm\bar{3}m$ -I	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,031(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m$ -II	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,031(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025



**Abb. 5.83:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, DESY, 0,206784  $\text{\AA}$ .

**Tab. 5.86:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$ .

Summenformel	$\text{Yb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$		Kristallsystem	kub./tet.	
$RG$	$Z$	Gew.-%	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$I4/mmm$ -I	2	23,3(1)	3,787(2)	6,084(5)	87,25(9)
$I4/mmm$ -II	2	30,00(9)	3,7535(8)	6,11282)	84,74(4)
$Fm\bar{3}m$ -I	4	17,4(1)	5,83(1)	-	198(1)
$Fm\bar{3}m$ -II	4	25,3(9)	5,6787(9)	-	183,1(1)
Temperatur	25 °C		Messbereich	$2,5^\circ \leq 2\theta \leq 13,7^\circ$	
Diffraktometer	BL P02.1 DESY		Detektor	Perkin Elmer XRD1621	
Wellenlänge	0,206784 Å		Messmethode	Debye Scherrer	
Datenpunkte	914		$R_p^*$	0,0854/0,0868	
Parameter	24		$R_{wp}^*$	0,1086/0,1093	
Untergrund	L.I.P. (5)**		$R(F^2)$	0,1075	
Constraints (Yb, Ba)	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -I)	0,0567	
Constraints Phasen	GW		$R_{Bragg}$ ( $I4/mmm$ -II)	0,0540	
Gew - % ( $\text{Yb}_2\text{O}_3$ )	4,05(3)		$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -I)	0,0787	
			$R_{Bragg}$ ( $Fm\bar{3}m$ -II)	0,0249	

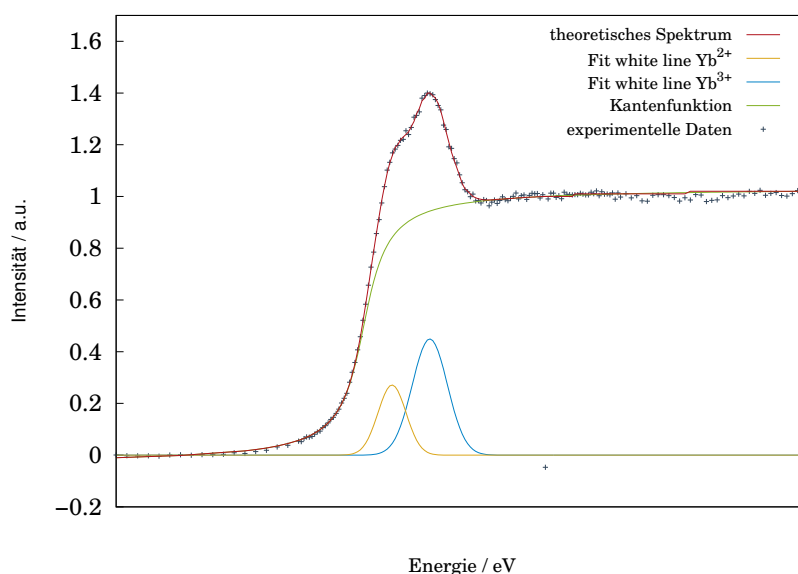
\* ohne/mit Untergrund

\*\*L.I.P. = Linear Interpolation Function (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.87:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Yb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$ . Die isotropen Auslenkungsparameter wurden mittels *constraints* aneinander gekoppelt und die Kohlenstofflagen nicht verfeinert.

