Feste Lösungen von Lanthanoid- und Urandicarbiden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Christian Tobeck

aus Brühl

Köln 2023

Berichterstatter:	Prof. Dr. Uwe Ruschewitz
	Prof. Dr. Mathias Wickleder
Vorsitzender:	Prof. Dr. Stephanie Kath-Schorr
Beisitzer:	Dr. Volker von der Gönna

Tag der mündlichen Prüfung: 24.04.2023

Die experimentellen Untersuchungen für die vorliegende Dissertation wurden von Januar 2018 bis Februar 2023 am Department für Chemie der Universität zu Köln unter Anleitung von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

In Anlehnung an die bekannten Mischkristallreihen des Typs $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = La, Ce und Gd[1,2] konnten erstmalig die Mischkristallreihen mit Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Zusätzlich wurden durch die Untersuchung der L_{III}-Absorptionskante mit XANES-Spektroskopie die Änderung der Elektronenbesetzung in den Ln-5*d*- und U-6*d*-Orbitalen der Mischkristallreihen nachgewiesen.

Für die Untersuchung des Phasenverhaltens unter Variation von der Zusammensetzung x wurden *Le Bail*-Fits an hochaufgelösten Röntgenpulverdiffraktogrammen durchgeführt. In den Mischkristallreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Pr und Nd konnte, analog zu La und Ce,[1] ein heterotypes Mischverhalten mit einem Übergang vom CaC_2-I- in den CaC_2-IV-Typ und der Ausbildung einer Mischungslücke nachgewiesen werden. Mischphasen der Mischkristallreihen mit Ln = Tb, Dy, Ho, Tm und Lu kristallisieren im CaC_2-I-Typ und zeigen ein ideales *Vegard*'sches Verhalten. Die Mischphasen der Mischkristallreihe $Er_xU_{1-x}C_2$ kristallisieren ebenfalls im CaC_2-I-Typ, weichen aber von diesem idealen Verhalten ab. Eine Veränderung der elektronischen Besetzung der Ln-5*d*- und U-6*d*-Orbitale konnte als Ursache für dieses Verhalten durch XANES-Untersuchungen ausgeschlossen werden.

Durch die Analysen der L_{III}-Absorptionskanten mittels XANES-Spektroskopie konnten die Änderungen der Besetzung in den Ln-5*d*- und U-6*d*-Orbitalen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x der Mischkristallreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Tm, Er und Lu untersucht werden. Die Mischkristallreihe $Ce_xU_{1-x}C_2$ weist einen eindeutig bestimmbaren Valenzwechsel des Cers von Ce^{4+} zu Ce^{3+} auf. Zudem zeigen die Untersuchungen der U-L_{III}-Absorptionskanten, dass sich in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x die Elektronendichte in den U-6*d*-Orbitalen in allen untersuchten Mischreihen verringert. Die Stärke dieser Veränderung korreliert mit der Ordnungszahl des eingesetzten Lanthanoids. Der Einfluss auf die Besetzung der U-6*d*-Orbitale nimmt mit zunehmender Ordnungszahl der Lanthanoide ab. Parallel dazu erhöht sich die Besetzung der Ln-5*d*-Orbitale. Eine Ausnahme bildet Cer, wo eine Verringerung der Elektronendichte in den 5*d*-Orbitalen festzustellen ist.
Abweichend von diesem regelmäßigen Verhalten konnten auch sprunghafte Änderungen sowohl in der Elektronenbesetzung der Ln-5*d*- als auch der U-6*d*-Orbitale gefunden werden. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht gefunden werden.

Abstract

In this thesis the known solid solution series of the general composition $Ln_xU_{1-x}C_2$ (Ln = La, Ce and Gd[1,2]) was expanded with the lanthanoids Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu, which were synthesized and characterized for the first time. In addition, XANES spectroscopic studies showed that the electron occupancy in the Ln-5*d* and U-6*d* orbitals of the solid solution series changes in dependence of the composition.

In order to investigate the phase behavior depending on the composition x, high-resolution X-ray powder diffraction data were analyzed by using the *Le Bail* method.
In the solid solution series with Ln = Pr and Nd, solid solutions with a heterotypic character with a change from the CaC_2-I to the CaC_2-IV type and the formation of a miscibility gap were found, analogous to La and Ce[1]. The solid solution series with Ln = Tb, Dy, Ho, Tm and Lu crystallize in the CaC_2-I type and show an ideal *Vegard* behavior. The solid solution series $Er_xU_{1-x}C_2$ also crystallizes in the CaC_2-I type, but deviates from this ideal behavior. By XANES investigations a change in the electronic occupancy of the *d*-orbitals could be excluded as a reason for this behavior.

XANES-spectroscopic analyses of the L_{III} absorption edges allowed to investigate changes of the occupancies of the Ln-5*d* and U-6*d* orbitals as a function of the composition x of the solid solution series $Ln_xU_{1-x}C_2$ with Ln = Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Tm, Er, and Lu. In the solid solution series $Ce_xU_{1-x}C_2$, a distinct valence change of cerium from Ce^{4+} to Ce^{3+} was observed. In addition, studies of the U-L_{III} absorption edges have shown that the electron density in the U-6*d* orbitals changes depending on the composition. The strength of this change depends on the particular lanthanide used. The early lanthanides have a greater influence on the occupancy of the U-6*d* orbitals than the late ones. In contrast, the occupancies of the Ln-5*d* orbitals increase with increasing x. An exception was found for Cerium, where a decrease of the electron density in the Ce-5*d* orbitals was observed.
In addition to these regular trends, abrupt changes in the electron densities of the Ln-5*d*- as well as the U-6*d* orbitals were found in some examples. However, no rational explanation of this behaviour could be found in the investigations conducted in this thesis.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**
1.1 Urancarbide U_xC_y . . . 2
1.2 Lanthanoidcarbide Ln_xC_y . . . 5
1.3 Mischkristallbildung . . . 6
1.3.1 Voraussetzungen . . . 6
1.4 Ternäre Lanthanoid-Urandicarbide $Ln_xU_{1-x}C_2$ . . . 9
1.5 XANES-Spektroskopie . . . 11
1.5.1 Effekte in der XANES-Spektroskopie . . . 13

2 Zielsetzung **17**

3 Ergebnisse und Diskussion **19**
3.1 Analysemethoden . . . 19
3.1.1 XRPD . . . 19
3.1.2 XANES . . . 19
3.1.2.1 Auswertung der XANES-Spektren . . . 20
3.1.3 EDX . . . 21
3.2 Ergebnisüberblick Mischkristallreihen . . . 24
3.2.1 $Ce_xU_{1-x}C_2$ . . . 26
3.2.2 $Pr_xU_{1-x}C_2$ . . . 34
3.2.3 $Nd_xU_{1-x}C_2$ . . . 39
3.2.4 XRPD-Untersuchungen an $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Tb, Dy, Ho, Tm und Lu . . . 42
3.2.5 XANES-Untersuchungen an $Tb_xU_{1-x}C_2$ . . . 48
3.2.6 XANES-Untersuchungen an $Dy_xU_{1-x}C_2$ . . . 51
3.2.7 XANES-Untersuchungen an $Ho_xU_{1-x}C_2$ . . . 54
3.2.8 XANES-Untersuchungen an $Tm_xU_{1-x}C_2$ . . . 57
3.2.9 XANES-Untersuchungen an $Lu_xU_{1-x}C_2$ . . . 60
3.2.10 $Er_xU_{1-x}C_2$ . . . 63
3.3 Vergleiche der XANES-Spektren . . . 70
3.4 Weitere Synthesen . . . 76

4 Zusammenfassung und Ausblick **78**

5 Experimenteller Teil **82**
5.1 Charakterisierung . . . 82
5.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD) . . . 82
5.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . 84
5.1.3 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES) . . . 85
5.1.3.1 Auswertung der XANES-Spektren . . . 87
5.2 Allgemeines zu den Synthesen . . . 88
5.3 Synthesen . . . 89
5.4 Datenspeicherung . . . 90

Literaturverzeichnis **91**

6 Anhang **97**
6.1 $Ce_xU_{1-x}C_2$ . . . 97
6.2 $Pr_xU_{1-x}C_2$ . . . 114
6.3 $Nd_xU_{1-x}C_2$ . . . 128
6.4 $Sm_xU_{1-x}C_2$ . . . 133
6.5 $Tb_xU_{1-x}C_2$ . . . 134
6.6 $Dy_xU_{1-x}C_2$ . . . 145
6.7 $Ho_xU_{1-x}C_2$ . . . 157
6.8 $Er_xU_{1-x}C_2$ . . . 169
6.9 $Tm_xU_{1-x}C_2$ . . . 189
6.10 $Lu_xU_{1-x}C_2$ . . . 201
6.11 UC_2 . . . 214

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
a. u.	nicht skalierte Einheit (*arbitrary unit*)
A_{WL}	Fläche unter der *white line*
BL	*Beamline*
bzw.	beziehungsweise
DELTA	Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage, Dortmund, DE
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron, Hamburg, DE
E_0	Energie der Absorptionskante
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
E_{WL}	Energie des Maximums der *white line*
GOF	*Goodness of Fit*
Kap.	Kapitel
k. A.	keine Angaben
Ln	Lanthanoid
M	Metall
REM	Rasterelektronenmikroskop
RG	Raumgruppe
S.	Seite
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
V	Volumen
vgl.	vergleiche
WL	*white line*
XANES	eng.: *X-ray absorption near edge spectroscopy*; de.: Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XRPD	eng.: *X-ray powder diffraction*; de.: Röntgenpulverdiffraktometrie
Z	Formeleinheiten pro Elementarzelle
z. B.	zum Beispiel

1 Einleitung

Bei der Reaktion von Metallen und Halbmetallen mit dem elektronegativeren Element Kohlenstoff werden Carbide gebildet. Eine Einteilung der Carbide in verschiedene Untergruppen erfolgt über die Elektronegativitätsdifferenz der enthaltenen Metalle zu Kohlenstoff. Salzartige Carbide weisen eine hohe Elektronegativitätsdifferenz auf und besitzen einen ionischen Aufbau. Sie sind elektrische Isolatoren und hydrolysieren bei Kontakt mit Feuchtigkeit. Typische Vertreter sind die Carbide der Alkali- und Erdalkalimetalle wie Na_2C_2 [3] und CaC_2 [4]. In der Gruppe der salzartigen Carbide ist darüber hinaus eine Einteilung anhand der vorliegenden Kohlenstoffeinheiten bzw. der entstehenden Hydrolyseprodukte in Methanide (C^{4-}), Acetylide ($C_2{}^{2-}$) und Allenide ($C_3{}^{4-}$) möglich. [5–7]

Elemente mit einer ähnlichen Elektronegativität wie Kohlenstoff bilden kovalente Carbide. Durch die Bildung von kovalenten Bindungen entstehen mechanisch und chemisch hoch belastbare Verbindungen, die eine große technische Anwendung haben. So werden z. B. Siliciumcarbid SiC und Borcarbid $B_{13}C_2$ wegen ihres hohen Schmelzpunktes, ihrer Härte und der chemischen Beständigkeit für anspruchsvolle Bauteile verwendet. [6,7]

Bei einer moderaten Elektronegativitätsdifferenz entstehen mit Übergangsmetallen und den f-Block Elementen metallische Carbide bzw. Einlagerungsverbindungen mit metallischen Eigenschaften. Diese können in drei weitere Unterkategorien eingeteilt werden: Einlagerungscarbide mit den Metallen, die einen Atomradius größer als 130 pm aufweisen, wobei Kohlenstoff die Oktaederlücken der Metallgitter besetzt; metallische Carbide mit einem Atomradius der Metalle kleiner als 130 pm, wobei durch die Einlagerung des Kohlenstoffs die Kristallstruktur stark verzehrt wird und schlecht definierte und komplizierte Strukturen entstehen; und die Carbide der $4f$- und $5f$-Elemente, die eine C_2-Hantel aufweisen. [5–7]

Die Carbide der $4f$- und $5f$-Elemente lassen sich aufgrund ihrer Eigenschaften nicht eindeutig in eine dieser Kategorien einordnen. So weisen die Carbide der Lanthanoide und Actinoide metallische Eigenschaften wie den metallischen Glanz und elektrische Leitfähigkeit auf, sind aber, vergleichbar mit den salzartigen Carbide, empfindlich gegenüber Hydrolyse. Die M–C-Bindungen weisen zudem einen hohen kovalenten Charakter auf, wodurch die Verbindungen eine hohe Wärmeleitfähigkeit und hohe Schmelzpunkte besitzen. [6–9]

1.1 Urancarbide U_xC_y

Die Entdeckung der Urancarbide geht auf den französischen Chemiker und Nobelpreisträger von 1906 *Henri Moissan* zurück. 1896 setzte *Moissan* Uranoxid mit Zuckerkohle (Aktivkohle) um und vermutete, ein Urancarbid mit der Zusammensetzung U_2C_3 erhalten zu haben.[10] 15 Jahre später wiederholten *Lebeau*[11] und *Ruff et al.*[12] die Versuche von *Moissan* und stellten fest, dass es sich dabei um das Urandicarbid UC_2 handelt. 1920 erwähnte *Polushkin*[13] in einer Arbeit über Uranstähle das von *Moissan* vermeindlich gefundene U_2C_3 und ein nicht weiter definiertes Uranmonocarbid UC.[14] In einem Projektbericht von 1943 über metallische Verbindungen[15] wurde nun erstmalig vom richtigen U_2C_3 berichtet und 1948 von *Rundle et al.* aus einem Gemisch von UC und UC_2 gezielt dargestellt und näher untersucht.[16]
Um 1950 konnte schließlich die grobe Struktur der drei Urancarbide mittels Röntgenbeugungsexperimenten weitestgehend aufgeklärt werden (UC[17,18], U_2C_3[19] und UC_2[18]). Dabei konnte aufgrund der geringen Streukraft für Röntgenstrahlung des Kohlenstoffs im Verhältnis zum Uran nur die Position der Uranatome bestimmt werden. *Litz et al.* untersuchten die beiden Carbide UC und UC_2.[18] Da nur die Lage der Uranatome bekannt waren, wurden jeweils zwei Modelle für die Lage der Kohlenstoffatome vorgeschlagen. Für UC und UC_2 waren dies die Strukturtypen von NaCl und ZnS bzw. CaC_2 und einer elongierten CaF_2-Struktur. Dabei entschieden sie sich auf Basis der vorhandenen Datenlage für die Strukturtypen NaCl und CaC_2, was sich später als zutreffend erwies. Ca. zehn Jahre später (1958) konnte *Austin* mittels Neutronenbeugung die Position des Kohlenstoffs bestimmen und die drei Urancarbide vollständig beschreiben. So kristallisiert UC im NaCl-Typ ($Fm\bar{3}m$, Z = 4, Nr. 225), UC_2 im CaC_2-I-Typ ($I4/mmm$, Z = 2, Nr. 139) und U_2C_3 im Pu_2C_3-Typ ($I\bar{4}3d$, Z = 8, Nr. 220).[20] Die Kristallstrukturen der drei Urancarbide sind in Abbildung 1.1 (S. 2) gezeigt.

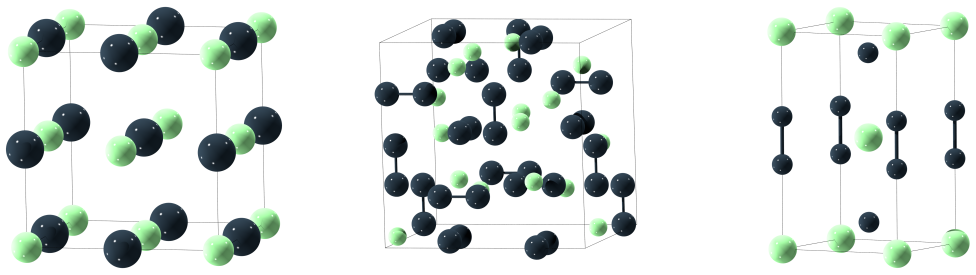


Abbildung 1.1: Elementarzellen der drei Urancarbide UC (links), U_2C_3 (Mitte) und UC_2 (rechts). Farbcode: hellgrün = Uran, dunkelgrün = Kohlenstoff.

Alle drei binären Carbide des Urans haben metallische Eigenschaften, sind grau glänzend

und empfindlich gegenüber Hydrolyse mit Wasser und verdünnten Säuren.[21–25]

UC und UC_2 liegen als nichtstöchiometrische Verbindungen vor. UC_2 wird in der Literatur mit Zusammensetzungen von $UC_{1,80}$ bis $UC_{1,98}$ beschrieben. Bei hohen Temperaturen sind Mono- und Dicarbide vollständig mischbar. Wird UC_2 langsam aus der Schmelze abgekühlt, bildet sich ab ca. 1830 °C U_2C_3 und Kohlenstoff.[26]
Die $5f$-Elektronen spielen für die Eigenschaften des UC_2 eine entscheidende Rolle. So ist ein Teil der $5f$-Elektronen an der U–C-Bindung beteiligt und sorgt für einen hohen kovalenten Charakter der Bindung. Der andere Teil ist an der metallischen Bindung beteiligt. Anders als im CaC_2 verfügt die C_2-Hantel im UC_2 nicht über eine Dreifach-, sondern über eine Doppelbindung. Aufgrund von Überlappungen der U-$5f$- und $6d$-Orbitale mit den C-$2p$-Orbitalen und einer Übertragung von zwei Elektronen in das antibindende π^*-Orbital ist der C–C-Abstand mit 134 pm im Vergleich zum CaC_2 (120 pm) vergrößert und entspricht formal einer Doppelbindung (vgl. MO-Schema der C_2-Hantel, Abb. 1.2, S. 3). Dabei liegt Uran formal in der Oxidationsstufe 4+ vor. Diese Anschauung beruht lediglich auf einer rein ionischen Betrachtungsweise. Durch den gleichzeitig kovalenten als auch metallischen Charakter der U–C-Bindung ist diese Betrachtung nicht hinreichend aussagekräftig. Berechnungen deuten darauf hin, dass Uran in UC_2 eine Valenz von 3,7 aufweist.[25,27,28]

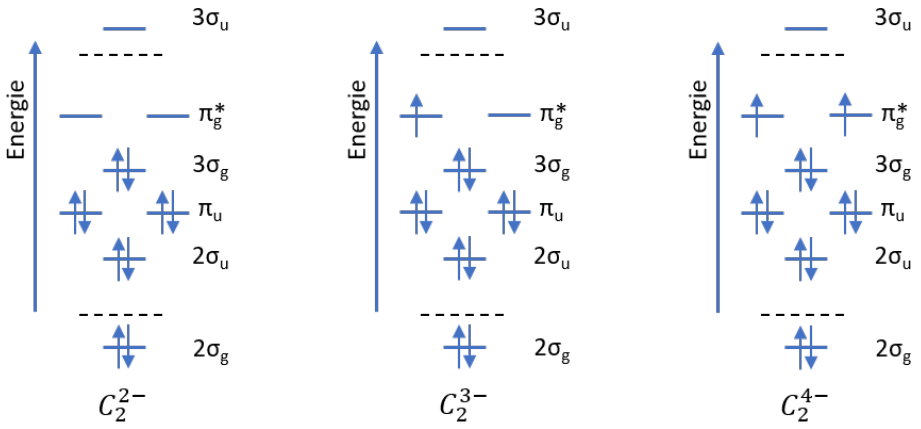


Abbildung 1.2: MO-Schema der $C_2{}^{n-}$-Hantel in CaC_2 (links), LnC_2 (Mitte) und UC_2 (rechts).