$RG$	$Atom$	$Wyck.$	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{iso}/\text{\AA}^2$
$I4/mmm$ -I	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$4e$	0	0	0,3940	0,025
$I4/mmm$ -II	Yb/Ba	$2a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$4e$	0	0	0,3940	0,025
$Fm\bar{3}m$ -I	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025
$Fm\bar{3}m$ -II	Yb/Ba	$4a$	0	0	0	0,021(1)
	C	$32f$	0,441	0,441	0,441	0,025

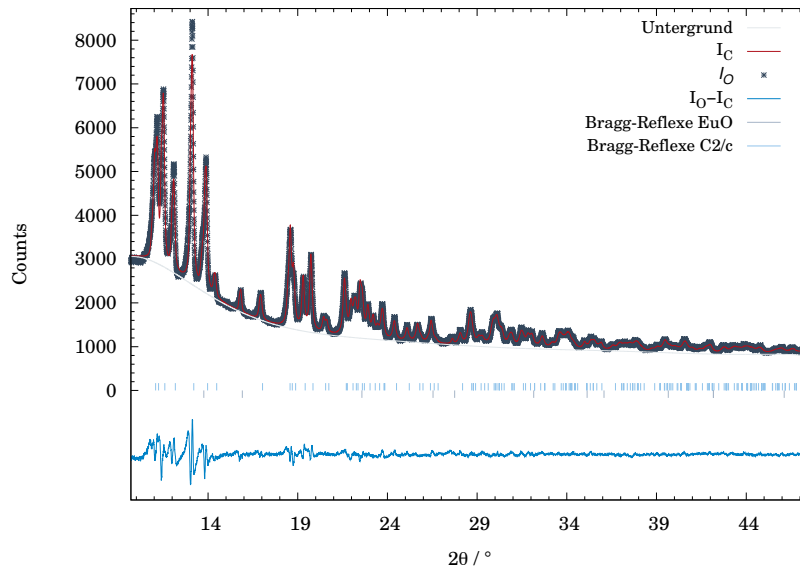
## XANES-Spektren $\text{Yb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{C}_2$



**Abb. 5.84:** *Least-Squares*-Anpassung des Röntgenabsorptionsspektrums von  $\text{Yb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1}\text{C}_2$  mit experimentellen Datenpunkten, dem theoretisch ermittelten Spektrum und den einzelnen Komponenten. Für die Kantenanpassung wurde eine Arcustangensfunktion gewählt, die Anpassung der *white lines* erfolgte mittels Gaußfunktionen.

## 5.6 $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$

### Rietveldverfeinerung an $\text{Ln}_x\text{Mg}_{1-x}\text{C}_2$ bei Raumtemperatur



**Abb. 5.85:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Eu}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, Universität zu Köln, 0,709300 Å.



**Tab. 5.88:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Eu}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{C}_2$ .

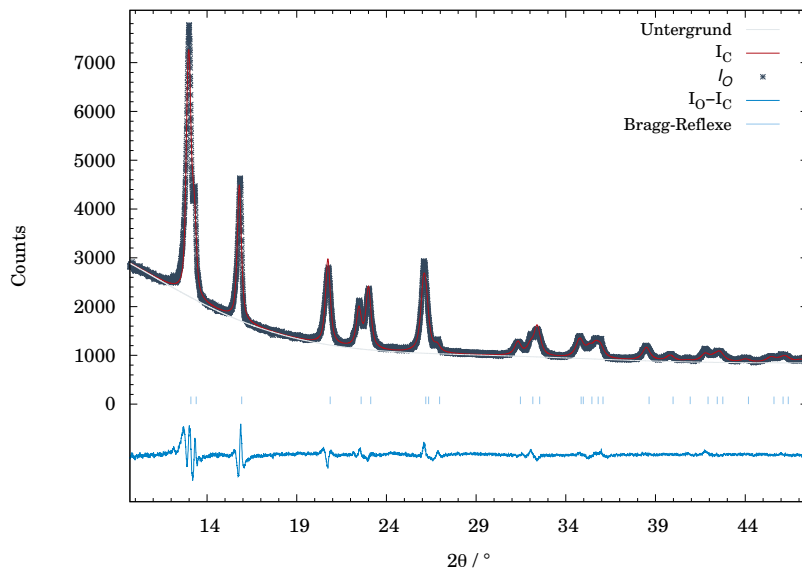
Summenformel		$\text{Eu}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{C}_2$		Kristallsystem			monoklin
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta$ (°)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>C2/c</i>	4	96,432(1)	6,9809(4)	4,3922(3)	7,5585(5)	106,896(3)	221,75(3)
Temperatur		25 °C		Detektor		Bildplatte	
Diffraktometer		Huber G670 Köln		Messbereich		$9,7^\circ \leq 2\theta \leq 47,5^\circ$	
Wellenlänge		0,709300 Å		Messmethode		Guinier Geometrie	
Datenpunkte		7559		$R_p^*$		0,0268/0,0327	
Parameter		23		$R_{wp}^*$		0,0369/0,0480	
Untergrund		Ch. (9)**		$R(F^2)$		0,0382	
<i>Constraints</i>		$U_{iso}, x, y, z$		$R_{Bragg}$		0,0215	
Eu, Mg							
Gew - % EuO		3,568(8)					

\* ohne/mit Untergrund

\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.89:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,9}\text{Mg}_{0,1}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	$U_{iso}/\text{Å}^2$
<i>C2/c</i>	Eu/Mg	<i>4e</i>	0	0,1816(2)	1/4	0,0036(4)
	C	<i>8f</i>	0,283	0,151	0,0541	0,025



**Abb. 5.86:** Rietveldverfeinerung von  $\text{Yb}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{C}_2$  mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen der verfeinerten Phasen und Untergrund;  $T = 25^\circ\text{C}$ , 0,3 mm Kapillare, Universität zu Köln, 0,709300 Å.

**Tab. 5.90:** Ergebnis der Rietveldverfeinerung der Beugungsmessung an  $\text{Yb}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{C}_2$ .

Summenformel	$\text{Yb}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{C}_2$		Kristallsystem	tetragonal	
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>I4/mmm</i>	4	100	3,6233(3)	6,0877(6)	79,92(2)
Temperatur	25 °C		Detektor	Bildplatte	
Diffraktometer	Huber G670 Köln		Messbereich	$9,5^\circ \leq 2\theta \leq 57,0^\circ$	
Wellenlänge	0,709300 Å		Messmethode	Guinier Geometrie	
Datenpunkte	9499		$R_p^*$	0,0230/0,0379	
Parameter	16		$R_{wp}^*$	0,0341/0,0379	
Untergrund	Ch. (8)**		$R(F^2)$	0,0601	
<i>Constraints</i>	$U_{iso}$		$R_{Bragg}$	0,0290	
Eu, Mg					

\* ohne/mit Untergrund

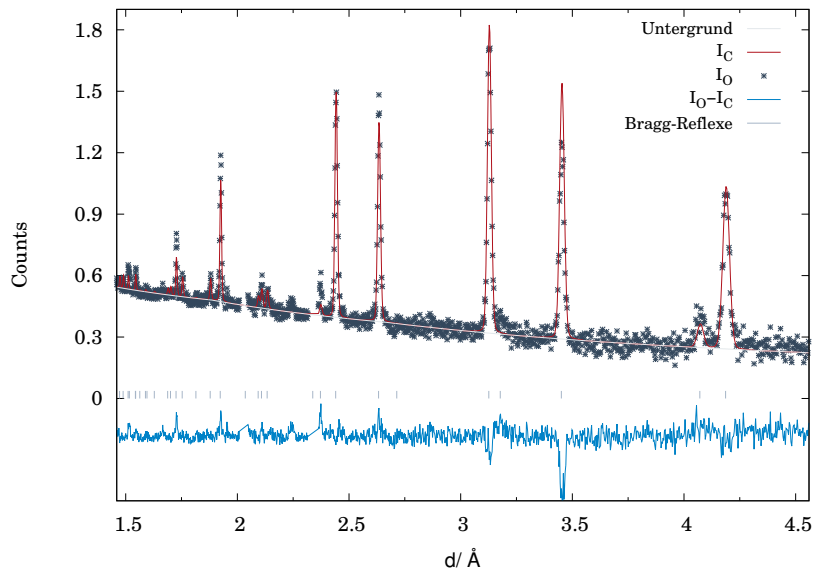
\*\*Ch. = Chebyshev (Anzahl der Parameter)

**Tab. 5.91:** Liste der Atomlageparameter für  $\text{Eu}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{C}_2$ . Die Kohlenstofflagen wurden nicht verfeinert.