Anwendungen

Vor allem das Uranmonocarbid wurde in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts ausgiebig untersucht. Aufgrund seiner hohen Dichte (12,9 vs. 9,7 $g\,cm^{-3}$) und Wärmeleitfähigkeit 22 gegen 3 W/mK (bei 1200 K)[29] im Vergleich zu UO_2 ist es als Brennstoffmaterial für Kernreaktoren von Interesse.[30,31] So wurde z. B. im Rahmen des Rover-Projektes NERVA KIWI II (1955–1973) der NASA untersucht, ob Urancarbide als nuklearer Brennstoff für zukünftige Missionen dienen könnten.[32]

Heutzutage hat das Interesse an der Erzeugung von Strom aus Kernenergie vor allem in Deutschland mit dem 2011 beschlossenen Atomausstieg zwar abgenommen, jedoch ist es nicht komplett zum Erliegen gekommen. Global gesehen ist die Kernenergie noch sehr verbreitet und es werden immer weiter neue Kernkraftwerke geplant und gebaut. Stand Januar 2023 befinden sich laut *world-nuclear.org* 90 Kernkraftwerke weltweit in Planung, die zwischen 2020 und 2030 in Betrieb genommen werden sollen.[33] Des Weiteren wird auch an neuen Technologien geforscht, den Kernkraftwerken der IV. Generation (z. B. Flüssigsalz-, Brut- und Laufwellenreaktor), um Energie aus dem Kernzerfall zu gewinnen. 2022 veröffentlichten *Vasudevamurthy* und *Nelson*[29] einen Übersichtsartikel über die Eigenschaften der Urancarbide und deren mögliche Einsatzzwecke zur Energiegewinnung.

1.2 Lanthanoidcarbide Ln_xC_y

Die Lanthanoiddicarbide LnC_2 kristallisieren mit der Ausnahme von EuC_2 bei Raumtemperatur isostrukturell zu UC_2 im CaC_2-I-Typ ($I4/mmm$, $Z = 2$, Nr. 139).[34–36] Ihre physikalischen Eigenschaften sind dem UC_2 sehr ähnlich. So haben diese metallische Eigenschaften, sind aber um einiges empfindlicher gegenüber Hydrolyse als UC_2 und weisen eine goldene Farbe auf. Für LaC_2 und LuC_2 wurden zudem bei 1,61 K bzw. 3,33 K supraleitende Eigenschaften gefunden.[37] Ihr Aufbau kann als $Ln^{3+}{C_2}^{2-}(e^-)$ beschrieben werden. Die Bindungen weisen, wie auch schon beim UC_2, sowohl kovalenten als auch metallischen Charakter auf. Für die frühen Lanthanoide bis Nd sind zusätzlich zu den Ln-5*d*-Orbitalen die Ln-4*f*-Orbitale an den Ln–C-Bindungen beteiligt. Ab Sm sind die 4*f*-Orbitale näher am Kern gebunden und beteiligen sich nicht mehr an der Ln–C-Bindung. Das freie Elektron sitzt in dem aus Ln-4*f*- und 5*d*- mit den C-2*p*-Orbitalen ausgebildeten Leitungsband. Mit 128 bis 130 pm liegt die Bindungslänge der C_2-Hantel zwischen einer Doppel- (134 pm) und Dreifachbindung (120 pm) (vgl. Tab. 1.2, S. 8). Das MO-Schema der C_2-Hantel kann wie in Abbildung 1.2 (S. 3) skizziert beschrieben werden.[7,38–40]

McColm teilte die Lanthanoiddicarbide anhand deren Härte in zwei Klassen ein: in eine weiche Gruppe mit LaC_2–NdC_2 und in eine harte Gruppe mit SmC_2–LuC_2. Die Unterschiede in der Härte führt er auf die Veränderung der Eigenschaften der 4*f*-Elektronen zurück. Sind die 4*f*-Elektronen delokalisiert, wodurch sie an der Ln–C-Bindung teilnehmen, führen sie zu einer weniger harten Struktur. Sind sie hingegen eher lokalisiert und damit kernnah, nehmen sie nicht an der Bindung teil und führen zu einer härteren Struktur.[38]

Neben den Dicarbiden existieren noch weitere binäre Carbide, die im Kohlenstoffgehalt von einem Drittel (Ln_3C) bis zum Sechsfachen (LnC_6) des Lanthanoids variieren (siehe Tab. 1.1, S. 6). Streng genommen können auch die Fulleride der Lanthanoide zu den Carbiden gezählt werden.[6] PmC_x ist aufgrund der Radioaktivität von Promethium nicht untersucht worden.
Die Lanthanoid-Carbide unterscheiden sich nicht nur in ihrem Kohlenstoffanteil, sondern auch in der Kohlenstoffeinheit, aus denen sie aufgebaut sind. Carbide des Typs LnC_{1-x} sind Einlagerungscarbide, in denen isolierte Methanidionen C^{4-} vorliegen. Bei Ln_4C_5 liegen neben C^{4-} auch C_3^{4-}-Einheiten vor und Verbindungen des Typs Ln_3C_4 bestehen aus C^{4-}-, C_3^{4-}- und C_2^{2-}-Einheiten.[41,42] In den Sesquicarbiden Ln_2C_3 sind, wie in den Dicarbiden LnC_2, lediglich C_2^{2-}-Einheiten vorhanden.[9,43]

Tabelle 1.1: Zusammenstellung der bekannten Lanthanoidcarbide.[36]

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LnC_6	-	-	-	-	-	-	x	-	-	-	-	-	-	x	-
LnC_2	x	x	x	x	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Ln_4C_7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	-	x
Ln_2C_3	x	x	x	x	-	x	x	x	x	x	x	-	-	-	-
Ln_3C_4	-	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	x	x	x	x
Ln_4C_5	-	-	-	-	-	-	-	x	x	x	x	-	-	-	-
LnC_{1-x}	-	x	-	-	-	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

1.3 Mischkristallbildung

Unter der Mischkristallbildung oder *Isomorphie* wird der schrittweise Austausch von Ionen eines Ionengitters ohne Veränderung des Strukturtyps bezeichnet (homöotype Mischkristallbildung). Die substituierten Fremdionen liegen im Allgemeinen statistisch verteilt vor. Kann ein Ion eines Salzes unbegrenzt durch ein anderes ausgetauscht werden, wird von einer vollständigen Mischbarkeit gesprochen. Ist der Austausch von Ionen nur begrenzt möglich, kommt es zur Bildung von Mischungslücken. Zu einer heterotypen Mischkristallbildung kommt es, wenn die beiden Randkomponenten einen unterschiedlichen Strukturtyp aufweisen oder es während der Mischkristallbildung zu einer Änderung des Strukturtyps kommt. Dabei gehen die Eigenschaften der beiden Randverbindungen schrittweise ineinander über. Wird z. B. Natrium in Natriumchlorid sukzessiv durch Silber ersetzt, verändern sich auch die Eigenschaften langsam in Richtung Silberchlorid.[6,7]

1.3.1 Voraussetzungen

Früher wurde davon ausgegangen, dass nur chemisch gleichwertig zusammengesetzte Verbindungen in der Lage sind, Mischkristalle zu bilden („Regel von *Mitscherlich*“). Heute ist aber bekannt, dass für die Bildung von Mischkristallen die Ähnlichkeit der beiden Randverbindungen viel entscheidender ist. So sind Formeltyp, Gitterabstände und häufig auch der Strukturtyp wichtiger als z. B. die Wertigkeit der Ionen oder die chemische Äquivalenz der Gitterbausteine. Sind sich die Randverbindungen sehr ähnlich, ist eine unbegrenzte Mischbarkeit begünstigt.[6]

Für die Mischkristallbildung von ionischen Verbindungen wird eine maximale Gitterparameterdifferenz von 6 % diskutiert. Darüber treten in der Regel

Mischungslücken auf.[6] *Goldschmidt* setzt in der nach ihm benannten Regel eine Grenze für Ionenradiendifferenzen der Substitutionspartner von 15 % fest.[44] Für intermetallische Phasen liegt die Grenze ebenfalls bei 15 %.[7,45]
Für die Mischkristallreihen $Ln_xLn'_{1-x}C_2$ fanden *Adachi et al.* bei einer Ionenradiendifferenz der Lanthanoide von 14 % bei Raumtemperatur die Bildung der kubischen Hochtemperaturmodifikation des CaC_2-IV-Typs.[46] Das Herabsenken der Umwandlungstemperatur und Bildung der kubischen Hochtemperaturmodifikation des CaC_2-IV-Typs konnte auch von *McColm et al.* bei Mischkristallen der ternären Dicarbide des Typs $Ln_xU_{x-1}C_2$ mit Ln = La und Ce und $Ln_xLn'_{1-x}C_2$ mit Ln = La, Ce, Nd, Ho und Er beobachtet werden. Zudem fanden sie heraus, dass die Bildung dieser Modifikation auch von den Mischungsverhältnissen abhängt.[1,38,47,48]

Durch die Erhöhung der Temperatur oder durch eine zu große Ionenradiendifferenz der substituierten Ionen im Gitter eines Mischkristalls entsteht eine Spannung. Ist diese Spannung im System zu groß, kann sie durch die folgenden Mechanismen abgebaut werden:[1,47,49]

1. Valenzwechsel
2. Bildung einer Hochtemperaturmodifikation bei Raumtemperatur bzw. Änderung des Strukturtyps
3. Bildung von Mischungslücken

Für eine Abschätzung, welche Lanthanoiddicarbide für die Mischkristallbildung mit UC_2 in Frage kommen, sind die Ionenradien der dreiwertigen Lanthanoide und die jeweiligen Gitterparameter mit den C–C und M–C Abständen in Tabelle 1.2 (S. 8) zusammengetragen.

Nach den oben genannten Grenzen sollten sich erst ab Gadolinium bzw. Terbium (homöotype) Mischkristalle ohne Mischungslücke bilden können. Die Studien von *McColm* zeigen aber, dass bereits eine Mischkristallreihe ohne Mischungslücke von UC_2 mit LaC_2 möglich ist, wobei durch die große Spannung im Gitter die kubische Hochtemperaturmodifikation bevorzugt gebildet wird.[1]

Tabelle 1.2: Vergleich der Ionenradien und Zellvolumina der dreiwertigen Lanthanoide und Uran in den jeweiligen Dicarbiden in der Raumgruppe $I4/mmm$ und den C–C- und M–C-Abständen.

	r_M [50] Å	$\Delta r/r_{U^{4+}}$ %	V $I4/mmm$ Å^3	$\Delta V/V_{UC_2}$ %	d_{C-C} Å	d_{M-C} Å
U^{3+}	1,03	-	-	-	-	-
U^{4+}	0,89	-	74,28 [51]	-	1,321(3)	2,334(2)
La^{3+}	1,03	15,7	101,81 [34]	37,06	1,281(12)	2,647(1)
Ce^{3+}	1,01	13,5	97,71 [34]	31,54	1,297(4)	2,595(3)
Pr^{3+}	0,99	11,2	95,13 [52]	28,06	1,2985(4)	2,5648(8)
Nd^{3+}	0,98	10,1	93,84 [53]	26,33	1,301(4)	2,553(3)
Sm^{3+}	0,96	7,9	90,12 [52]	21,32	1,3154(6)	2,504(1)
Eu^{3+}	0,95	6,7	114,14* [54]	53,66*	1,166(5)*	2,730(3)*
Gd^{3+}	0,94	5,6	86,65 [55]	16,65	1,3046	2,484
Tb^{3+}	0,92	3,4	84,87 [34]	14,26	1,2958	2,467
Dy^{3+}	0,91	2,2	82,76 [55]	11,42	1,2815	2,440
Ho^{3+}	0,90	1,1	81,65 [56]	9,92	1,2898	2,426
Er^{3+}	0,89	0,0	80,1 [57]	7,84	1,275(3)	2,416(2)
Tm^{3+}	0,88	-1,1	78,61 [58]	5,83	1,279(4)	2,392(3)
Yb^{3+}	0,87	-2,2	81,66 [34]	9,94	1,300(3)	2,416(6)
Lu^{3+}	0,86	-3,4	75,71 [34]	1,93	1,276(5)	2,344(5)

* für Eu^{2+}, $I4/mmm$ bei 638 K.

1.4 Ternäre Lanthanoid-Urandicarbide $Ln_xU_{1-x}C_2$

Im Bereich der ternären Lanthanoid-Urandicarbide wurden bisher lediglich die Elemente Lanthan[1,57], Cer[1,57] und Gadolinium[2,59] untersucht.
McColm et al. untersuchten 1972[1] und 1991[57] unter anderem das Phasenverhalten der ternären Lanthan- und Cer-Urandicarbide. Dabei wird die Mischkristallreihe von $Ln_xU_{1-x}C_2$ (Ln = La, Ce) als Mischreihe mit einem Übergang vom innenzentrierten tetragonalen zum kubisch flächenzentrierten System beschrieben. Die Randmischungen kristallisieren im Strukturtyp der eingesetzten Ausgangsverbindungen (CaC_2-I-Typ, $I4/mmm$, Z = 2). Steigt der UC_2- bzw. LnC_2-Anteil, bildet sich die kubische Hochtemperaturmodifikation des CaC_2-IV-Typ ($Fm\bar{3}m$, Z = 4) aus (vgl. Abb. 1.3), und es kommt zu Mischungslücken.

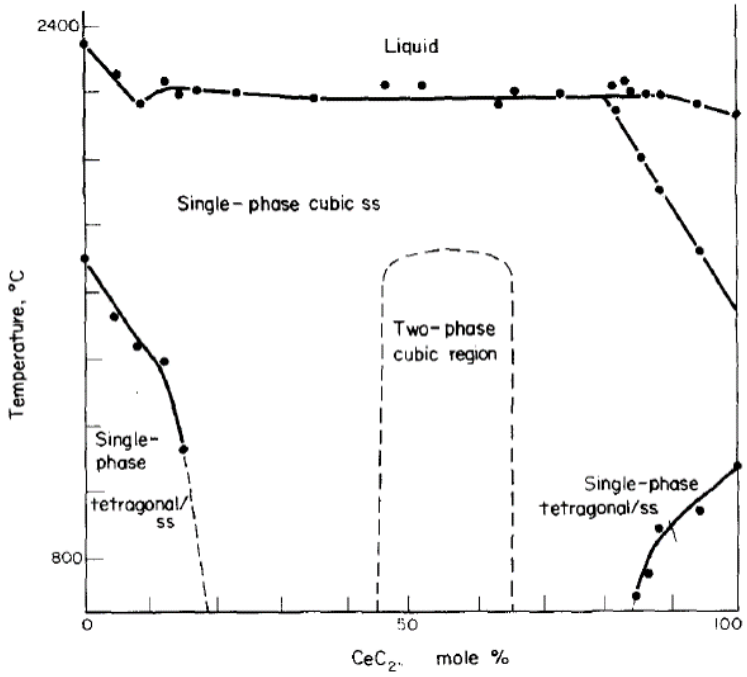


Abbildung 1.3: Thermisches Verhalten von $Ln_xU_{1-x}C_2$ (Ln = La, Ce) am Beispiel von $Ce_xU_{1-x}C_2$. Entnommen aus[57].

In der Mischkristallreihe $La_xU_{1-x}C_2$ wird die kubische Hochtemperaturmodifikation zwischen $x = 0{,}087$ und 0,83 gefunden, deren Volumen sich mit steigendem Lanthananteil wie zu erwarten vergrößert. Eine Mischungslücke wie in Abbildung 1.3 konnte für $La_xU_{1-x}C_2$ nicht gefunden werden.[57]
Bei $Ce_xU_{1-x}C_2$ liegen die Grenze zur Ausbildung der tetragonalen bzw. kubischen Phase bei einem Ceranteil von $x = 0{,}16$ und 0,81. Bei Raumtemperatur liegt zudem eine Mischungslücke von ca. $x = 0{,}45$ bis 0,65 vor, in der sich zwei kubische Phasen mit unterschiedlichen Gitterkonstanten bilden. Ferner traten bei gesinterten Proben Verunreinigungen mit UC auf. Aufgrund eines unerwartet geringen Anstiegs der

Gitterparameter im Bereich von $x = 0{,}16$ bis 0,6, vermuteten *McColm et al.*, dass vierwertiges Cer vorliegen müsste. Messungen der magnetischen Suszeptibilität mit $x = 0{,}32$ und 0,66 ergaben dabei, dass Cer bei $x = 0{,}62$ in der Oxidationsstufe +4 und bei $x = 0{,}32$ zu jeweils 50 % in +3 und +4 vorliegt. Durch Neutronenbeugungsexperimente an den Zusammensetzungen $x = 0{,}33$ und 0,67 konnte *Atoji* wiederum nur Cer in der dreiwertigen Form nachweisen.[57,60]

1964 untersuchten *Wallace et al.* die Mischkristallreihe $Gd_xU_{1-x}C_2$. Oberhalb von 1785 °C liegt eine vollständige Mischbarkeit in der kubischen Hochtemperaturmodifikation vor. In dem Temperaturbereich von 1785 °C bis 1510 °C bildet sich zwischen den Zusammensetzungen $x = 0$ und 0,2 ein zweiphasiges System (tetragonal und kubisch) aus. Unterhalb von 1525 °C ist die Mischkristallreihe thermodynamisch nicht stabil und zersetzt sich zu $Gd_xU_{2-x}C_3$ + C. Durch Temperaturquenchen können aus der Schmelze die metastabilen Dicarbide erhalten werden. Ferner wurde der Phasenübergang vom tetragonalen zum kubischen System von $Gd_xU_{1-x}C_2$ untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass der Phasenübergang mit zunehmenden Mischanteilen bei geringeren Temperaturen stattfand und das Temperaturminimum mit 1155 °C bei $Gd_{0,66}U_{0,34}C_2$ erreicht war.[2]
1977 untersuchten *Vasudeva Roa et al.* die Bildungsenergie der Mischkristallreihe $Gd_xU_{1-x}C_2$ (mit $x = 0{,}2-0{,}8$) in einem Temperaturbereich von 1185 bis 1400 °C und konnten die Mischbarkeit der beiden Dicarbide bestätigen.[59]

1.5 XANES-Spektroskopie

Unter dem Begriff **XANES** (eng.: ***X**-ray **a**bsorption **n**ear **e**dge **s**pectroscopy*; de.: Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie) oder aber auch **NEXAFS** (***n**ear **e**dge **X**-ray **a**bsorption **f**ine **s**tructure*) wird eine Unterkategorie der **XAS** Spektroskopie (eng.: ***X**-ray **a**bsorption **s**pectroscopy*; de.: Röntgenabsorptionsspektroskopie) verstanden.

Um einen Überblick über das Themengebiet zu verschaffen, werden zunächst die grundlegenden Prinzipien von XAS erläutert und später auf XANES eingegangen.[61,62]

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie und wechselwirkt dort mit dessen Elektronendichte, können unterschiedliche Effekte einsetzen:

- Bei einer elastischen Streuung werden eintretende Photonen abgelenkt, wobei kein Energieaustausch stattfindet. Ein Spezialfall wäre hier die Röntgenbeugung.
- Bei einer inelastischen Streuung haben die austretenden Photonen eine geringere Energie als beim Eintritt. Dieses Verhalten entspricht z. B. der Raman-Spektroskopie.
- Bei einer Absorption werden Elektronen durch Photonen in ein höheres Energieniveau angehoben, wodurch ein angeregter Zustand entsteht. Dieser angeregte Zustand kann durch Fluoreszenz von energieärmeren Photonen abgebaut werden.

Für die XAS-Spektroskopie ist die Absorption der entscheidende Vorgang. Durchströmt Röntgenstrahlung eine Substanz, wird die Intensität der Strahlung nach folgender Exponentialgleichung reduziert:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\mu l}, \tag{1.1}$$

mit I_0 und I_t der Intensität der Strahlung vor und hinter der Probe, l der Probenlänge und μ dem linearen Absorptionskoeffizient (auch Schwächungskoeffizient genannt). Gleichung 1.1 ist auch bekannt als das *Lambert-Beer*'sche Gesetz mit $(\ln(I_0/I_t) = \mu l)$. Wird μ durch die Dichte ρ geteilt, wird der Massenschwächungskoeffizient μ_m erhalten. Dieser ist für alle Elemente bekannt. Durch gewichtetes Addieren w_i der einzelnen Komponenten i einer Verbindung kann das Absorptionsverhalten jeder Verbindung bestimmt werden:

$$\ln(\frac{I_t}{I_0}) = \sum_i w_i l_i \left(\frac{\mu_m}{\rho}\right)_i. \tag{1.2}$$

Durch eine hohe Kernladungszahl haben schwere Elemente mehr Elektronen in tieferliegenden Energieniveaus, wodurch die Wechselwirkung mit der Röntgenstrahlung

erhöht wird.
Die Wechselwirkung sinkt mit steigender Photonenenergie (vgl. Abb. 1.4). Ist die Energie der Photonen genau auf demselben Niveau der Bindungsenergie der kernnahen Elektronen, steigt die Absorption sprunghaft an.

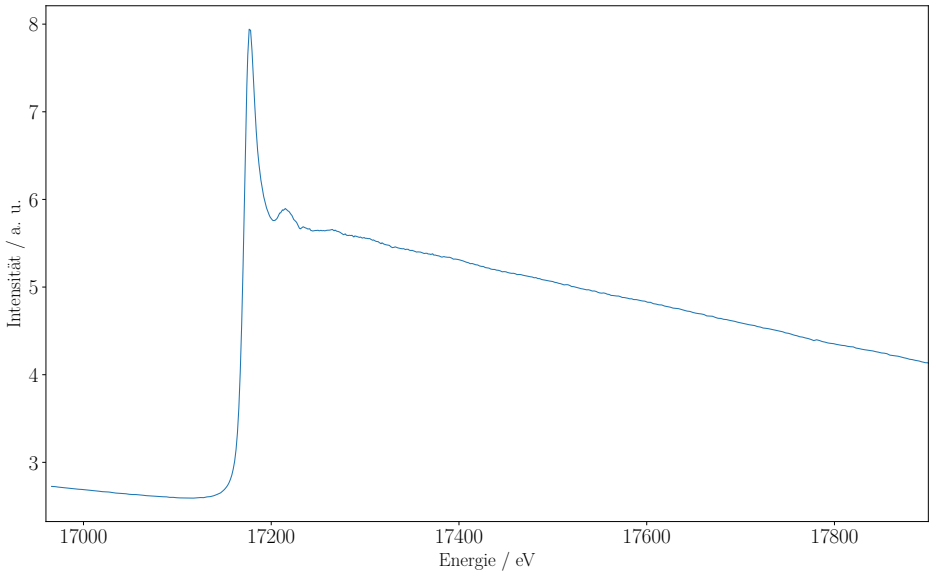


Abbildung 1.4: Verhalten von Röntgenstrahlung bei Durchstrahlung einer Substanz.

Diese Stelle wird Absorptionskante genannt. Nach gängiger Konvention wird die Absorptionskante alphabetisch nach der Hauptquantenzahl benannt. So steht K für $n=1$, L für $n=2$, M für $n=3$ und so weiter. Somit beschreibt die K-Kante eine Anregung eines Elektrons aus dem $1s$-Orbital. Bei der L-Kante kommen neben dem $2s$-Orbital noch drei $2p$-Orbitale hinzu. Für die Unterscheidung werden dem Buchstaben der Absorptionskante Indizes angehängt. So wird eine Anregung aus dem $2s$-Orbital als L_I-bezeichnet. Werden Elektronen aus einem $2p$-Orbital angeregt, werden zwei mögliche Kanten unterschieden: L_{II} und L_{III}. Bei der Anregung eines Elektrons entsteht ein Loch im $2p$-Niveau, und es wird eine Unterschale mit $2p^5$-Konfiguration gebildet. Durch Kombination der Nebenquantenzahl (Bahnquantenzahl oder auch Drehimpulsquantenzahl) l (1 für ein p-Orbital) und der Spinquantenzahl m_s (hier $\frac{1}{2}$) wird ein Gesamtdrehimpuls j nach

$$j = l \pm m_s \tag{1.3}$$

von 3/2 und 1/2 erhalten, welche als $2p_{3/2}$ und $2p_{1/2}$ beschrieben werden. Nach den *Hund*'schen Regeln liegt $2p_{1/2}$ energetisch niedriger als $2p_{3/2}$ und wird der L_{II}-Kante zugeordnet. In der Regel wird die L_{III}-Kante bei Untersuchungen bevorzugt. Der Grund dafür ist vor allem die höhere Entartung des $j = 3/2$ Zustandes mit vier Elektronen im Gegensatz zu zwei Elektronen im Zustand $j = 1/2$ und der damit einhergehenden höheren Wahrscheinlichkeit von Wechselwirkungen. Bei leichteren

Elementen liegen die beiden Kanten teilweise so nah beieinander, dass lediglich bei der L_{III}-Kante davon ausgegangen werden kann, dass alle sichtbaren Effekte nur von dieser Anregung stammen. In XANES-Spektren der L_{II}-Kante können darüber hinaus Effekte sichtbar sein, die auf eine Anregung der L_{III}-Kante zurückzuführen sind.

1.5.1 Effekte in der XANES-Spektroskopie

Wie in Abbildung 1.5 (S. 13) zu sehen ist, sind in einem XANES-Spektrum mehrere markante Merkmale vorhanden. Im XANES-Bereich können vor der Absorptionskante bereits Vorkantenpeaks entstehen, die einen Quadrupol-Übergang von z. B. $1s$ nach nd entsprechen und durch Wechselwirkung vom untersuchten Element mit umgebenden Liganden oder Gegenionen entstehen können. Danach erfolgt ein rasanter Anstieg der Intensität mit einem Übergang, im Fall der L_{III}-Kante, von $2p_{3/2}$ nach $(2+n)d$. Dieser Anstieg ist die Absorptionskante, hier werden die Elektronen in ein höheres Energieniveau angehoben. Sind in dem Zielorbital freie Plätze vorhanden, entsteht die *white line* (WL), die auf der Kante aufsitzt. Kurz danach (ca. 50 eV hinter der Kante) fängt der EXAFS-Bereich (eng.: ***e**xtended **X**-ray **a**bsorption **f**ine **s**tructure*) an. In diesem Bereich sind konstruktive und destruktive Interferenzen von mehrfach gestreuten freien Elektronen zu sehen. Der EXAFS-Bereich wird in dieser Arbeit nicht betrachtet und daher hier nicht weiter besprochen.
Der XANES-Bereich kann als eine Art Abbild oder Fingerabdruck der Oxidationsstufe, der Zustandsdichte und der Interaktion mit umgebenden Atomen des untersuchten Elements verstanden werden.

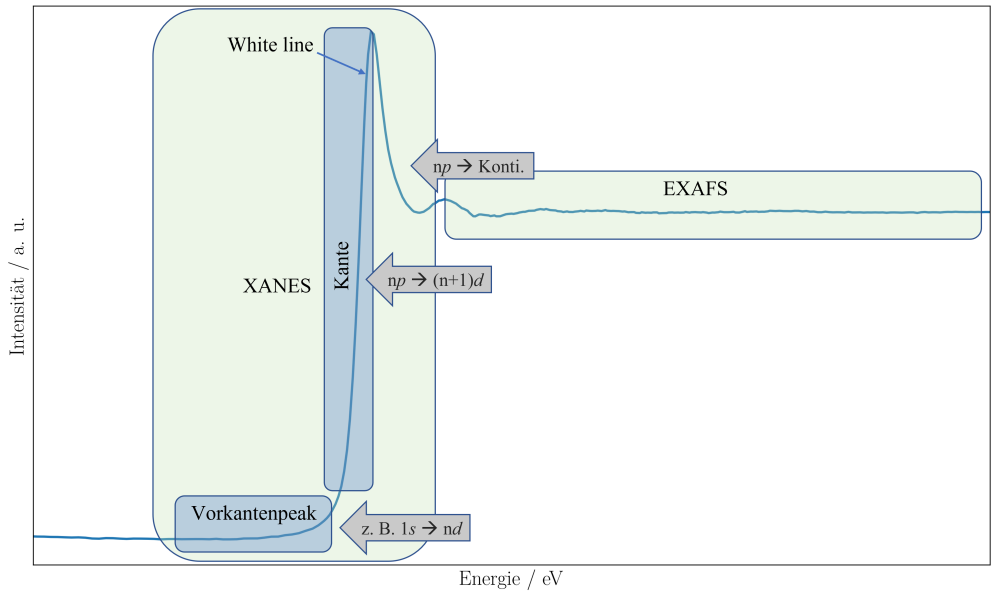


Abbildung 1.5: Darstellung eines normierten XAS-Spektrums mit Benennung der Bereiche und Effekte.

Absorptionskante

An der Absorptionskante wird ein Elektron in ein unbesetztes Valenz- oder Leitungsband angehoben. Dabei werden in der Regel die erlaubten Dipolübergänge nach der *Laporte*-Regel $\Delta l = \pm 1$ beachtet. So kann ein Elektron vom $1s$-Orbital ($l = 0$) in ein np-Orbital ($l = 1$) wechseln. Bei der Anregung von Elektronen aus den p-Orbitalen kann in zwei mögliche Zustände angeregt werden: s und d. Dabei ist der Übergang in d-Orbitale wahrscheinlicher.

Position der Absorptionskante

In der Geschichte der XANES-Spektroskopie gab es mehrere Ansätze, um die Energie der Absorptionskante E_0 zu bestimmen. Darunter ist zum einen die Bestimmung der Energie an der Hälfte des Kantensprungs, zum anderen die Bestimmung der Energie des Wendepunkts über die erste Ableitung bzw. den Nulldurchgang der zweiten Ableitung der Kantenfunktion. Heutzutage wird in der Regel die zweite Methode angewendet.
Um ein Elektron in ein höheres Energieniveau anzuheben, muss die Photonenenergie der Bindungsenergie des Elektrons entsprechen. Die Bindungsenergie hängt stark von der effektiven Ordnungszahl (Z_{eff}) ab, also dem Anteil der Kernladung, die jedes Elektron für sich wahrnimmt. Wird Z_{eff} zum Beispiel durch eine Erhöhung der Oxidationsstufe, durch die Änderung einer Gesamtladung von Komplexen oder durch elektronegativere Bindungspartner angehoben, wird ebenfalls die Bindungsenergie erhöht und die Kante zu einer höheren Energie verschoben. Bei einer Anregung in ein unbesetztes Valenzorbital wird zudem die Bindungsenergie dieses Orbitals beeinflusst. Die Kantenverschiebung entspricht dann dem Energieunterschied der beteiligten Orbitale. Handelt es sich bei dem Übergang des Elektrons um einen *Charge-Transfer*-Vorgang, wird die Energie des Zielorbitals in der Regel wenig verändert und die Absorptionskante ist „überwiegend“ von der Bindungsenergie des Ausgangsorbitals abhängig.

Eine Aussage über die Oxidationsstufe eines Elements allein anhand der Lage der Absorptionskante ist nicht trivial, wenn nicht sogar unmöglich. In der Literatur wird die absolute Energie der Absorptionskante häufig genutzt, um die Oxidationsstufe von Elementen mittels Standards zu bestimmen. Aus den oben genannten Gründen sind unterschiedliche Systeme nur sehr schwer zu vergleichen. Innerhalb eines Systems kann die Lage der Kante jedoch eine Auskunft über die Valenz geben.
Eine Studie an der K-Kante von Chrom zeigt eindrucksvoll, wie die Kantenenergie durch die Änderung von Liganden verschoben werden kann. So kann die Kante in oxidischen Chromverbindungen mit unterschiedlichen Oxidationsstufen (0 bis VI) um ca. 9 eV verschoben werden. Gleichzeitig wird gezeigt, dass eine fast gleich große Verschiebung (ca.

8 eV) erreicht werden kann, indem bei $Cr^{III}Cl_3$(L)-Komplexen die Liganden ausgetauscht werden. Die Autoren führen dies auf eine unterschiedliche Überlappung von Orbitalen der Liganden mit dem Zielorbital zurück.[63]
Ein ähnliches Verhalten ist auch bei Uranverbindungen bekannt. So liegen, bedingt durch den kurzen Abstand der Uranyl-Sauerstoffatome zum Uran, die U-L_{III}-Absorptionskanten von $[UO_2Py_5][KI_2Py_2]$ (U(V)) und $UO_2(NO_3)_2(H_2O)_6$ (U(VI)) bei höheren und niedrigeren Energien als die Kante der Referenzsubstanz UO_2 (U(IV)). Die Autoren führen dies auf eine größere Wechselwirkung der U-6*d*- und O-2*p*-Orbitale und einen höheren kovalenten Charakter der Bindung zurück.[64]
Für Uranoxide mit U^{IV} (UO_2) und U^{VI} (UO_3) wird eine Differenz der Kantenenergie von ca. 4[65] bis 5 eV[66] gefunden.

White line

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron angeregt wird, ist umso größer, je mehr freie Zustände in dem zur Anregung vorgesehenen Orbital sind. Liegen unbesetzte Zustände im Zielorbital vor, wird ein markanter Peak erhalten: die *white line* (WL). Sind die Zustände gefüllt, geht das Elektron unmittelbar ins Kontinuum über und es erscheint keine WL. Dies lässt sich anhand der Übergangsmetalle Tantal bis Gold gut verfolgen. Steigt die Besetzung der 5*d*-Orbitale, sinkt die Fläche unter der WL A_{WL}, bis sie bei Gold aufgrund vollbesetzter *d*-Zustände nicht mehr sichtbar ist (Abb. 1.6).
Somit ist die WL ein Indikator für freie Energiezustände in den Zielorbitalen und spiegelt Veränderungen von Elektronendichte in z. B. einer Mischkristallreihe wider.
Durch die Überlappung der Effekte kann die WL zu einem sehr komplexen Gebilde werden, wodurch eine Vorhersage der energetischen Lage und Form sehr schwierig ist.

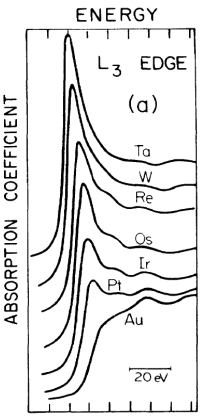


Abbildung 1.6: *White line* bei unterschiedlichen 5*d*-Elementen.[67]

XANES-Vorhersagen

Der XANES-Bereich spiegelt in einer gewissen Weise die komplette Elektronendichteverteilung (kurz DOS, *density of states*) um das untersuchte Atom wider. Der Anregungsprozess eines kernnahen Elektrons in ein höheres Energieniveau kann durch einen Vielelektronenübergang beschrieben werden. Die Berechnung eines solchen Systems ist nicht trivial. Daher gab es eine Vielzahl von theoretischen Ansätzen, um XANES-Spektren zu berechnen. Zu den genutzten Methoden gehören *atomic multiplets*, *configuration interaction* (CI), *Time-dependent*

density functional theory (TDDFT), *dynamical mean-field theory* (DMFT), *multichannel multiple scattering* und Ansätze basierend auf der *Bethe-Salpeter*-Gleichung (BSE). Keine dieser Methoden ist jedoch universell einsetzbar, hinreichend präzise und mit einem vertretbaren Rechenaufwand durchzuführen.[62]
Die Berechnung von XANES-Spektren ist heutzutage auch mit leistungsfähigeren Computern immer noch eine Herausforderung. *State of the art* sind Berechnungen, die auf der *atomic multiplet* Theorie basieren.[68,69]

2 Zielsetzung

Die Lanthanoiddicarbide (mit Ausnahme von Europiumdicarbid) und Urandicarbid kristallisieren bei Raumtemperatur isotyp im tetragonalen CaC_2-I-Typ ($I4/mmm$, Nr. 139, Z = 2).[36,51] Trotz des identischen Aufbaus der binären Carbide sind die Mischkristallverbindungen dieser beiden Carbidgruppen bisher nur spärlich untersucht. Bisweilen gibt es in der Literatur lediglich Beispiele der Lanthanoid-Urandicarbide von Lanthan, Cer und Gadolinium, die aufgrund der Ionenradiendifferenzen der Metalle ein heterotypes Mischverhalten mit Mischungslücken aufweisen. Dabei geht der Strukturtyp vom tetragonalen in die kubische Hochtemperaturmodifikation des CaC_2-IV-Typs ($Fm\bar{3}m$, Nr. 225, Z = 4) über.[1,2] Die Elektronenstruktur in solchen Mischkristallverbindungen ist bisher unklar. *McColm et al.* postulierten bei $Ce_xU_{1-x}C_2$ aufgrund einer geringen Änderung der Gitterparameter mit steigendem x und Messungen der magnetischen Suszeptibilität einen Valenzwechsel von Ce^{4+} nach Ce^{3+}.[1] Jedoch konnte *Atoji* durch Neutronenbeugungsexperimente an $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit den Zusammensetzungen $x = 0{,}33$ und x=0,66 lediglich dreiwertiges Cer nachweisen.[60]

Das Ziel der vorliegenden Dissertation ist die Darstellung und Untersuchung der bisher unbekannten Lanthanoid-Urandicarbide des Typs $Ln_xU_{1-x}C_2$. Ein besonderer Fokus wird dabei auf das Phasenverhalten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gelegt. Ferner steht die Untersuchung der elektronischen Strukturen mittels XANES-Spektroskopie an den L_{III}-Absorptionskanten der Metalle im Vordergrund. Anhand dieser lässt sich die Besetzung der Ln-5*d*- und U-6*d*-Orbitale und eine mögliche Korrelation zwischen dem Phasenverhalten und einem Valenzwechsel untersuchen.