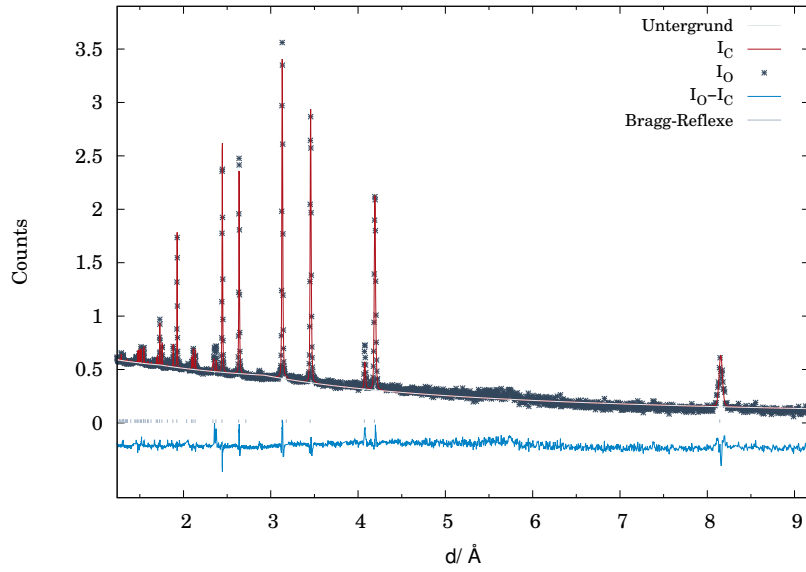
<i>RG</i>	<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>U<sub>iso</sub>/Å<sup>2</sup></i>
<i>I4/mmm</i>	Yb/Mg	<i>2a</i>	0	0	0	0,034(3)
	C	<i>4e</i>	0	0	0,3940	0,025

## 5.7 CsNaC<sub>2</sub>

### Rietveldverfeinerungen der temperaturabhängigen Beugungsexperimente an CsNaC<sub>2</sub>



**Abb. 5.87:** Rietveldverfeinerung von CsNaC<sub>2</sub> (Modell 2) mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund; T = 152 °C, Bank 2, POWGEN,  $0,2760 \leq d \leq 4,6064$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild ausgeschlossen.



**Abb. 5.88:** Rietveldverfeinerung von CsNaC<sub>2</sub> (Modell 2) mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund; T = 152 °C, Bank 4, POWGEN,  $1,1038 \leq d \leq 9,2129$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild und zwei nicht identifizierbaren Fremdreflexen ausgeschlossen.

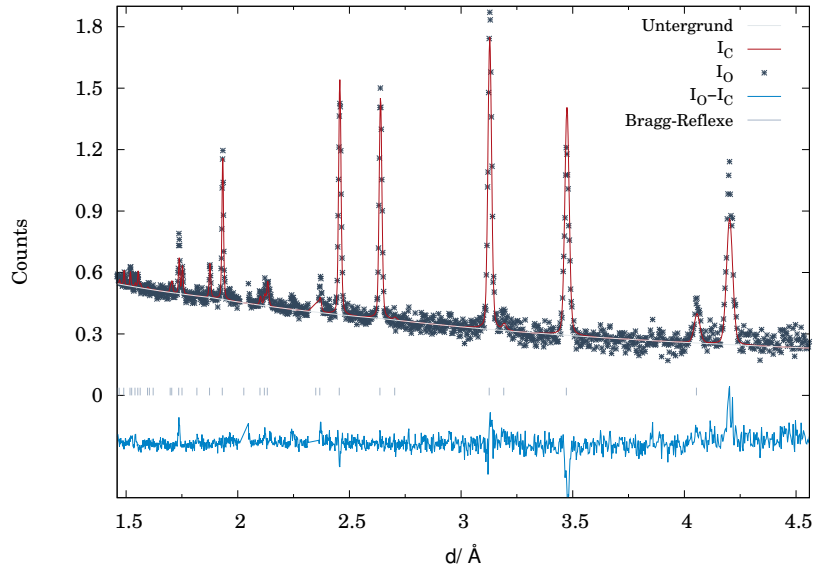
**Tab. 5.92:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Neutronenbeugungsexperimente an CsNaC<sub>2</sub>-II (Modell 2); T = 152 °C, POWGEN (SNS), Bank 2 und Bank 4.