Werden die Lanthanoiddicarbide und das Urandicarbid als rein ionische Verbindungen betrachtet, können sie als $(Ln^{3+})(C_2{}^{3-})$ und $(U^{4+})(C_2{}^{4-})$ beschrieben werden. Aufgrund des sowohl metallischen als auch kovalenten Charakters der M–C-Bindung ist diese Modell aber nicht ausreichend. An YbC_2 konnte mittels kombinierter Methoden, unter anderem der XANES-Spektroskopie, ein gemischtvalenter Zustand des Ytterbiums von 2,8 bestimmt werden.[70]
In der Mischkristallreihe $Yb_xCa_{1-x}C_2$ der isotypen Dicarbide CaC_2 und YbC_2 ist ein Valenzwechsel des Ytterbiums zu beobachten. Dieser ist eng mit einem Strukturwechsel vom tetragonalen CaC_2-I-Typ zum monoklinen CaC_2-II-Typ ($C2/c$,

Z=4) verknüpft und konnte durch die Untersuchung der L_{III}-Absorptionskante mittels XANES-Spektroskopie aufgeklärt werden.[49] Ein ähnliches Verhalten wurde auch bei den Verbindungen $Yb_xSr_{1-x}C_2$ und $Yb_xBa_{1-x}C_2$ gefunden. Die Valenz des Ytterbiums hängt in diesen Strukturen eng mit den auftretenden Strukturtypen zusammen. So begünstigen monokline und kubische Strukturen den zweiwertigen Zustand des Ytterbiums, wohingegen eine tetragonale Struktur den dreiwertigen Zustand stabilisiert.[71] Wie oben erwähnt, ist bei $Ce_xU_{1-x}C_2$ ein ähnliches Verhalten postuliert worden, konnte aber bisher noch nicht eindeutig belegt werden.

Die elektronische Struktur von Verbindungen mit $4f$- und vor allem $5f$-Elementen ist in der Wissenschaft bisher verhältnismäßig wenig erforscht worden. Aufgrund der hohen Anzahl an Elektronen, der relativistischen Effekte und dem bivalenten Charakter der f-Orbitale, die sowohl kernnah als auch an Bindungen beteiligt sein können, sind Berechnungen an Verbindungen mit den $4f$- und $5f$-Elementen sehr zeitaufwendig oder mit dem heutigen Stand der Theorie und Technik nicht mit einem vertretbaren Zeitaufwand zu bewerkstelligen. Daher können XANES-Untersuchungen an systematisch veränderbaren Systemen, wie Mischkristallreihen, eine gute Grundlage schaffen, um das Verständnis dieser Verbindungen zu verbessern.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Analysemethoden

3.1.1 XRPD

Aufgrund der hohen Absorption von Uran und den Lanthanoiden für Röntgenstrahlung ist eine Aufnahme von Röntgenpulverdiffraktogrammen an einem üblichen Laborgerät mit Mo-Strahlung nicht zufriedenstellend. Daher wurden sämtliche Proben, die in dieser Arbeit dargestellt wurden, an einer Synchrotronquelle (DELTA BL 09[72], Dortmund und PETRA III BL P02.1[73], Hamburg) untersucht.
Es fällt auf, dass die 00*l*-Reflexe bei Proben mit einem höheren Urananteil verbreitert sind (vgl. z. B. Abb. 3.16, S. 44). Dies lässt darauf schließen, dass eine Unordnung entlang der kristallographischen *c*-Achse herrscht. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass UC_2 wie in Kapitel 1.1 (S. 2) beschrieben unterstöchiometrisch vorliegen kann und anstelle der C_2-Hantel nur ein einfaches Kohlenstoffatom vorliegt und somit eine gewisse Varianz entlang der *c*-Achse herrscht. Um die Gitterparameter aus den untersuchten Verbindungen zu bestimmen, wurden *Le Bail*-Fits[74,75] in TOPAS 5[76] durchgeführt. Für eine verbesserte Anpassung der *Le Bail*-Fits wurde das *Stephens Model*[77] „tetragonal high“ mit einer anisotropen Verbreiterung der 00*l* Reflexe und einem 100 %igen Lorenzanteil verfeinert.

3.1.2 XANES

Die Messungen der XANES-Spektren wurden am DELTA in Dortmund an der BL 08[78] für die Untersuchung der U-L_{III}-Kante und BL 10[79] für die Ln-L_{III}-Kante in Transmission durchgeführt. In diesem Abschnitt wird kurz auf die Besonderheiten der hier durchgeführten und dargestellten Messungen eingegangen. Nähere Details zu den Geräten und der Auswertungsstrategie sind in Kapitel 5.1.3 (S. 85) zu finden.
Messungen der U-L_{III}-Kante mit einer Energie von ca. 17,2 keV erwiesen sich als unproblematisch. Bei dieser hohen Energie ist die Absorption der Luft und Matrix der Proben nicht relevant. Bei den Lanthanoiden verhält es sich anders. Mit einer Energie der Ln-L_{III}-Kanten von ca. 5,72 keV[80] für Cer und bis zu 9,24 keV[80] für Lutetium spielen die Absorption der Luft und der Matrix mit einem hohen Anteil an

Uran eine stärkere Rolle. Daher war es problematisch, vor allem bei den leichteren Lanthanoiden (Cer und Praseodym) und Proben mit einem hohen Urananteil, Spektren mit annehmbarer Qualität zu erhalten.
Eine direkte Bestimmung der Oxidationsstufe der untersuchten Elemente ist mit den Messungen der L_{III}-Kante nicht möglich. Um dies zu bewerkstelligen, müssten Standards mit definierten Zuständen verglichen werden, die exakt dem System entsprechen, welches untersucht werden soll. Daher werden in der Diskussion ausschließlich die Eckdaten der Spektren aufgetragen und verglichen. Dazu zählen die Lage bzw. Energie des Maximums der *white line* E_{WL}, der Absorptionskante E_0 und die Fläche unter der WL A_{WL}. Anhand dieser Parameter lässt sich die Änderung und Verschiebung bzw. Verteilung der Elektronen innerhalb der Mischkristallreihen beschreiben. Als Indikator für die Veränderung der Elektronendichten werden die Steigungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der jeweiligen Parameter ermittelt. Da einige Spektren eine gewisse Streuung bzw. Sprünge aufweisen, dient die ermittelte Steigung lediglich als Anhaltspunkt und Diskussionsgrundlage.

Aufgrund der metallischen Eigenschaften und der unterschiedlichen Besetzung der C_2-π^*-Orbitale für LnC_2 und UC_2 (siehe Abb. 1.2, S. 3) ist zu erwarten, dass sich mit zunehmendem Ln-Anteil die Elektronendichte im Leitungsband, welches durch Überlappung der C_2-π^* mit den 5- bzw. 6d- und 4- bzw. 5f-Orbitalen der Metalle gebildet wird, verändert. So sind zwei Szenarien vorstellbar: Sind die Elektronen homogen im Leitungsband verteilt, wird mit steigendem Lanthanoidanteil die Elektronendichte sowohl am Lanthanoid als auch am Uran verringert (vgl. Abb. 3.1, rechts unten); Ist die Verteilung der Elektronendichte heterogen und haben die an den Bindungen beteiligten Orbitale ein unterschiedliches Energieniveau, kann eine heterogene Verteilung der Elektronendichte entstehen (vgl. Abb. 3.1, rechts oben). Sollte es zu einer Änderung der Elektronenverteilung kommen, lässt sich dies anhand einer Änderung von A_{WL} erkennen.

3.1.2.1 Auswertung der XANES-Spektren

Für die Bestimmung der Fläche und Position der WL wurden *Least-Squares*-Anpassungen durchgeführt. Um die Kante zu approximieren, wurde eine Arkustangens-Funktion verwendet. Um eine Vergleichbarkeit herzustellen, wurde der Kurvenverlauf konstant gehalten und nur der Mittelpunkt in x-Richtung verschoben. Für die Modellierung der WL wurde die kleinstmögliche Anzahl Gaußkurven verwendet. Bei den Ln-L_{III}-XANES-Spektren genügte eine Gaußkurve für eine zufriedenstellende Anpassung (Abb. 3.2, S. 22). Für die Spektren der Urankante wurden zwei Gaußkurven verwendet (Abb. 3.3, S. 22). Dabei spiegelt die erste Gaußkurve den Übergang von

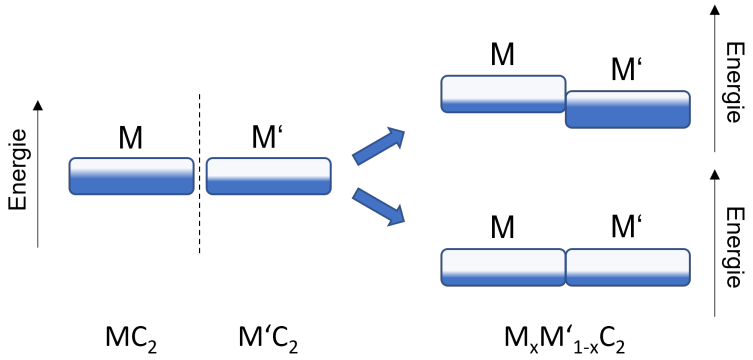


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der möglichen Elektronendichteverteilung in den Leitungs- und Valenzbändern der ternären Carbide: vor der Reaktion (links), nach der Reaktion zu $M_xM'_{1-x}C_2$ mit einer heterogenen Verteilung (rechts oben) und einer homogenen Verteilung (rechts unten).

$2p_{3/2}$ nach $6d$ wieder. Die Schulter zu höheren Energien an der WL entsteht durch eine konstruktive Interferenz von gestreuten freien Elektronen und wird in der Literatur ebenfalls bei Uranyl-[81] bzw. Plutonylverbindungen[82] beobachtet und spiegelt dort die axial liegenden Sauerstoffatome wider. Da in den untersuchten Carbiden die Kohlenstoffatome axial zum Uranatom stehen, kann ebenfalls von einer konstruktiven Interferenz ausgegangen werden. Die Absorptionskanten wurden mit dem Programm *Athena*[83], welches den IFEFFIT-Algorithmus verwendet, durch die Bestimmung des Nulldurchgangs der zweiten Ableitung des normierten XANES-Spektrums ermittelt.
Einige der XANES-Spektren weisen ein spitzes Signal vor und/oder hinter der WL auf, das durch einen Fehler im Monochromator entstanden ist. Dieses Signal hat aber keinen Einfluss auf die Auswertung. Da das Signal immer an der selben Position erscheint, kann es als Indiz für eine erfolgreiche Korrektur der Spektren dienen. Aufgrund des Aufbaus der BL 10 wurde in regelmäßigen Abständen eine Nick-Folie als Standard vermessen und die gemessenen Spektren gegen diese Verschiebung kalibriert.

3.1.3 EDX

Um das genaue Verhältnis der Metalle in den dargestellten Produkten zu überprüfen, wurden EDX-Messungen (Energiedispersive Röntgenspektroskopie) an einem REM-Gerät (Rasterelektronenmikroskop) durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Lanthanoide bei der Synthese im Lichtbogen teilweise stark verdampfen. So ist z. B. bei Proben mit einem Sollanteil von Samarium $x = (n(\mathrm{Sm})/(n(\mathrm{U}) + n(\mathrm{Sm})))$ von 0,5 nach der Synthese nur noch ein Anteil von 0,11 zu finden. Somit ist die Synthese von $Sm_xU_{1-x}C_2$ mittels Lichtbogen nicht zielführend.
Insgesamt wurden EDX-Messungen von den Mischkristallreihen mit Sm, Tb, Dy, Ho, Er und Tm durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1 (S. 23) aufgeführt.

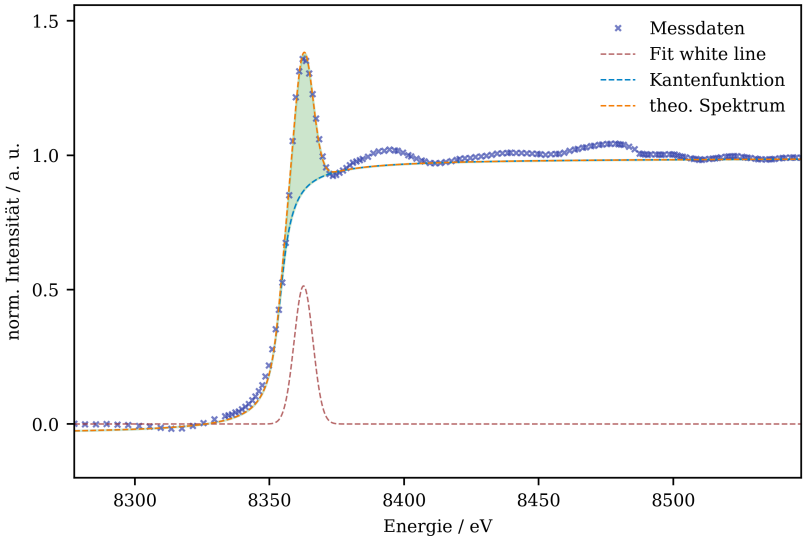


Abbildung 3.2: Beispiel für eine *Least-Squares*-Anpassung für die XANES-Spektren an der Ln-L_{III}-Kante.

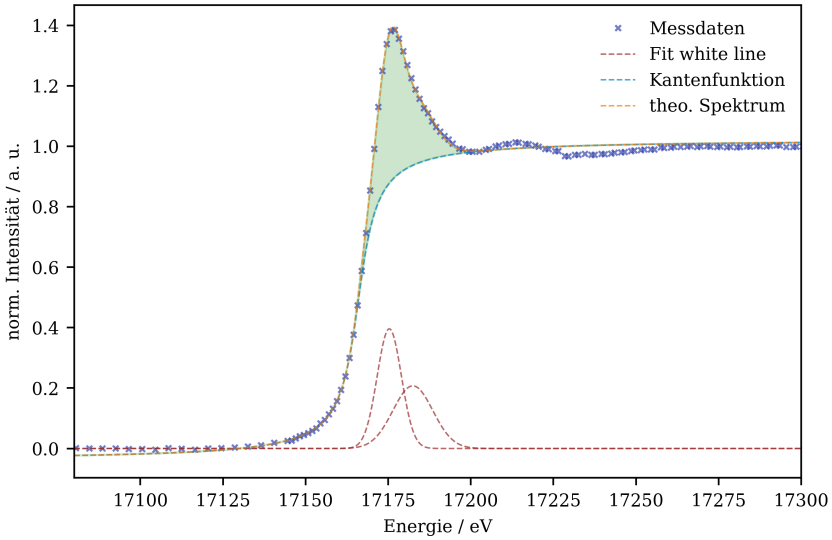


Abbildung 3.3: Beispiel für eine *Least-Squares*-Anpassung für die XANES-Spektren an der U-L_{III}-Kante.

Die Messungen der Mischkristallreihen mit Samarium wurden vorzeitig abgebrochen, nachdem ersichtlich war, dass ein Großteil des Samariums bei der Synthese verdampft. Samarium hat einen ca. 300 °C niedrigeren Schmelzpunkt und ca. 500 °C niedrigeren Siedepunkt als die anderen Lanthanoiden, wodurch dieses Verhalten von Reaktionen mit Samarium erklärt werden kann (Tab. 3.1, S. 23). Jedoch konnten Reaktionen mit Thulium, dessen Siedepunkt noch unter dem von Samarium liegt, erfolgreich durchgeführt werden. Somit scheint der niedrige Schmelzpunkt ausschlaggebend für dieses Verhalten zu sein.
Insgesamt kann festgestellt werden, dass vor allem bei den Mischungen mit einem geringen Lanthanoidanteil verhältnismäßig viel Lanthanoid verdampft. Anhand dieser Untersuchungen wurden die hier erhaltenen Verhältnisse anstelle der eingesetzten Eduktverhältnisse für die Auswertungen verwendet. Für eine bessere Übersicht werden in den dargestellten Diagrammen jedoch die eingesetzten Eduktverhältnisse für die Benennung der Proben angegeben.

Tabelle 3.1: Ergebnisse der EDX-Analysen von $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Tb, Dy, Ho, Er und Tm und Angabe der Schmelz- und Siedepunkte der Lanthanoide.

Soll x	Sm	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
0,1	-	0,091(3)	0,061(4)	0,043(2)	0,0696(2)	0,046(8)
0,3	-	0,307(4)	0,213(18)	0,243(3)	0,303(3)	0,244(11)
0,45	0,16	-	-	-	0,491(13)	-
0,5	0,11	0,521(1)	0,488(15)	0,455(4)	0,476(10)	0,405(11)
0,6	-	-	-	-	0,612(10)	-
0,7	-	0,672(4)	0,590(7)	0,664(3)	-	0,698(13)
0,8	0,72	-	-	-	0,823(4)	-
0,9	-	0,916(5)	0,919(7)	0,907(2)	0,901(3)	0,906(3)
Smp.[6] / °C	1072	1360	1409	1470	1522	1545
Sdp.[6] / °C	1804	2480	2335	2720	2510	1725

3.2 Ergebnisüberblick Mischkristallreihen

Alle in dieser Arbeit dargestellten Produkte wurden in einem Lichtbogenofen unter inerter Argonatmosphäre mit einem Druck von 600–650 mbar und einer Stromstärke von 5–30 A dargestellt. Umgesetzt wurden die pulverförmigen Edukte UO_2 mit ausgeheiztem Graphit (Überschuss von 5 %) und dem jeweiligen Lanthanoid. Dieses Gemisch wurde in einer Handschuhbox in einem Mörser vermengt und mittels einer Handpresse zu einer Tablette gepresst. Die Tablette wurde anschließend in den Lichtbogenofen überführt und auf einem wassergekühlten Messingherz zu einer Schmelzkugel aufgeschmolzen (Abb. 3.5, S. 25). Die Reaktion erfolgt gemäß:

$$x\,\mathrm{Ln} + 1-x\,\mathrm{UO_2} + 4-2x\mathrm{C} \longrightarrow \mathrm{Ln}_x\mathrm{U}_{1-x}\mathrm{C}_2 + 2-2x\mathrm{CO}.$$

Beim Überführen der Schmelzperle aus dem Lichtbogenofen in ein Schlenkrohr kamen die Produkte kurzzeitig in Kontakt mit Luft und wurden dann, unter inerten Bedingungen, in eine Handschuhbox überführt.
Alle Produkte weisen einen metallischen Glanz auf, variieren in der Farbigkeit von grau (UC_2) bis golden (LnC_2) (Abb. 3.4) und zeichnen sich durch eine große Härte aus. Dabei sind die Verbindungen bis ca. $x = 0{,}6$ metallisch grau und werden ab ca. $x = 0{,}7$ golden. Die Schmelzperlen selber sind von außen meist grau und erst beim Aufbrechen kommt ihre richtige Farbe zum Vorschein. Mit größerem Lanthanoidgehalt steigt auch die Hydrolyseempfindlichkeit.

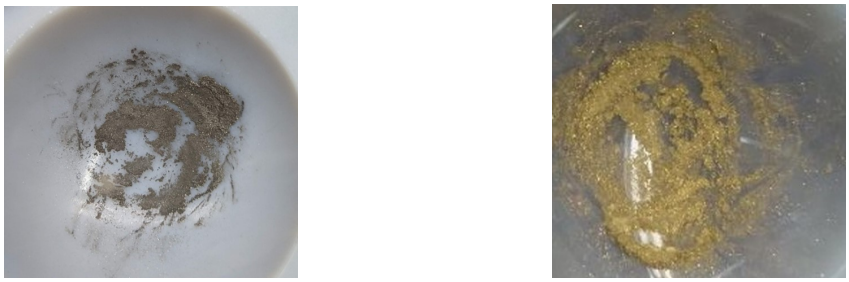


Abbildung 3.4: Aufnahmen von zerkleinerten Proben von UC_2 (links) und LuC_2 (rechts).