Summenformel		CsNaC <sub>2</sub>	Kristallsystem		tetragonal
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>P4/nmm</i>	2	100	4,8807(2)	8,1420(4)	193,96(2)
		Bank 2	Bank 4		
Bereich		0,2760 ≤ d ≤ 4,6064		1,1038 ≤ d ≤ 9,2129	
Datenpunkte punkte		1383		2420	
<i>R<sub>p</sub></i> *		0,0715/0,01008		0,0772/0,1209	
<i>R<sub>wp</sub></i> *		0,0560/0,1015		0,0405/0,0723	
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )		0,3781		0,5776	
<i>R<sub>Bragg</sub></i>		0,1940		0,2647	
Parameter		31			
Untergrund		Rec. Int. Func. (4 Parameter)			
Soft Constraints		C-C: 1,20 Å			
Constraints		Diffraktogramme: Absorption			

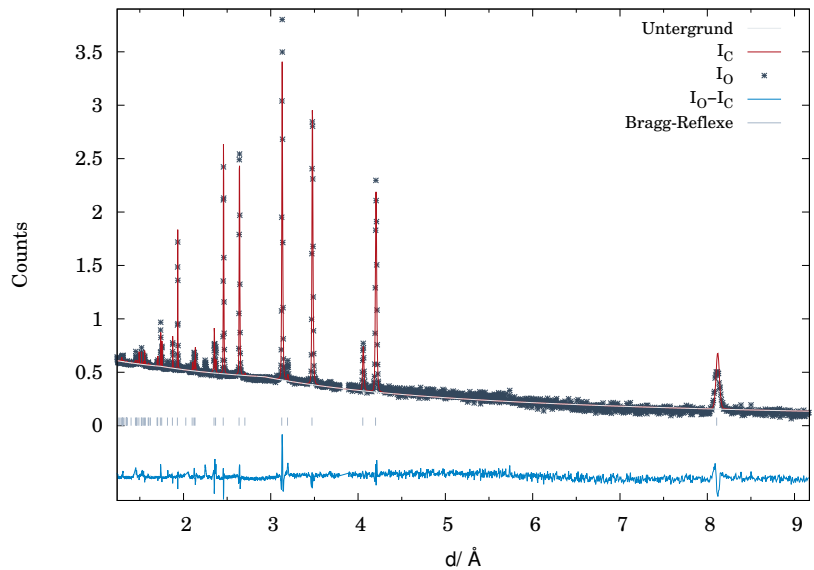
\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.93:** Liste der Atomlageparameter für CsNaC<sub>2</sub>-II (Modell 2); T = 152 °C, POWGEN (SNS), Bank 2 und Bank 4. Der Abstand der Kohlenstoffatome wurde mittels *soft constraints* verfeinert.

<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Besetzung</i>	<i>U<sub>iso</sub></i> / Å <sup>2</sup>
Cs	<i>2c</i>	3/4	3/4	0,3126(7)	1	0,128(4)
Na	<i>2a</i>	1/4	3/4	0	1	0,202(9)
C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,1423(5)	1	0,221(5)
C2	<i>8j</i>	0,175(2)	x	0,275(1)	0,25	0,22(1)



**Abb. 5.89:** Rietveldverfeinerung von  $\text{CsNaC}_2$  (Modell 2) mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 227^\circ\text{C}$ , Bank 2, POWGEN,  $0,2760 \leq d \leq 4,6064$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild ausgeschlossen.



**Abb. 5.90:** Rietveldverfeinerung von  $\text{CsNaC}_2$  (Modell 2) mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 227^\circ\text{C}$ , Bank 4, POWGEN,  $1,1038 \leq d \leq 9,2129$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild und zwei nicht identifizierbaren Fremdreflexen ausgeschlossen.

**Tab. 5.94:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Neutronenbeugungsexperimente an CsNaC<sub>2</sub>-II (Modell 2); T = 227 °C, POWGEN (SNS), Bank 2 und Bank 4.

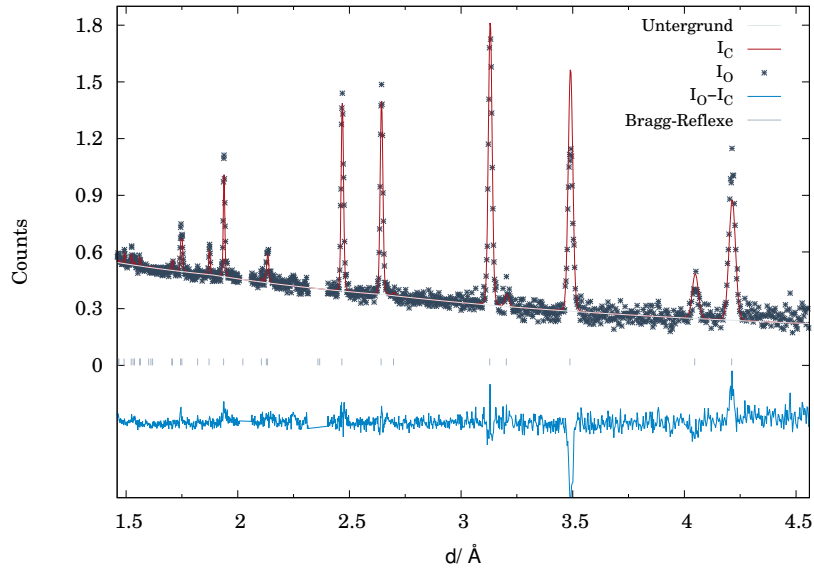
Summenformel	CsNaC <sub>2</sub>	Kristallsystem	tetragonal		
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>P4/nmm</i>	2	100	4,9098(2)	8,1079(3)	195,45(2)
		Bank 2	Bank 4		
Bereich	0,2760 ≤ d ≤ 4,6064		1,1038 ≤ d ≤ 9,2129		
Datenpunkte punkte	1379		2418		
<i>R<sub>p</sub></i> *	0,0684/0,1034		0,0749/0,1232		
<i>R<sub>wp</sub></i> *	0,0531/0,943		0,0410/0,0786		
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,4987		0,7659		
<i>R<sub>Bragg</sub></i>	0,2412		0,2968		
Parameter	31				
Untergrund	Rec. Int. Func. (4 Parameter)				
Soft Constraints	C-C: 1,20 Å				
Constraints	Diffraktogramme: Absorption				