Abbildung 3.5: Reaktionsapparatur und -verlauf zur Synthese von (ternären)-Urandicarbiden in einem Lichtbogenofen.

3.2.1 $Ce_xU_{1-x}C_2$

Das Verhalten der Mischkristallreihe konnte, wie von *McColm et al.* beschrieben (Kap. 1.4, S. 9), im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen ist zu sehen, dass die binären Verbindungen der Mischkristallreihe in der tetragonale Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139, $Z = 2$) vorliegen. Steigt der Anteil an Cer bzw. Uran, bilden sich mehrere kubische Phasen aus (Abb. 3.6, S. 27). Während die binären Dicarbide hochkristallin vorliegen, sinkt die Kristallinität der Mischungen. So weisen vor allem die Reflexe mit einem höheren l-Anteil eine stärkere Verbreiterung auf. Im Übergang von CeC_2 zu $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$ lässt sich diese Beobachtung verfolgen. So wird der 002-Reflex (zweiter Reflex) bei $x = 0{,}9$ schwächer und breiter. Bei $x = 0{,}8$ sind die Reflexe der tetragonalen Phase nahezu verschwunden und es bildet sich die kubische Hochtemperaturmodifikation des CaC_2-IV-Typs ($Fm\bar{3}m$) aus. Bei $x = 0{,}7$ ist nur noch die kubische Phase vorhanden. Sinkt der Anteil von Cer weiter, lassen sich mehrere kubische Phasen finden, deren Reflexe teilweise sehr nah beieinander liegen und sich überlagern (siehe Abb. 3.6, S. 27). Bei $x = 0{,}1$ liegt wieder nur eine tetragonale Phase mit stark verbreiterten $00l$-Reflexen vor. Das Röntgenpulverdiffraktogramm von $x = 0{,}4$ wurde aufgrund der unüblichen Form der Reflexe vorzeitig abgebrochen, wird aber zur Vollständigkeit der Reihe gezeigt. Im Gesamten sind die Röntgenpulverdiffraktogramme im Anhang Abbildung 6.1 (S. 97) zu sehen. Somit kann das Verhalten der Mischkristallreihe, wie schon von *McColm et al.*[1] beschrieben, bestätigen werden. In den Mischkristallreihen mit $x = 0{,}3$ und $0{,}9$ entstand neben der gewünschten Mischphase zusätzlich UC (siehe Abb. 3.7, (a), S. 28).

Bei einer Auftragung der aus den *Le Bail*-Fits bestimmten Gitterparameter gegen x (Abb. 3.7 (a), S. 28) lässt sich ein linearer Zusammenhang der Gitterparameter mit der Zusammensetzung erkennen. So steigen die Gitterparameter der tetragonalen wie auch der kubischen Modifikation linear an. In der tetragonalen Phase ist zu sehen, dass sich der Gitterparameter c (▲) stärker als a (▲) ändert. Dies könnte mit einer Änderung in der Besetzung des π^*-MO zusammenhängen, wodurch der C-C-Abstand verändert wird. Das lineare Verhalten lässt sich noch besser erkennen, wenn das normierte Volumen der Elementarzellen betrachtet wird (Abb. 3.7 (b), S. 28). Für eine Vergleichbarkeit wurde das jeweilige Volumen durch Z ($Z(\text{tet.}) = 2$; $Z(\text{kub.}) = 4$) geteilt und, um eine gemittelte Aussage über alle Gitterparameter zu erhalten, die dritte Wurzel gezogen. Die aus *Le Bail*-Fits erhaltenen Gitterparameter und normierten Volumina für die Auftragung in Abbildung 3.7 (S. 28) sind in Tabelle 3.2 (S. 29) zusammengestellt. Die jeweiligen *Le Bail*-Fits sind im Anhang in Abb. 6.11–6.18 (S. 105–S 108) dargestellt.
Anhand der normierten Volumina lässt sich trotz Entstehung mehrerer Phasen ein linearer Zusammenhang mit *Vegard*'schem Verhalten erkennen. Tempern der Proben

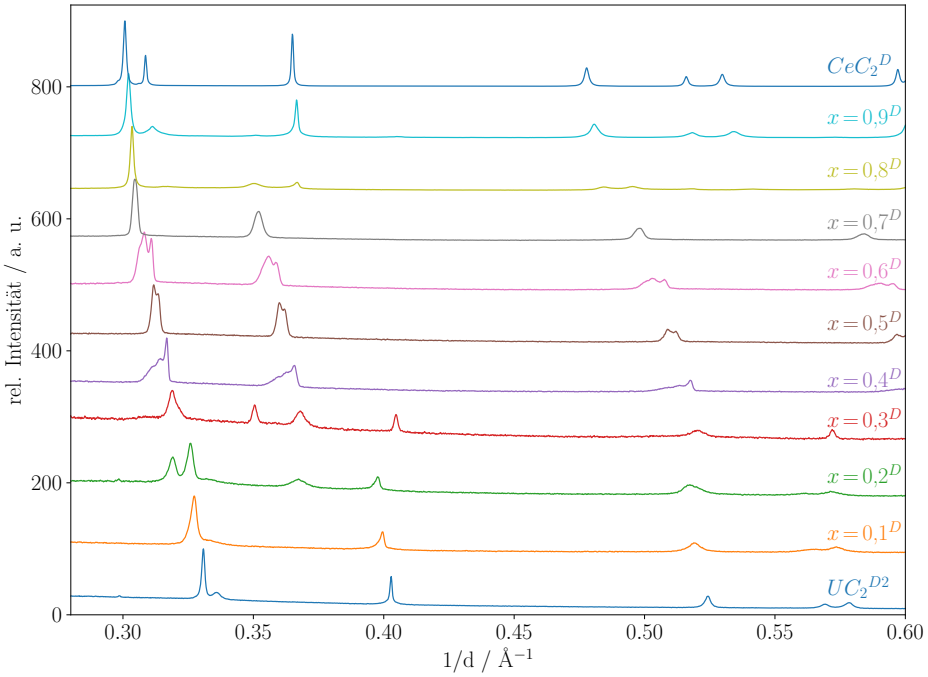
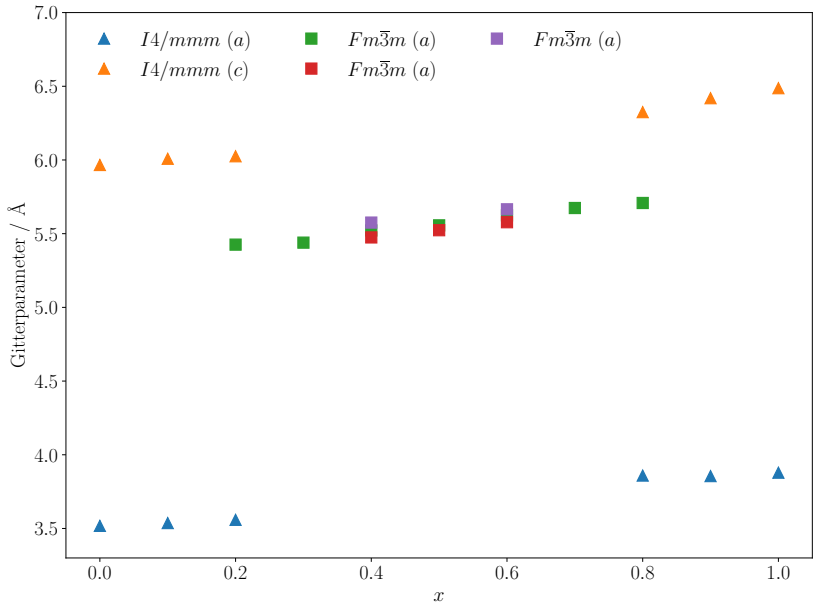
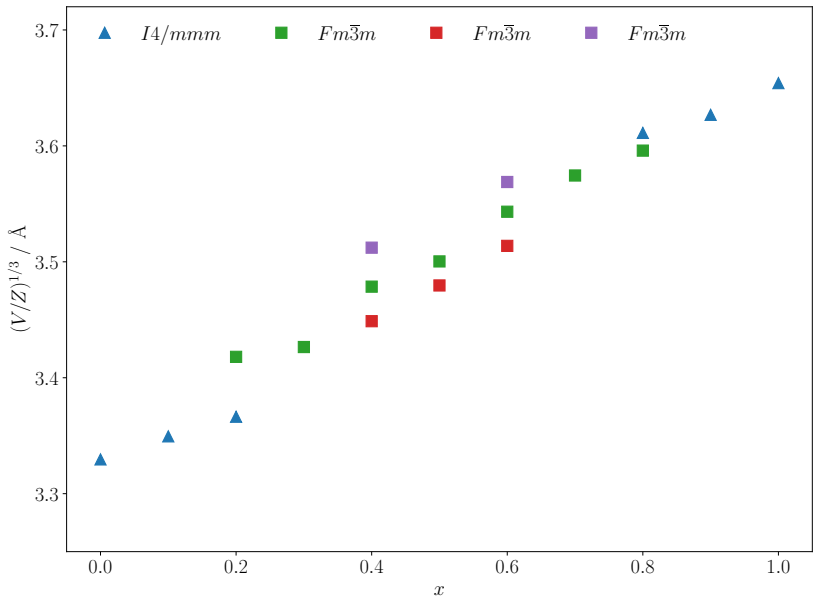


Abbildung 3.6: Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Ce_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959\,Å$ (D) und $\lambda = 0{,}6199\,Å$ (D2)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt. Eine Auftragung des gesamten Messbereichs ist im Anhang 6.1 (S. 97) zu finden.

könnte eine bessere Homogenität bewirken. Diese Methode ist bei den (ternären Lanthanoid)-Urandicarbiden aber nicht zu empfehlen, da sich Kohlenstoff aus dem System unter Bildung von UC abscheiden kann oder es zur Bildung eines ternäres Sequicarbids mit der Zusammensetzung $Ce_xU_{2-x}C_3$ kommen kann.[1,2] Handelt es sich um metastabile Mischverbindungen könnte ein erneutes Aufschmelzen mit direktem Temperatur-Quenchen die Homogenität erhöhen.



(a)



(b)

Abbildung 3.7: Auftragung der Gitterparameter a und c im tetragonalen und a im kubischen System (a) und der normierten Volumina ($\sqrt[3]{V/Z}$) (b) der Mischkristalle von $Ce_xU_{1-x}C_2$. Die tetragonalen Phasen sind mit einem „△“ und die kubischen mit einem „□“ markiert. Für eine bessere Übersicht wurden die Gitterparameter von UC nicht dargestellt.

Tabelle 3.2: Gitterparameter, erhalten aus *Le Bail*-Fits von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit dem normierten Volumen $\sqrt[3]{V/Z}$.

x	RG, Z	a / Å	c / Å	V / Å^3	$\sqrt[3]{V/Z}$ / Å	
0	$I4/mmm$, 2	3,5177(3)	5,9660(9)	73,823(17)	3,330	
0,1	$I4/mmm$, 2	3,53671(9)	6,0083(3)	75,154(5)	3,349	
0,2	$I4/mmm$, 2	3,5586(2)	6,0252(6)	76,299(13)	3,366	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4257(5)	-	159,73(4)	3,418	
0,3	$Fm\bar{3}m$, 4	4,7154(6)	-	104,84(4)	2,970	
	$Fm\bar{3}m$, 4	4,9493(3)	-	121,23(2)	3,118	UC
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4392(6)	-	160,92(5)	3,426	
0,4	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4745(9)	-	164,08(8)	3,449	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,5219(9)	-	168,37(9)	3,479	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,5753(10)	-	173,30(9)	3,512	
0,5	$Fm\bar{3}m$, 4	5,5564(3)	-	171,55(3)	3,500	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,5235(3)	-	168,52(3)	3,480	
0,6	$Fm\bar{3}m$, 4	5,5777(3)	-	173,53(3)	3,514	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,6244(3)	-	177,93(3)	3,543	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,6652(3)	-	181,82(3)	3,569	
0,7	$Fm\bar{3}m$, 4	5,6741(3)	-	182,68(3)	3,574	
0,8	$I4/mmm$, 2	3,8590(3)	6,3246(6)	94,186(15)	3,611	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,7082(5)	-	185,99(5)	3,596	
0,9	$I4/mmm$, 2	3,85536(9)	6,4191(2)	95,411(6)	3,627	
	$Fm\bar{3}m$, 4	4,9325(12)	-	120,01(9)	3,107	UC
1	$I4/mmm$, 2	3,87858(4)	6,48700(8)	97,586(2)	3,654	

In den XANES-Spektren der Ce-L_{III}-Kante fällt vor allem die unterschiedliche Form der WL auf (siehe Abb. 3.9 (a), S. 32).

Bei einem Vergleich der gemessenen Spektren mit Referenzsubstanzen ($Ce(SO_4)_2$ und $Ce(CH_3COO)_3$) und literaturbekannten XANES-Spektren[84] lässt sich anhand der doppelten Spitze der WL bei einem Ceranteil von $x = 0{,}1$ erkennen, dass vierwertiges Cer vorliegt. Diese Form der WL ist für Ln^{4+}-Verbindungen bekannt. Für die Entstehung dieser doppelten Resonanz werden zwei Mechanismen diskutiert, die auf unterschiedlichen Effekten beruhen: *ground state* und *final state effect.*[85] Beim *ground state effect* wird von der Existenz zweier Grundzustände ausgegangen: Ln^{4+} $2p^6 4f^n 5d^0 L$ und Ln^{3+} $2p^6 4f^{n+1} 5d^0 \underline{L}$ (L = Ligand, $\underline{L}$ = Ligand mit Elektronenloch). Diese zwei Grundzustände resultieren in den angeregten Zuständen $2p^5 4f^n 5d^1 L$ und $2p^5 4f^{n+1} 5d^1 \underline{L}$. Im *final state effect* wird von nur einem Grundzustand ausgegangen, der durch eine Kristallfeldaufspaltung der 5*d*-Orbitale in zwei unterschiedlichen Endzuständen endet.[84,85] Das Verhalten bei $x = 0{,}1$ lässt sich mit den Ionenradien von Cer(III/IV) (1,01 bzw. 0,87 Å[50]) und Uran(IV) (0,89 Å[50]) erklären. So wird bei einem geringen Ceranteil das Cer in der UC_2-Struktur in den kleineren vierwertigen Zustand gezwungen. Bei einem Ceranteil $> 0{,}1$ lässt sich nur eine einfache WL erkennen, wodurch davon

ausgegangen werden kann, dass Cer(III) vorliegt, wobei durch den Größenunterschied der Ionen eine innere Spannung entsteht, die durch die Bildung von kubischen Hochtemperaturmodifikationen abgebaut wird.
Auffallend ist auch die niedrige WL beim CeC_2. Dies induziert in der Regel, dass das Energieniveau, in das angeregt wird, vollständig gefüllt ist und eine Anregung in dieses nicht möglich ist. Da davon auszugehen ist, dass Cer in der Oxidationsstufe +3 vorliegt, hat Cer die Valenzelektronenkonfiguration $[Xe]4f^1$, womit das $5d$-Niveau leer ist. Evtl. kommt es hier zu einer Überlagerung von speziellen Orbitalen, die diesen Effekt hervorrufen. Auffallend ist auch die Verschiebung der Absorptionskante um ca. 2 eV zu einer niedrigeren Energie. Eine Erklärung für dieses Verhalten konnte nicht gefunden werden.
Aufgrund der geringen Güte der erhaltenen Spektren für Cer ist eine Analyse der Fläche nicht zufriedenstellend und wird daher nur qualitativ diskutiert. Die E_{WL} wurde weiterhin über einen *Least Squares*-Fit an der WL bestimmt. Das Maximum der WL verschiebt sich nur geringfügig mit Ausnahme von CeC_2. Die Position der Absorptionskante sinkt im Bereich von $x = 0{,}1$ bis 0,5 um ca. 0,5 eV. Zwischen $x = 0{,}5$ und 0,7 gibt es einen Sprung von ca. 1,5 eV gefolgt von einem erneuten Sinken der Energie um ca. 0,9 eV. Dieser Sprung könnte als Streuung der Messwerte interpretiert werden, da aber ein ähnliches Verhalten auch bei den Mischkristallreihen mit Dysprosium und Erbium gefunden wurde, ist davon auszugehen, dass die Messungen keinen Fehler darstellen. CeC_2 sticht mit seiner stark verschobenen Kantenposition heraus. Grob lässt sich an der WL eine Zunahme der Fläche erkennen. Dies lässt darauf schließen, dass eine Abnahme in der Besetzung der $5d$-Orbitale bei Cer vorliegt. Parallel dazu ist eine Steigung der Kantenenergie zu sehen, die ebenfalls eine Verringerung der Elektronendichte widerspiegelt. Eine direkte Erklärung für das Verhalten der Cer-Kante kann nicht gefunden werden.
Anhand der ersten Ableitung der Spektren der U-L_{III}-Kanten lässt sich bei x = 0,7 eine Schulter zu niedriger Energie erkennen (3.8 (d), braun, S. 31). Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass Uran in zwei unterschiedlichen Oxidationszuständen vorliegt. Interessant ist an dieser Stelle, dass diese Substanz neben der Verbindung mit $x = 0{,}1$ die einzige ist, in der laut Röntgenpulverdiffraktogramm nur eine Phase vorliegt. Die Verschiebung des zweiten Maximums zu einer höheren Energie impliziert eine höhere Oxidationsstufe. Eine Erhöhung der Oxidationsstufe müsste sich ebenfalls in einer kleineren Elementarzelle widerspiegeln, die aber nicht gefunden wurde. Diese Änderung könnte aber der Grund für eine Entspannung des Gitters sein, wodurch nur eine Phase gebildet wird.

Wie auch in den XANES-Spektren von Cer ist bei Uran ein Sprung in den XANES-Parametern bei $x = 0{,}7$ zu sehen. Dabei ist der Sprung in der Energie der Absorptionskante mit 3 eV nochmals bedeutend größer. Optisch betrachtet findet an

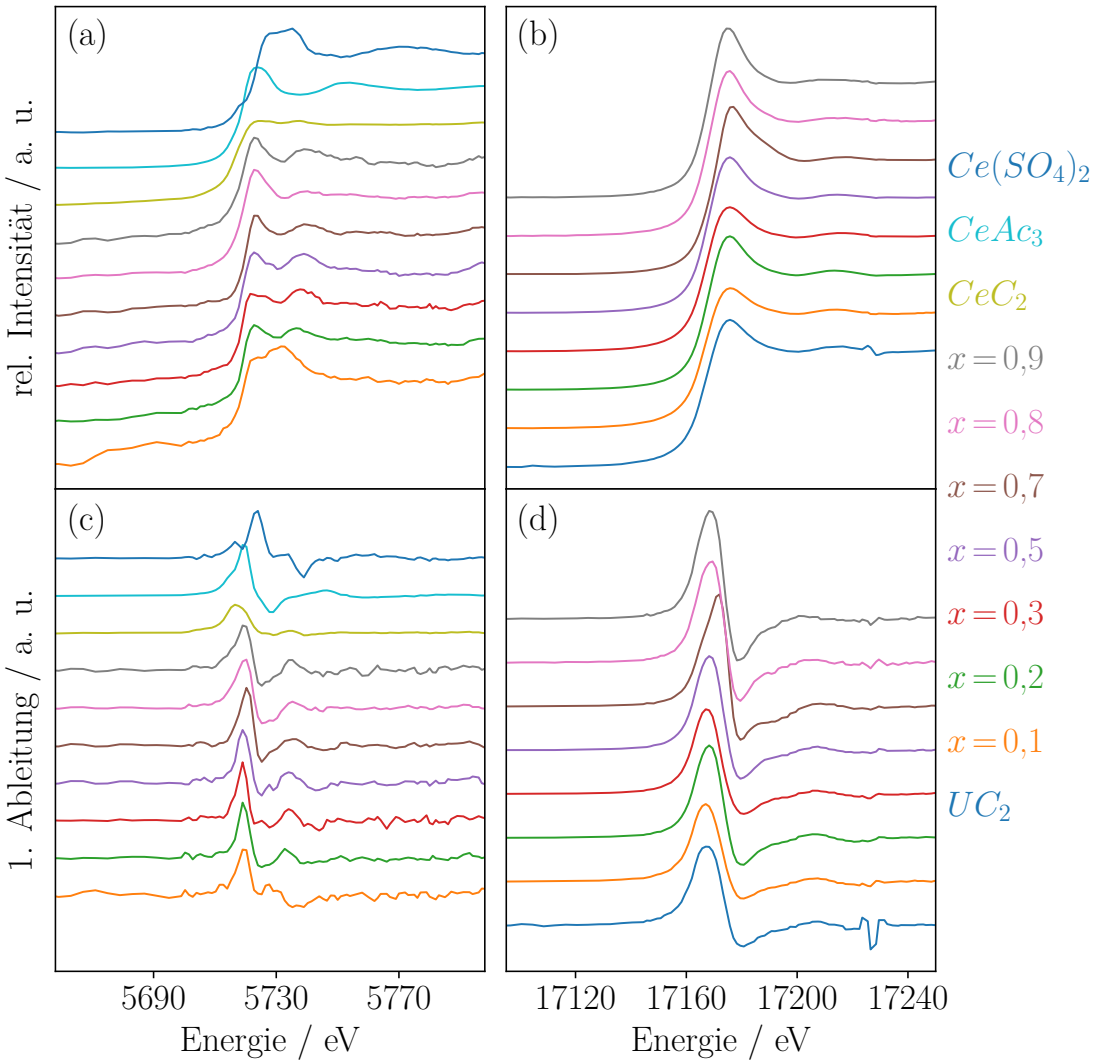
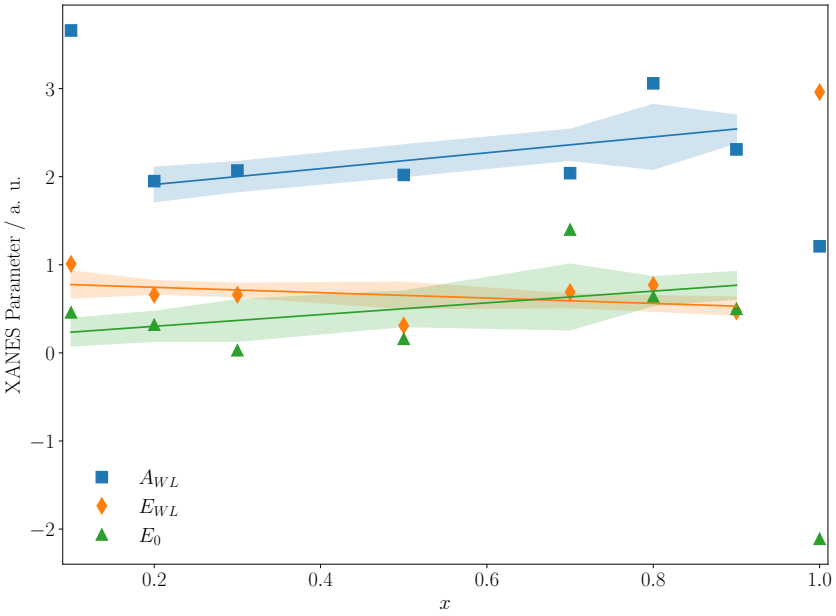
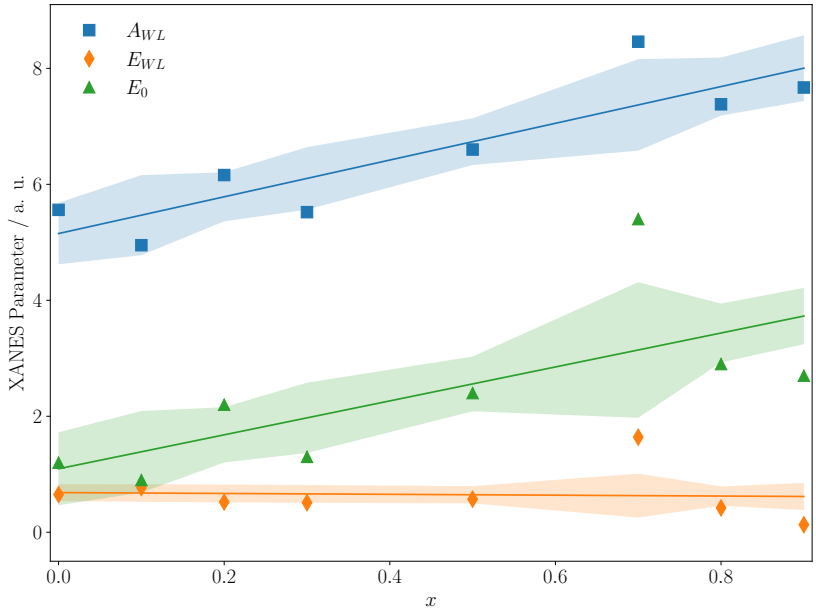


Abbildung 3.8: Normierte XANES-Spektren von $Ce_xU_{1-x}C_2$, gemessen an den L_{III}-Kanten von Cer (a) und Uran (b) mit deren jeweiligen ersten Ableitungen (c) und (d).



(a)



(b)

Abbildung 3.9: Auftragung der aus den XANES-Spektren erhaltenen Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) gegen x von der Cer- (a) und Uran- (b) L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Ce_xU_{1-x}C_2$. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

der Stelle ebenfalls ein Farbwechsel von grau nach golden statt, was sich in diesen Spektren widerspiegeln könnte. Eine konkrete Aussage über dieses Verhalten lässt sich ohne weitere Untersuchungen nicht treffen.
Die Ergebnisse der *Least Squares*-Anpassungen sind in Tabelle 3.3 (S. 33) zusammengestellt. Die Modellierungen der WL sind im Anhang Abbildungen 6.11 bis 6.25 (S. 105–112) zu finden.

Tabelle 3.3: Ergebnisse der XANES-Analyse von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit Fläche unter der *white line* (A_{WL}), Energie der *white line* (E_{WL}) und Energie der Absorptionskante (E_0).

	A_{WL} (a. u.)		E_{WL} / eV		E_0 / eV	
x	Ce	U	Ce	U	Ce	U
0	-	5,56	-	17175,65	-	17167,2
0,1	-	4,95	5723,90	17175,77	5719,46	17166,9
0,2	-	6,16	5723,66	17175,52	5719,32	17168,2
0,3	-	5,52	5723,66	17175,51	5719,03	17167,3
0,5	-	6,60	5723,31	17175,57	5719,16	17168,4
0,7	-	8,46	5723,69	17176,64	5720,4	17171,4
0,8	-	7,38	5723,77	17175,42	5719,64	17168,9
0,9	-	7,67	5723,47	17175,13	5719,50	17168,7
1	-	-	5725,96	-	5716,89	-
Steigung	-	3,27(70)	-0,229(259)*	-0,074(532)	0,666(270)*	2,93(125)
Änderung[1]	-	2,94(63)	-0,206(233)*	-0,067(479)	0,599(243)	2,64(123)

* für die Berechnung der Steigung wurde CeC_2 nicht beachtet.

[1] $\ddot{A}nderung = Steigung \cdot \Delta x$

3.2.2 $Pr_xU_{1-x}C_2$

In der Mischreihe $Pr_xU_{1-x}C_2$ zeichnet sich kein klares Bild wie bei $Ce_xU_{1-x}C_2$ ab (Abb. 3.10). Neben der wieder auftretenden kubischen Hochtemperaturmodifikation tritt auch immer wieder die Verbindung Pr_2C_3 [86] ($I\bar{4}3d$, Nr. 220, Z = 8) auf. Trotz wiederholter Synthesen mit erhöhten Kohlenstoffanteil war es nicht möglich, phasenreines PrC_2 [52] ($I4/mmm$, Nr. 139, Z = 2) im Lichtbogenofen darzustellen.
Durch die großen Unterschiede in den Volumina von Pr(III) und Uran(IV) (vgl. Tab. 1.2, S. 8) bildet sich auch in dieser Mischkristallreihe die kubische Modifikation des CaC_2-(IV)-Typs aus. Bei den Verhältnissen $x = 0{,}8$ und 0,9 liegen drei Phasen mit den Raumgruppen $I4/mmm$, $I\bar{4}3d$ und $Fm\bar{3}m$ nebeneinander vor. Aufgrund einer geringen Abweichung der Gitterparameter zu den reinen binären Verbindungen PrC_2 [52], Pr_2C_3 [86] und UC [87] scheint keine bzw. nur eine sehr geringe Mischbarkeit vorzuliegen, also eine Mischungslücke (vgl. Abb. 3.11, S. 36). Bei den Zusammensetzungen mit $x = 0{,}6$ und 0,7 liegt jeweils nur eine Phase vor. Bei 0,7 liegt lediglich die tetragonale Phase mit den Gitterparametern von PrC_2 ($I4/mmm$) vor und bei 0,6 eine kubische ($Fm\bar{3}m$) Mischphase. Zwischen $x = 0{,}3$ und 0,5 sind mehrere kubische Phasen ($Fm\bar{3}m$) nebeneinander zu finden. Bei $x = 0{,}1$ und 0,2 liegt jeweils wieder die tetragonale ($I4/mmm$) und die kubische ($Fm\bar{3}m$) Phase vor, aber mit deutlich verbreiterten Reflexen.

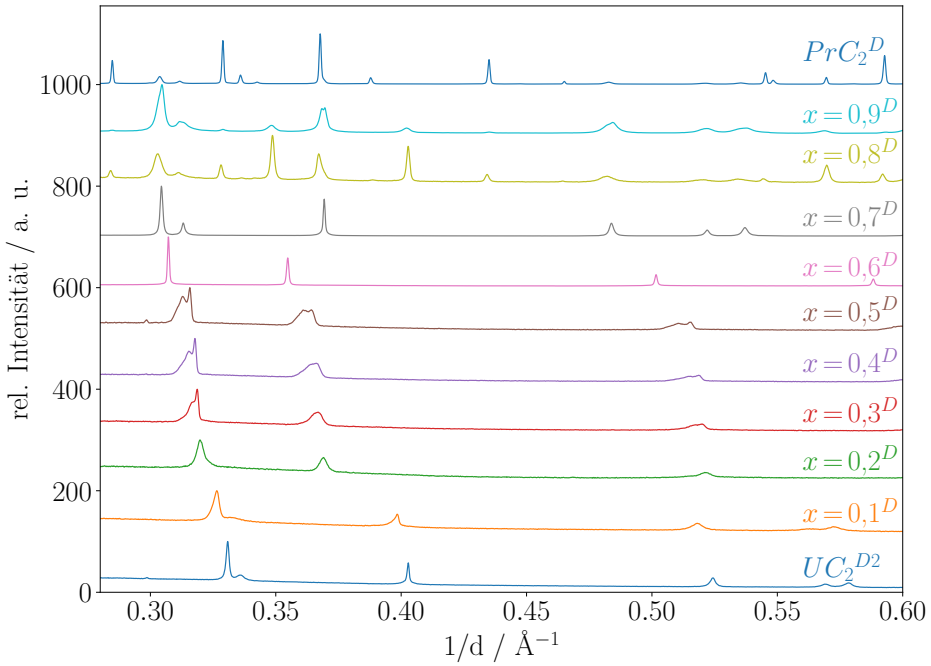


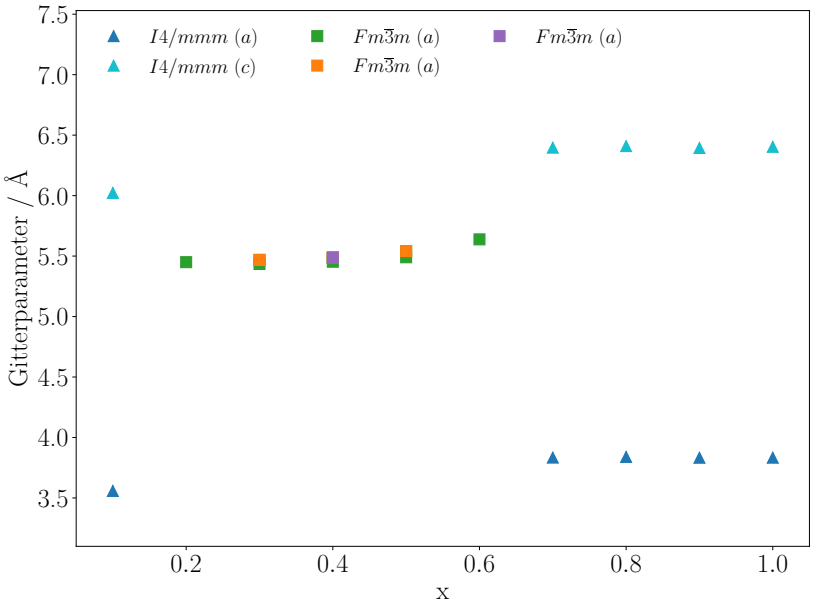
Abbildung 3.10: Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Pr_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959\,Å$ (D) und $\lambda = 0{,}6199\,Å$ (D2)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Tabelle 3.4: Gitterparameter, erhalten aus *Le Bail*-Fits von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit dem normierten Volumen $\sqrt[3]{V/Z}$.

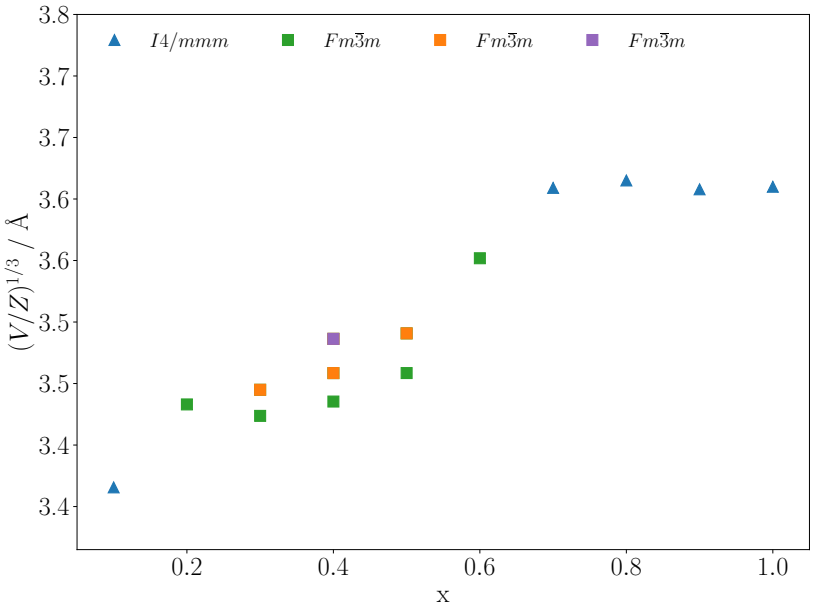
x	RG, Z	a / Å	c / Å	V / Å^3	$\sqrt[3]{V/Z}$ / Å^3	
0	$I4/mmm$, 2	3,5177(3)	5,9660(9)	73,823(17)	3,330	
0,1	$I4/mmm$, 2	3,54706(17)	6,0117(5)	75,637(10)	3,366	
0,2	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4498(6)	-	161,86(6)	3,433	
0,3	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4348(3)	-	160,53(3)	3,424	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4685(3)	-	163,53(3)	3,445	
0,4	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4533(3)	-	162,17(2)	3,435	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4900(3)	-	165,47(3)	3,458	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,5343(7)	-	169,50(7)	3,486	
0,5	$Fm\bar{3}m$, 4	5,4900(3)	-	165,47(3)	3,459	
	$Fm\bar{3}m$, 4	5,5412(3)	-	170,15(3)	3,491	
0,6	$Fm\bar{3}m$, 4	5,63819(11)	-	179,234(10)	3,552	
0,7	$I4/mmm$, 2	3,83378(4)	6,39661(10)	94,016(3)	3,609	
0,8	$I4/mmm$, 2	3,84018(9)	6,40678(18)	94,480(5)	3,615	
	$Fm\bar{3}m$, 4	4,95947(5)	-	121,985(4)	3,117	UC
	$I\bar{4}3d$, 8	8,60455(12)	-	637,07(3)	4,302	Pr_2C_3
0,9	$I4/mmm$, 2	3,83273(15)	6,3939(3)	93,926(9)	3,608	
	$Fm\bar{3}m$, 4	4,9753(2)	-	123,157(17)	3,134	UC
	$I\bar{4}3d$, 8	8,5843(5)	-	632,57(12)	4,292	Pr_2C_3
1	$I4/mmm$, 2	3,83260(19)	6,4101(5)	94,157(12)	3,610	
	$I4/mmm$, 2	3,34281(17)	5,94700(19)	66,454(7)	3,217	
	$I\bar{4}3d$, 8	8,59031(18)	-	633,91(4)	4,297	Pr_2C_3

Besser lässt sich das Mischungsverhalten bei der Auftragung der Gitterparameter bzw. der normierten Volumina (Abb. 3.11 (a) und (b), S. 36) erkennen. Die kubischen Phasen ($Fm\bar{3}m$) zeigen mit steigendem Praseodymanteil einen leichten Volumenanstieg der Elementarzelle. Die Gitterkonstanten der ab $x = 0{,}7$ gebildeten Phasen bleiben nahezu unverändert. Anhand der gestrichelten Linien (Gitterparameter von PrC_2 [52] und UC [87]) lässt sich erkennen, dass ab einem Praseodymanteil von 0,7 keine Mischbarkeit mehr vorhanden ist, sondern die Phasen komplett getrennt nebeneinander vorliegen. Die unterschiedlichen Reflexintensitäten lassen auf einen unterschiedlichen Massenanteil der Phasen schließen. Die *Le Bail*-Fits für die Bestimmung der Gitterparameter sind im Anhang (Abb. 6.37–6.40, S. 122–123) zu finden und die Gitterparameter der einzelnen Phasen sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

Wie eingangs (3.1.2, S. 19) erwähnt, sind XANES-Untersuchungen an vergleichsweise leichten Elemente in der Gegenwart von Uran problematisch. Bei den XANES-Messungen an der Pr-L_{III}-Kante wurden nur bei $x = 0{,}7$, 0,9 und 1 zufriedenstellende Spektren erhalten. Aufgrund der geringen Anzahl an auswertbaren Spektren für die Pr-L_{III}-Kante werden im Folgenden nur die Spektren an der U-L_{III}-Kante diskutiert (Abb. 3.12 (b),



(a)



(b)

Abbildung 3.11: Auftragung der Gitterparameter a und c im tetragonalen und a im kubischen System (a) und der normierten Volumina ($\sqrt[3]{V/Z}$) (b) der Kristallsysteme der Mischreihe $Pr_xU_{1-x}C_2$. Die tetragonalen Phasen sind mit einem „△“ und die kubischen mit einem „□“ markiert. Für eine bessere Übersicht wurden nur die kubischen ($Fm\bar{3}m$) und tetragonalen ($I4/mmm$) Mischphasen dargestellt.