\* ohne/mit Untergrund

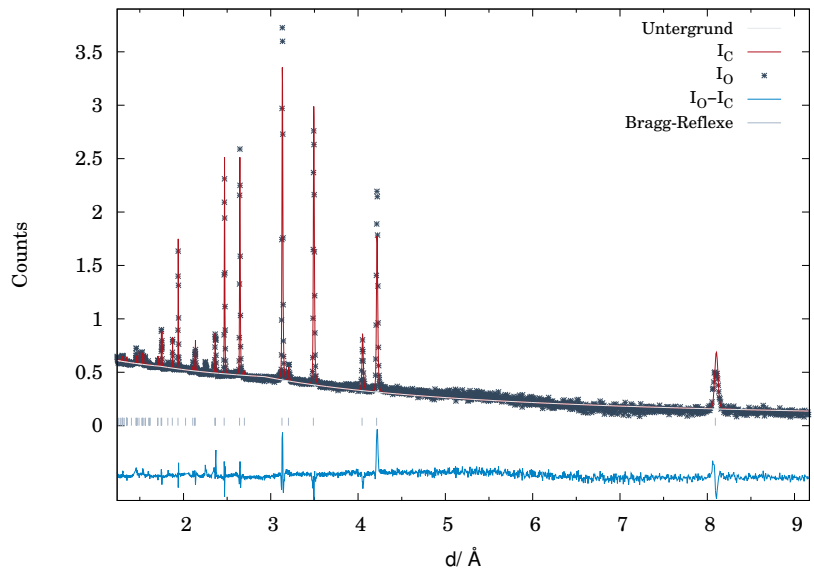
**Tab. 5.95:** Liste der Atomlageparameter für CsNaC<sub>2</sub>-II (Modell 2); T = 227 °C, POWGEN (SNS), Bank 2 und Bank 4. Der Abstand der Kohlenstoffatome wurde mittels *soft constraints* verfeinert. Der Abstand der Kohlenstoffatome wurde mittels *soft constraints* verfeinert.

<i>Atom</i>	<i>Wyck.</i>	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Besetzung</i>	<i>U<sub>iso</sub></i> / Å <sup>2</sup>
Cs	<i>2c</i>	3/4	3/4	0,3158(7)	1	0,210(5)
Na	<i>2a</i>	1/4	3/4	0	1	0,32(1)
C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,1458(5)	1	0,204(4)
C2	<i>8j</i>	0,169(3)	x	0,276(2)	0,25	0,60(2)





**Abb. 5.91:** Rietveldverfeinerung von  $\text{CsNaC}_2$  (Modell 2) mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 302\text{ °C}$ , Bank 2, POWGEN,  $0,2760 \leq d \leq 4,6064$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild ausgeschlossen.



**Abb. 5.92:** Rietveldverfeinerung von  $\text{CsNaC}_2$  (Modell 2) mit gemessenen Intensitäten, berechneten Intensitäten, Differenzlinie, Bragg-Reflexlagen und Untergrund;  $T = 302\text{ °C}$ , Bank 4, POWGEN,  $1,1038 \leq d \leq 9,2129$ . Es wurden Teilbereiche aus der Rietveldverfeinerung aufgrund von Reflexen des Aluminiums vom Hitzeschild und zwei nicht identifizierbaren Fremdreflexen ausgeschlossen.

**Tab. 5.96:** Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Neutronenbeugungsexperimente an CsNaC<sub>2</sub>-II (Modell 2); T = 302 °C, POWGEN (SNS), Bank 2 und Bank 4.

Summenformel	CsNaC <sub>2</sub>	Kristallsystem	tetragonal		
<i>RG</i>	<i>Z</i>	<i>Gew.-%</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>P4/nmm</i>	2	100	4,9324(2)	8,0926(3)	196,88(2)
		Bank 2	Bank 4		
Bereich	0,2760 ≤ d ≤ 4,6064		1,1038 ≤ d ≤ 9,2129		
Datenpunkte	1350		2445		
<i>R<sub>p</sub></i> ohne/mit UG*	0,0711/0,1174		0,0791/0,1437		
<i>R<sub>wp</sub></i> *	0,0520/0,1148		0,0412/0,0958		
<i>R</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> )	0,5356		0,5814		
<i>R<sub>Bragg</sub></i>	0,2024		0,2774		
Parameter	31				
Untergrund	Rec. Int. Func. (4 Parameter)				
Soft Constraints	C-C: 1,20 Å				
Constraints	Diffraktogramme: Absorption				

\* ohne/mit Untergrund

**Tab. 5.97:** Liste der Atomlageparameter für CsNaC<sub>2</sub>-II (Modell 2); T = 302 °C, POWGEN (SNS), Bank 2 und Bank 4. Der Abstand der Kohlenstoffatome wurde mittels *soft constraints* verfeinert. Der Abstand der Kohlenstoffatome wurde mittels *soft constraints* verfeinert.