Tabelle 3.5: Ergebnisse der XANES-Analyse von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit Fläche unter der *white line* (A_{WL}), Energie der *white line* (E_{WL}) und Energie der Absorptionskante (E_0).

x	A_{WL} / a. u. U	E_{WL} / eV U	E_0 / eV U
0	5,56	17175,65	17167,2
0,1	3,68	17175,07	17166,0
0,2	5,93	17175,89	17167,8
0,3	5,80	17175,92	17168,2
0,5	5,79	17175,93	17167,6
0,7	7,59	17174,78	17168,6
0,9	7,68	17175,96	17169,4
Steigung	3,17(70)	0,02(65)	2,72(82)
Änderung[1]	2,85(63)	0,02(59)	2,45(74)

[1] $\ddot{A}nderung = Steigung \cdot \Delta x$

S. 38). Auffallend ist, dass bei der Verbindung mit $x = 0{,}1$ die WL eine sehr geringe Fläche aufweist. Analog dazu ist in der ersten Ableitung (Abb. 3.12 (d), S. 38) zu sehen, dass die Kante leicht zu einer niedrigeren Energie verschoben ist. Zusammengenommen impliziert dies eine höhere Elektronendichte in den U-6d-Orbitalen und eine schwächere Bindungsenergie der Elektronen in den 2*p*-Orbitalen. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt eine deutliche Reflexverbreiterung der tetragonalen Struktur. Eine Verkippung der C_2-Hanteln aus ihrer Orientierung entlang der c-Achse könnte eine geringere Überlappung der Orbitale des Urans mit den Orbitalen des Kohlenstoffs zu Folge haben, wodurch die Elektronen aus dem π^* Orbital wieder auf das Uran übergehen könnten.
Bei Auftragung der erhaltenen Parameter aus den XANES-Spektren (Abb. 3.13, S. 39) ist zu erkennen, dass sowohl die Fläche unter der WL als auch die Energie der Absorptionskante mit steigenden Praseodymanteil zunimmt (Tab. 3.5, S. 37). Das Maximum der WL zeigt keine signifikante Änderung. Dieses Verhalten mit zunehmendem Praseodymanteil lässt auf eine Abnahme der Besetzung der U-6*d*-Orbitale schließen.
Die *Least Squares*-Anpassungen der XANES-Spektren sind im Anhang Abbildung 6.37 bis 6.46 (S. 122 - 126) zu finden.

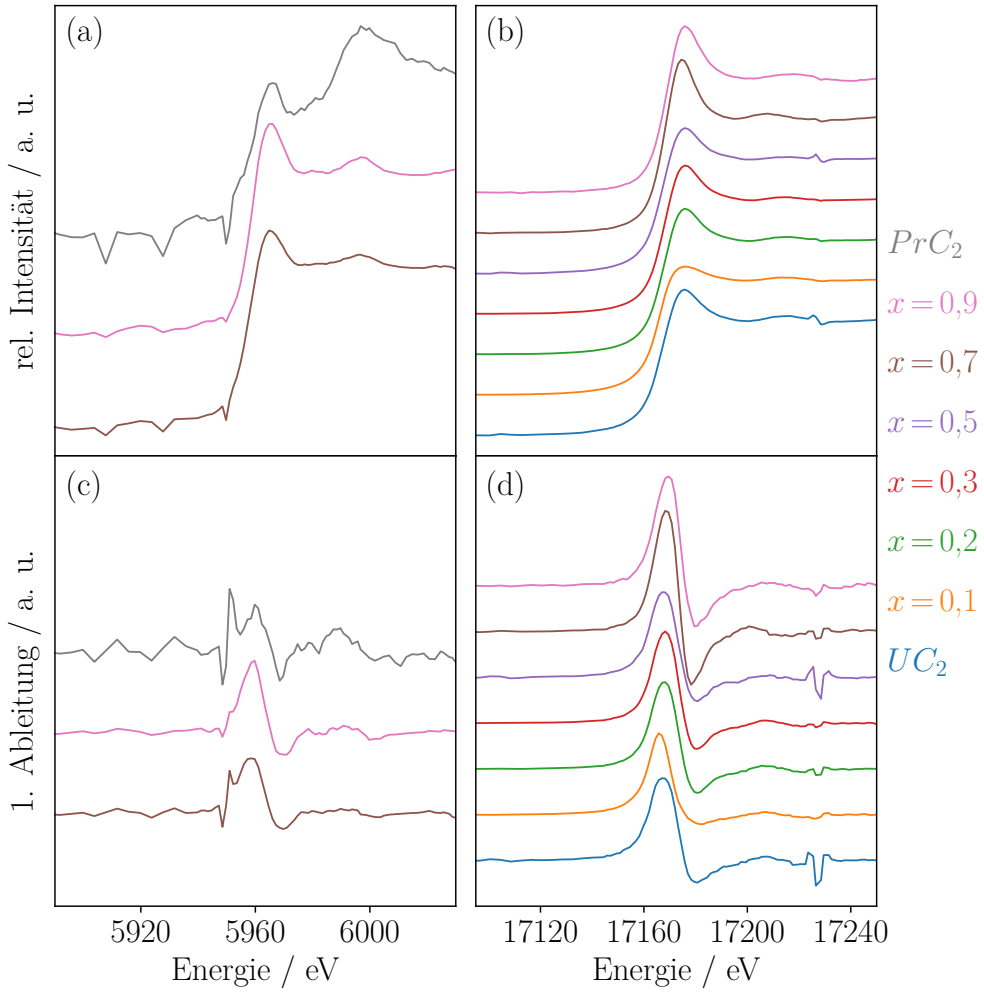


Abbildung 3.12: Normierte XANES-Spektren der Praseodym- und Uran-L_{III}-Kante (a) und (b) mit den jeweiligen ersten Ableitungen (c) und (d) der Mischkristallreihe $Pr_xU_{1-x}C_2$.

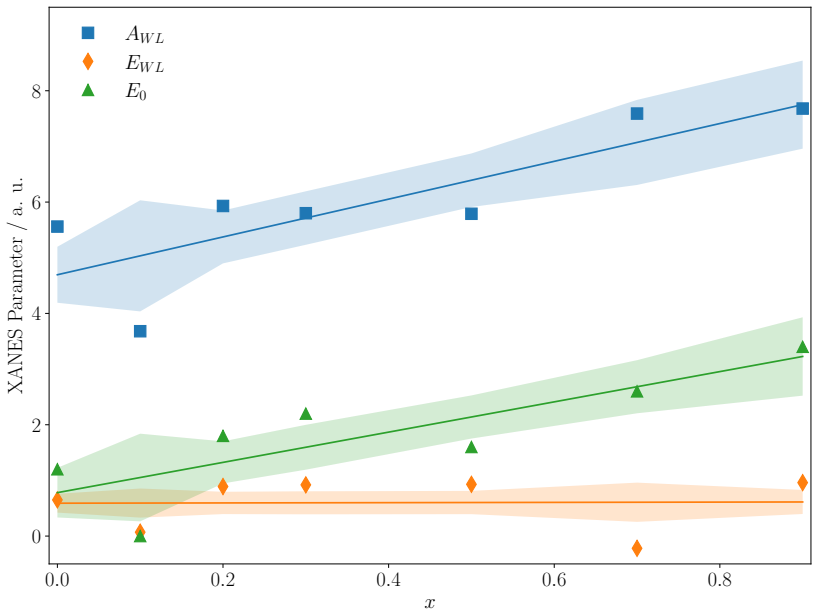


Abbildung 3.13: Auftragung der aus den XANES-Spektren erhaltenen Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) gegen x von der Praseodym- (a) und Uran- (b) L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Pr_xU_{1-x}C_2$. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

3.2.3 $Nd_xU_{1-x}C_2$

Die Darstellung der Mischkristallreihe $Nd_xU_{1-x}C_2$ im Lichtbogenofen erwies sich als herausfordernd. Der Lichtbogen konnte teilweise nicht zünden und erlosch spontan während der Synthese. Nach den Synthesen waren verhältnismäßig viele Ablagerungen an der Innenseite des Lichtbogenofens zu finden. Daher sind die hier angegeben Verhältnisse mit Vorsicht zu betrachten. EDX-Analysen sind an dieser Mischkristallreihe nicht durchgeführt worden.

In Abbildung 3.14 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $Nd_xU_{1-x}C_2$ dargestellt. Mit steigendem Neodymanteil, ausgehend von UC_2, ist ein Übergang vom tetragonalen ($I4/mmm$, Z = 2) ins kubische ($Fm\bar{3}m$, Z = 4) System zu erkennen. Ab $x = 0{,}3$ bildet sich neben der tetragonalen Mischphase zusätzlich eine Mischphase mit der kubischen Hochtemperaturmodifikation des CaC_2-IV-Typs aus. Bei $x = 0{,}5$ und 0,7 sind nur noch zwei bzw. eine kubische Phasen zu finden. Ab $x = 0{,}9$ lässt sich analog zu $Pr_xU_{1-x}C_2$ keine Mischphasen mehr finden und UC[87], NdC_2[53] und Nd_2C_3[86] liegen nebeneinander vor. Dieses Verhalten konnte auch bei einer zweiten Synthese beobachtet werden (vgl. Abb. 3.14, braun ($0{,}9^H$) und rosa ($0{,}9^D$)). Im Röntgenpulverdiffraktogramm von $0{,}9^D$ ist ein geringerer Anteil der Phasen von UC und Nd_2C_3 zu finden, dafür bildet sich eine zweite tetragonale Mischphase mit fast identischen Gitterparametern aus. Bei mehrmaliger Synthese von NdC_2 entstand neben der tetragonalen Phase von NdC_2[53] auch immer ein Teil der kubischen Phase von Nd_2C_3[86] ($I\bar{4}3d$, Z = 8) (vgl. Abb. 3.15, links, S. 41).

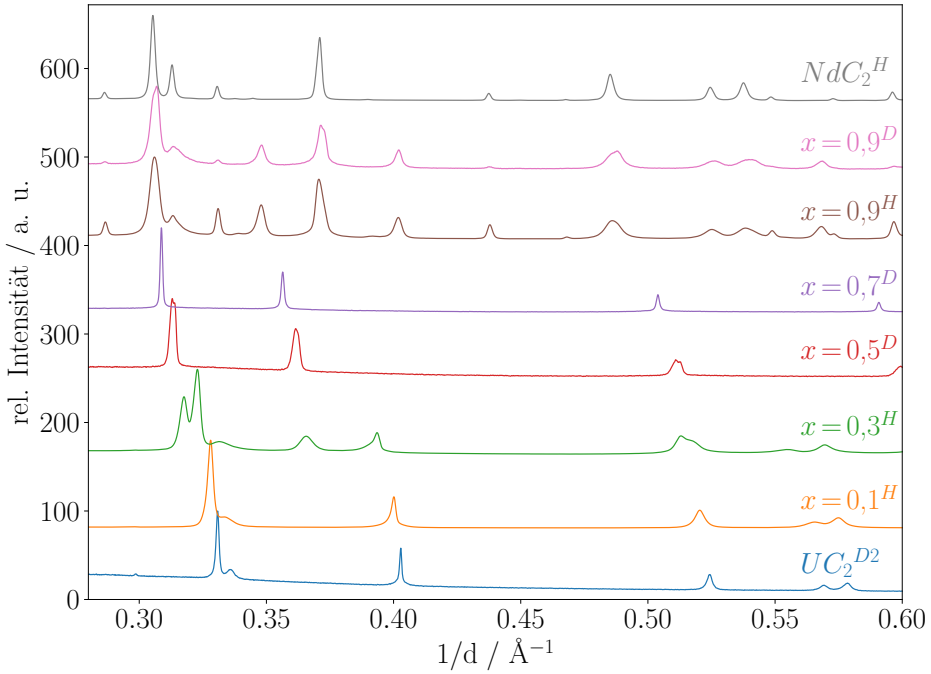
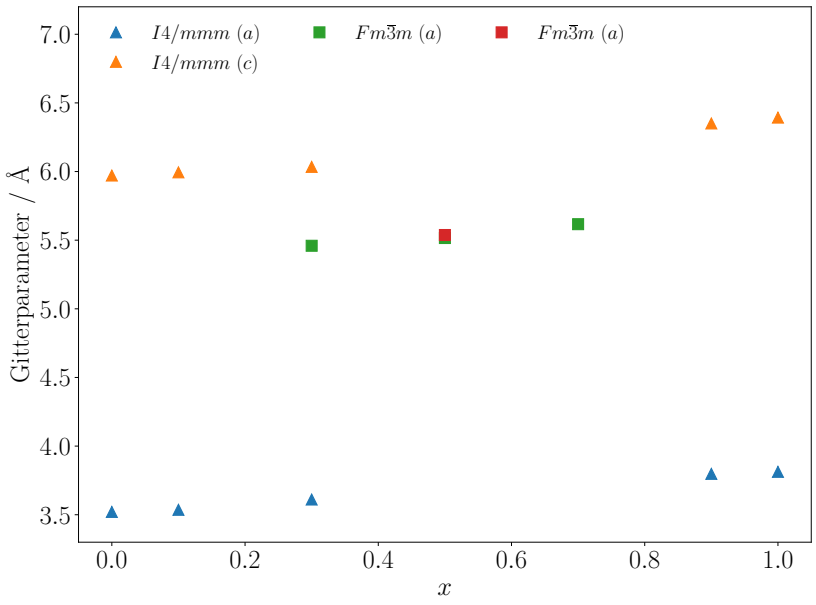
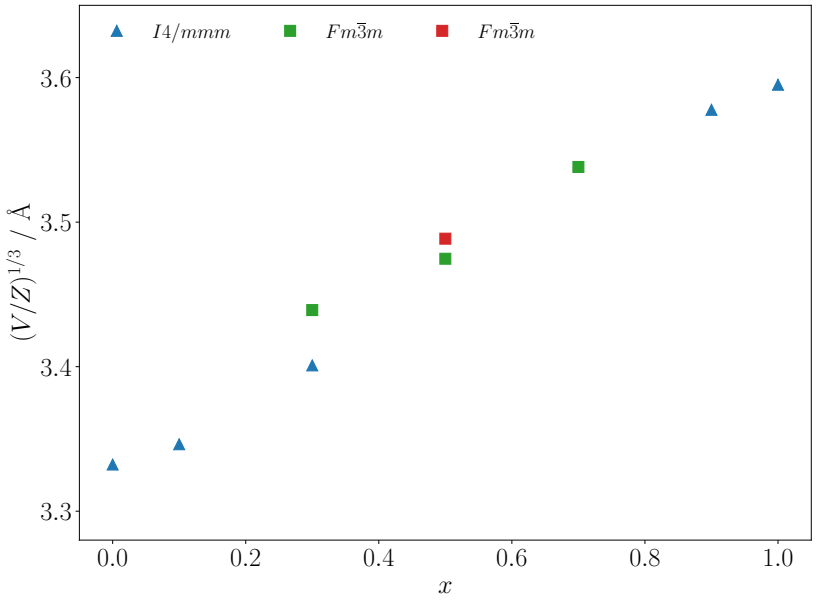


Abbildung 3.14: Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Nd_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959\,Å$ (D), $\lambda = 0{,}20735\,Å$ (H) und $\lambda = 0{,}6199\,Å$ (D2)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Durch die Auftragung des normierten Volumens gegen x lässt sich ein linearer Anstieg bis zr Mischungslücke bei $x = 0{,}9$ erkennen (Abb. 3.15, rechts, S. 41.).
Die aus den *Le Bail*-Fits erhaltenen Gitterparameter und das normierte Volumen sind in Tabelle 3.6 (S. 42) zusammengefasst. Für $x = 0{,}9$ sind nur die Gitterparameter der aus dem Röntgenpulverdiffraktogramm $0{,}9^H$ erhaltenen Phasen aufgetragen. Die *Le Bail*-Fits sind im Anhang in Abbildung 6.48–6.54 (S. 128–131) zu finden.



(a)



(b)

Abbildung 3.15: Auftragung der Gitterparameter a und c im tetragonalen und a im kubischen System (a) und der normierten Volumina ($\sqrt[3]{V/Z}$) (b) der Mischreihe $Nd_xU_{1-x}C_2$. Die tetragonalen Phasen sind mit einem „△“ und die kubischen mit einem „□“ markiert. Für eine bessere Übersicht wurden nur die kubischen ($Fm\bar{3}m$) und tetragonalen ($I4/mmm$) Mischphasen dargestellt.