Atom	Wyck.	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	Besetzung	<i>U<sub>iso</sub></i> /Å <sup>2</sup>
Cs	<i>2c</i>	3/4	3/4	0,3232(8)	1	0,236(4)
Na	<i>2a</i>	1/4	3/4	0	1	0,209(4)
C1	<i>2c</i>	1/4	1/4	0,1458(5)	1	0,164(3)
C2	<i>8j</i>	0,169(3)	x	0,276(2)	0,25	0,51(2)

---

## Danksagung

Ich möchte Herrn *Prof. Dr. U. Ruschewitz* meinen Dank aussprechen für die Möglichkeit, meine Dissertation bei ihm im Arbeitskreis anfertigen zu dürfen, für ein spannendes und vielseitiges Thema, die sehr gute Betreuung und für sein Vertrauen und Verständnis, das er mir im Laufe der Jahre immer entgegengebracht hat.

Dank geht ebenfalls an Herrn *Prof. Dr. L. Bohatý* für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens und an Herrn *Prof. Dr. A. Griesbeck* für den Prüfungsvorsitz.

*Dr. Volker von der Gönna* danke ich für die Schriftführung während meiner Disputation. Für die röntgenographischen Messungen möchte ich mich bei *H. Schumacher* und für die thermodynamischen Messungen bei *P. Kliesen* bedanken. Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Betreuern der zahlreichen externen Messstationen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben: *Dr. C. Sternemann, Dr. M. Paulus und R. Wagner* vom DELTA; *Dr. H.-P. Liermann und Dr. J. Bednarcik* vom DESY; *N. Kumar* vom POWGEN und *Dr. H. Emerich* vom ESRF.

Meinen gründlichen, ausdauernden und verständnisvollen Korrekturlesern der vorliegenden Arbeit sei an dieser Stelle ganz herzlich gedankt: den Lesern aus dem AK *Ruschewitz* sowie *Anne, Daniela, Imke, Johannes* und *Stefan*.

Dem Arbeitskreis *Ruschewitz* danke ich für eine sehr spannende, inspirierende sowie unvergessliche Zeit; für die gute Arbeitsatmosphäre und Freizeitgestaltung neben unserem AK auch dem benachbarten AK *Klein*. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank insbesondere *Sara* für die stets gute und humorvolle Zusammenarbeit bei der "Sommerschule".

Den besten und verrücktesten Kollegen und Freunden danke ich für die einfach beste Zeit, die man sich als Doktorand nur wünschen kann: der besten Kollegin der Welt *Daniela*, der Lund-Connection mit *Thomas* und *Stefan*, dem Mann der mir das *Kloatscheeten* beigebracht hat: *Rainer* sowie *Alex* und der kleinen "Kollegin" *Lena*. Die Zeit mit euch war einmalig.

*Volker* und *Irena* danke ich für die gute Ausbildung, ein allzeit offenes Ohr und die gemeinsamen Weinabende, auf die hoffentlich noch viele folgen werden.

Meinen Freunden aus meiner Heimat und auch aus Köln danke ich für unsere Freundschaft und Verbundenheit, die mir sehr viel bedeutet.

Ganz besonderer Dank geht an meine Eltern *Harald* und *Eliane*, meine Schwester *Imke* und meinen Freund *Johannes* für die liebevolle Unterstützung und Hilfe in allen Lebenslagen.



## Erklärung

„Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, 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 unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.“

Köln, den 17. November 2014, Stefanie Busch