Tabelle 3.6: Gitterparameter erhalten aus *LeBail*-Fits von $Nd_xU_{1-x}C_2$ mit dem normierten Volumen $\sqrt[3]{V/Z}$.

x	RG	a / Å	c / Å	V / Å^3	$\sqrt[3]{V/Z}$ / Å^3	
0	$I4/mmm$ / 2	3,52052(7)	5,97090(17)	74,004(4)	3,332	
0,1	$I4/mmm$ / 2	3,53595(11)	5,9941(3)	74,944(6)	3,346	
0,3	$I4/mmm$ / 2	3,61080(15)	6,0339(5)	78,669(9)	3,401	
	$Fm\bar{3}m$ / 4	5,4593(2)	-	162,71(2)	3,439	
0,5	$Fm\bar{3}m$ / 4	5,5157(2)	-	167,804(19)	3,475	
	$Fm\bar{3}m$ / 4	5,5377(2)	-	169,823(19)	3,489	
0,7	$Fm\bar{3}m$ / 4	5,61649(3)	-	177,172(2)	3,538	
$0,9^H$	$I4/mmm$ / 2	3,80860(10)	6,3760(3)	92,487(6)	3,589	
	$Fm\bar{3}m$ / 4	4,98093(10)	-	123,575(8)	3,138	UC
	$I\bar{4}3d$ / 8	8,54772(17)	-	624,53(4)	4,274	Nd_2C_3
1	$I4/mmm$ / 2	3,81263(2)	6,39294(7)	92,9286(16)	3,595	
	$I\bar{4}3d$ / 8	8,55346(9)	-	625,78(2)	4,277	Nd_2C_3

3.2.4 XRPD-Untersuchungen an $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Tb, Dy, Ho, Tm und Lu

Aufgrund des identischen Phasenverhaltens der Mischkristallreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Tb, Dy, Ho, Tm und Lu wird die röntgenographische Interpretation hier in Kürze zusammengefasst. Wie mit einem geringen Größenunterschied der dreiwertigen Ln-Ionen zu vierwertigem Uran (Tb: 3,4 % bis Lu: -3,4 %) und dem geringen Unterschied in den Gitterparametern der isotypen Strukturen $< 15\%$ zu erwarten (vgl. Tab. 1.2, S. 8), weisen die hier besprochenen Mischkristallreihen eine lückenlose Mischbarkeit mit *Vegard'*schem Verhalten auf (Abb. 3.16, S. 44). Alle Verbindungen kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139, Z = 2) und liegen größtenteils phasenrein vor. Eine Ausnahme bildet die Mischkristallreihe mit Lutetium. LuC_2 konnte auch nach mehrmaliger Synthese nicht phasenrein dargestellt werden. So entsteht reproduzierbar anstelle von LuC_2, trotz eines Überschusses an Kohlenstoff, Lu_4C_7 [88], welches in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14, Z = 2) kristallisiert. In mehreren der hier dargestellten Röntgenpulverdiffraktogramme ist ein sehr kleiner Reflex bei ca. 0,3 Å^{-1} zu sehen. Dieser stammt vom 002-Reflex des im Überschuss eingesetzten Graphits.
Bei Betrachtung der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Zusammensetzung x (Abb. 3.17, S. 45) ist auffällig, dass die Steigungen der Ausgleichsgraden von a und c sich mit steigender Ordnungszahl der Lanthanoide immer weiter annähern. Bei $Tm_xU_{1-x}C_2$ sind die Steigungen nahezu identisch und bei $Lu_xU_{1-x}C_2$ bleibt der Gitterparameter c konstant, a steigt hingegen weiter an. Die Volumina der Elementarzellen von LuC_2 (V = 75,71 Å^3 [34]) und UC_2 (V = 74,28 Å^3 [51]) sind sich so ähnlich, dass kein großer Unterschied zu erwarten war. Auffällig ist die große Streuung des Gitterparameters c. Dies könnte an einem unterschiedlichen Kohlenstoffgehalt und damit

einhergehenden Fehlbesetzung der C_2-Hantel liegen, wodurch eine Varianz entlang der *c*-Achse entsteht. Eine fehlerhafte Anpassung der *Le Bail*-Fits kann durch Betrachtung der Röntgenpulverdiffraktogramme ausgeschlossen werden. In den Diffraktogrammen ist deutlich eine Varianz der Lage und Form des 002 Reflexes (zweiter Reflex) sichtbar, die die gefunden Schwankungen der Gitterkonstante *c* bestätigt.
Die aus *Le Bail*-Fits erhalten Gitterkonstanten sind in den Tabellen 3.7 bis 3.11 (S. 46–47) zusammengefasst. Die *Le Bail*-Fits sind im Anhang zu finden (Tb: 6.56–6.62, S. 134–137; Dy: 6.74–6.79, S. 145–148; Ho: 6.92–6.97, S. 157–160; Tm: 6.144–6.148, S. 190–192; Lu: 6.161–6.168, S. 201–205).

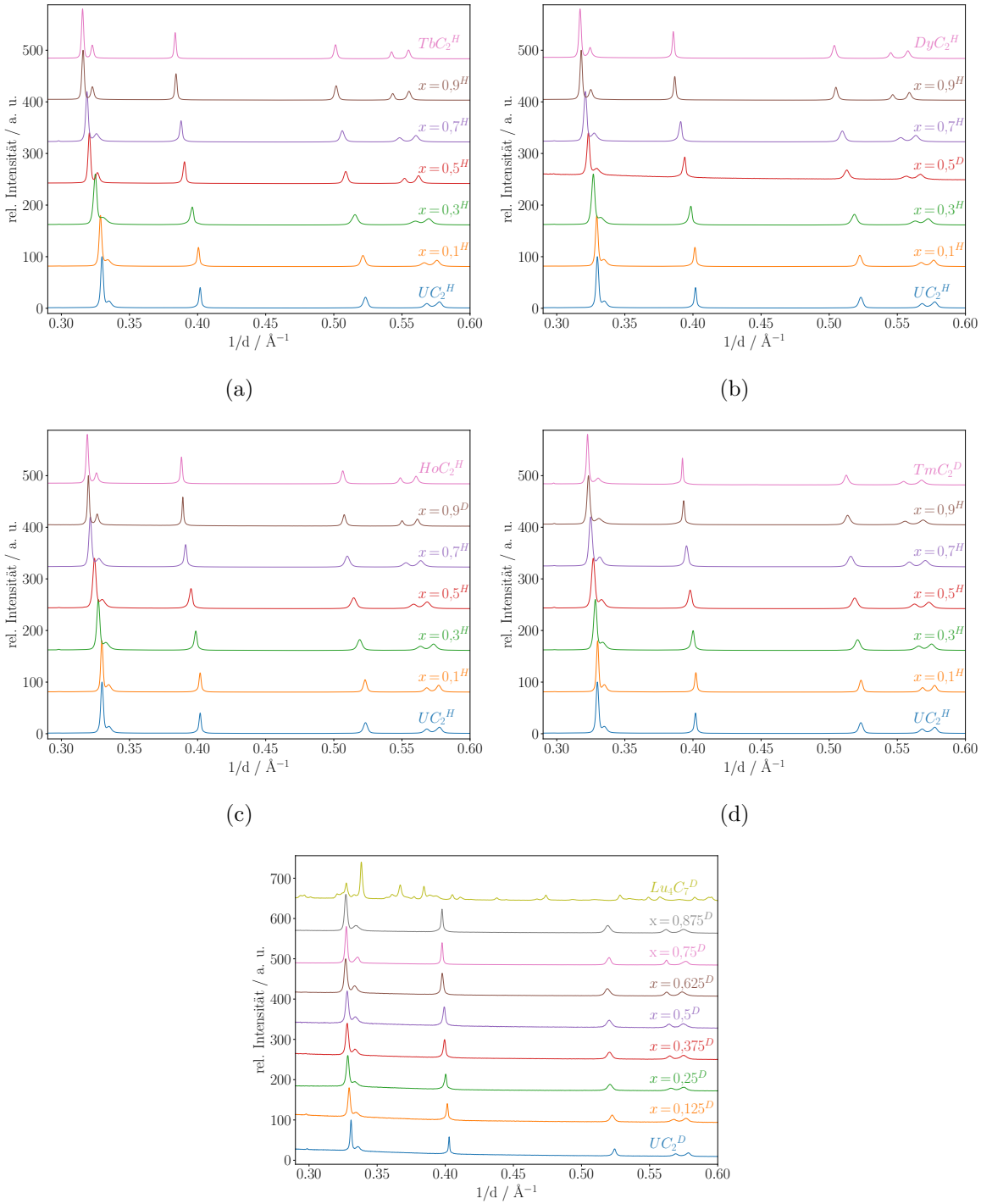


Abbildung 3.16: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Tb (a), Dy (b), Ho (c), Tm (d) und Lu (e) ($\lambda = 0{,}4959$ Å (D), $\lambda = 0{,}20735$ Å (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Daten mit einem Offset dargestellt und zeigen nur einen Ausschnitt des gemessenen Bereiches. Die gesamten Röntgenpulverdiffraktogramme sind im Anhang (Tb: 6.56, S. 134;Dy: 6.73, S. 145;Ho: 6.91, S. 157;Tm: 6.142, S. 189;Lu:6.160, S. 201) dargestellt.

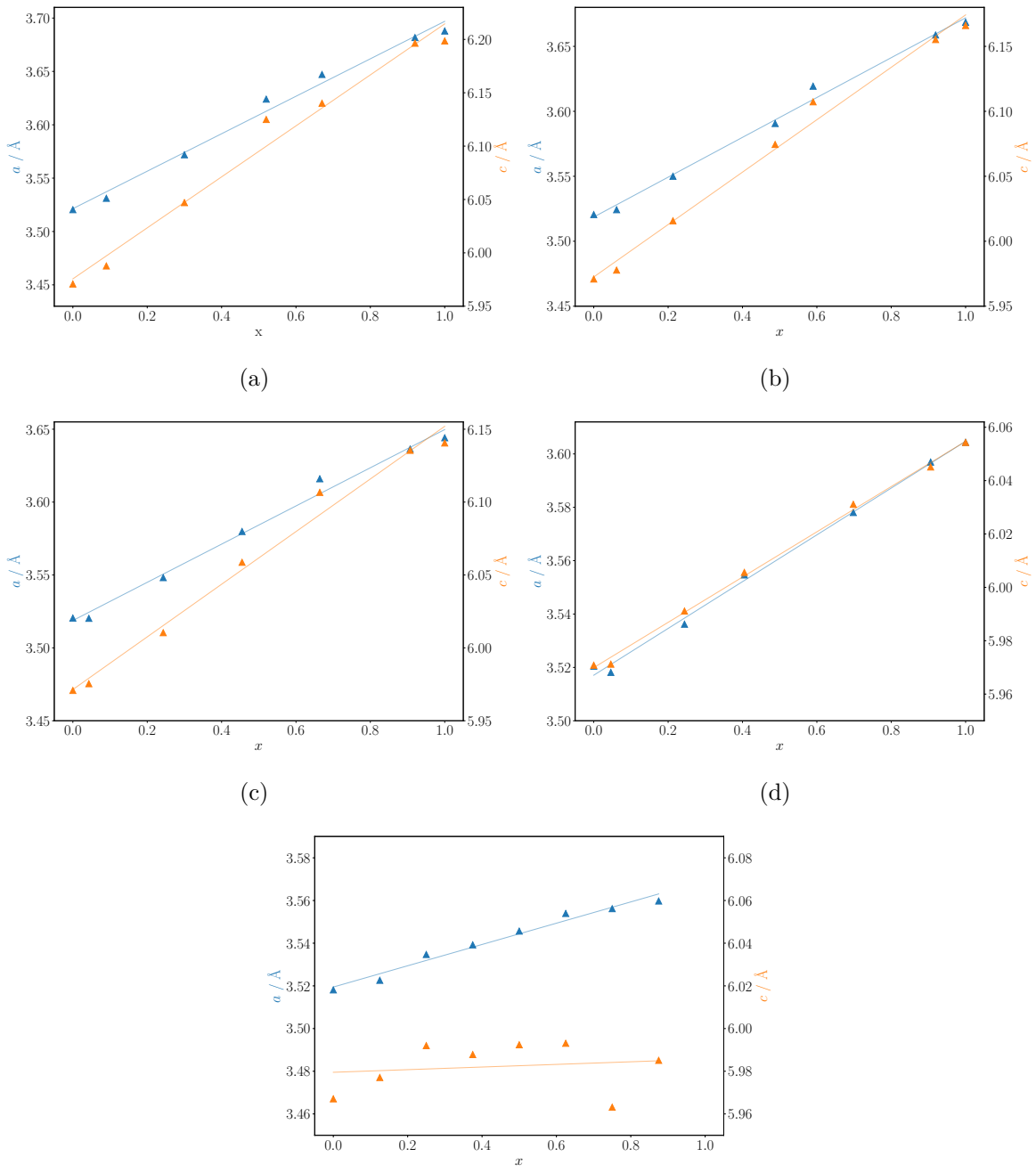


Abbildung 3.17: Auftragung der Gitterparameter a und c gegen die Zusammensetzung x der Mischreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Tb (a), Dy (b), Ho (c), Tm (d) und Lu (e). Für die Vollständigkeit wurden für LuC_2 die Gitterparameter aus der Literatur verwendet. [34]

Tabelle 3.7: Gitterparameter erhalten aus *Le Bail*-Fits von $Tb_xU_{1-x}C_2$.

x, (soll)	RG, Z	a / Å	c / Å	V / Å^3
0	$I4/mmm$, 2	3,52052(7)	5,97090(17)	74,004(4)
0,091, (0,1)	$I4/mmm$, 2	3,53110(6)	5,98771(16)	74,659(3)
0,31, (0,3)	$I4/mmm$, 2	3,57187(11)	6,0470(3)	77,150(6)
0,52, (0,5)	$I4/mmm$, 2	3,62402(6)	6,12496(12)	80,442(3)
0,67, (0,7)	$I4/mmm$, 2	3,64713(9)	6,1402(2)	81,674(5)
0,92, (0,9)	$I4/mmm$, 2	3,68172(3)	6,19640(8)	83,9928(19)
1	$I4/mmm$, 2	3,68785(3)	6,19854(6)	84,3017(14)

Tabelle 3.8: Gitterparameter erhalten aus *Le Bail*-Fits von $Dy_xU_{1-x}C_2$.

x, (soll)	RG, Z	a / Å	c / Å	V / Å^3
0	$I4/mmm$, 2	3,52052(7)	5,97090(17)	74,004(4)
0,061, (0,1)	$I4/mmm$, 2	3,52426(5)	5,97777(12)	74,247(3)
0,21, (0,3)	$I4/mmm$, 2	3,55001(5)	6,01574(13)	75,814(3)
0,49, (0,5)	$I4/mmm$, 2	3,59061(9)	6,0745(2)	78,315(5)
0,59, (0,7)	$I4/mmm$, 2	3,61932(10)	6,1073(2)	80,003(5)
0,92, (0,9)	$I4/mmm$, 2	3,65875(7)	6,15521(17)	82,397(4)
1	$I4/mmm$, 2	3,66855(5)	6,16602(12)	82,984(3)

Tabelle 3.9: Gitterparameter erhalten aus *Le Bail*-Fits von $Ho_xU_{1-x}C_2$.

x, (soll)	RG, Z	a / Å	c / Å	V / Å^3
0	$I4/mmm$, 2	3,52052(7)	5,97090(17)	74,004(4)
0,043, (0,1)	$I4/mmm$, 2	3,52025(5)	5,97541(11)	74,048(2)
0,24, (0,3)	$I4/mmm$, 2	3,54817(5)	6,01040(17)	75,668(3)
0,46, (0,5)	$I4/mmm$, 2	3,57982(7)	6,05869(17)	77,643(4)
0,66, (0,7)	$I4/mmm$, 2	3,61598(8)	6,10664(19)	79,846(4)
0,91, (0,9)	$I4/mmm$, 2	3,63608(4)	6,13339(9)	81,090(2)
1	$I4/mmm$, 2	3,64411(4)	6,14054(10)	81,543(2)

Tabelle 3.10: Gitterparameter erhalten aus *Le Bail*-Fits von $Tm_xU_{1-x}C_2$.

x, (soll)	RG, Z	a / Å	c / Å	V / Å^3
0	$I4/mmm$, 2	3,52052(7)	5,97090(17)	74,004(4)
0,046, (0,1)	$I4/mmm$, 2	3,51811(5)	5,97120(11)	73,906(2)
0,24, (0,3)	$I4/mmm$, 2	3,53618(7)	5,99111(17)	74,916(4)
0,41, (0,5)	$I4/mmm$, 2	3,55464(7)	6,00560(16)	75,883(3)
0,70, (0,7)	$I4/mmm$, 2	3,57804(6)	6,03113(15)	77,213(3)
0,91, (0,9)	$I4/mmm$, 2	3,59694(9)	6,0451(2)	78,212(5)
1	$I4/mmm$, 2	3,60434(10)	6,0543(2)	78,653(5)

Tabelle 3.11: Gitterparameter erhalten aus *Le Bail*-Fits von $Lu_xU_{1-x}C_2$.

x	RG, Z	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å^3
0	$I4/mmm$, 2	3,52052(7)	-	5,97090(17)	74,004(4)
0,125	$I4/mmm$, 2	3,52260(6)	-	5,97706(19)	74,168(3)
0,25	$I4/mmm$, 2	3,53470(9)	-	5,99199(12)	74,865(4)
0,375	$I4/mmm$, 2	3,53921(7)	-	5,98781(19)	75,003(4)
0,5	$I4/mmm$, 2	3,54563(7)	-	5,9923(2)	75,333(4)
0,625	$I4/mmm$, 2	3,55392(7)	-	5,99310(19)	75,695(4)
0,75	$I4/mmm$, 2	3,55617(5)	-	5,96315(16)	75,412(3)
0,875	$I4/mmm$, 2	3,55993(11)	-	5,9872(3)	75,877(6)
1	$P2_1/c$,* 2	3,62973(8)	13,4827(3)	6,35895(17)	302,558(13)

* β / ° = 103,5326(13)

3.2.5 XANES-Untersuchungen an $Tb_xU_{1-x}C_2$

In der Mischkristallreihe $Tb_xU_{1-x}C_2$ konnte in den XANES-Spektren an der Tb-L_{III}-Kante mit $x = 0{,}1$ keine Absorptionskante beobachtet werden. Daher sind nur Spektren mit einem Terbiumanteil $x \geq 0{,}3$ dargestellt. Die XANES-Spektren der Tb-L_{III}-Kante weisen eine deutliche Veränderung von A_{WL} auf (Abb. 3.18, S. 49). So nimmt die Fläche mit zunehmenden Terbiumanteil kontinuierlich mit einer Steigung von 10,8 ab. Dabei sinkt die Energie der Absorptionskante E_0 um ca. 1,8 eV. Die Position der WL E_{WL} bleibt nahezu unverändert (Abb. 3.19 (a), (c) und Abb. 3.19 (a), S. 50; Tab. 3.12). Die Verschiebung der Absorptionskante und die Änderung der Fläche unter der WL lässt darauf schließen, dass mit einem größeren Terbiumanteil die Besetzung der 5*d*-Orbitale im Terbium zunimmt und somit eine Aufnahme von Elektronendichte in das 5*d*-Orbital stattfindet.
Die XANES-Spektren der U-L_{III}-Kante zeigen einen umgekehrten Verlauf. Mit steigendem Terbiumanteil nimmt sowohl A_{WL} als auch E_0 zu, was einer Verringerung von Elektronendichte im U-6*d*-Orbital entspricht. Die Änderung von E_{WL} ist mit -0,9 im Verhältnis zu den anderen untersuchten Mischkristallsystem groß. Die Ergebnisse der XANES-Spektren sind in Tabelle 3.12 und in der Abbildung 3.19 (a) und (b) (S. 50) zusammengefasst. Die *Least Squares*-Anpassungen der XANES-Spektren sind im Anhang Abbildung 6.63 bis 6.72 (S. 139 - 143) zu finden.

Tabelle 3.12: Ergebnisse der XANES-Analyse von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit Fläche unter der *white line* (A_{WL}), Energie der *white line* (E_{WL}) und Energie der Absorptionskante (E_0).

	A_{WL} (a. u.)		E_{WL} / eV		E_0 / eV	
x*, (soll)	Tb	U	Tb	U	Tb	U
0	-	5,56	-	17175,65	-	17167,2
0,091, (0,1)	-	4,36	-	17175,54	-	17166,2
0,31, (0,3)	11,34	5,91	7519,79	17175,55	7516,08	17168,1
0,52, (0,5)	8,30	6,02	7519,65	17175,30	7515,45	17167,7
0,67, (0,7)	5,94	6,70	7519,54	17175,08	7514,55	17168,6
0,92, (0,9)	3,75	7,12	7519,91	17174,68	7514,17	17168,7
1	4,15	-	7519,87	-	7514,47	-
Steigung	-10,8(15)	2,38(7)	0,244(281)	-1,00(15)	-2,59(61)	2,24(74)
Änderung	-7,6(10)	2,14(6)	0,178(197)	-0,92(14)	-1,81(43)	2,02(67)

* x mittels EDX-Analyse bestimmt.

[1] $\ddot{A}nderung = Steigung \cdot \Delta x$

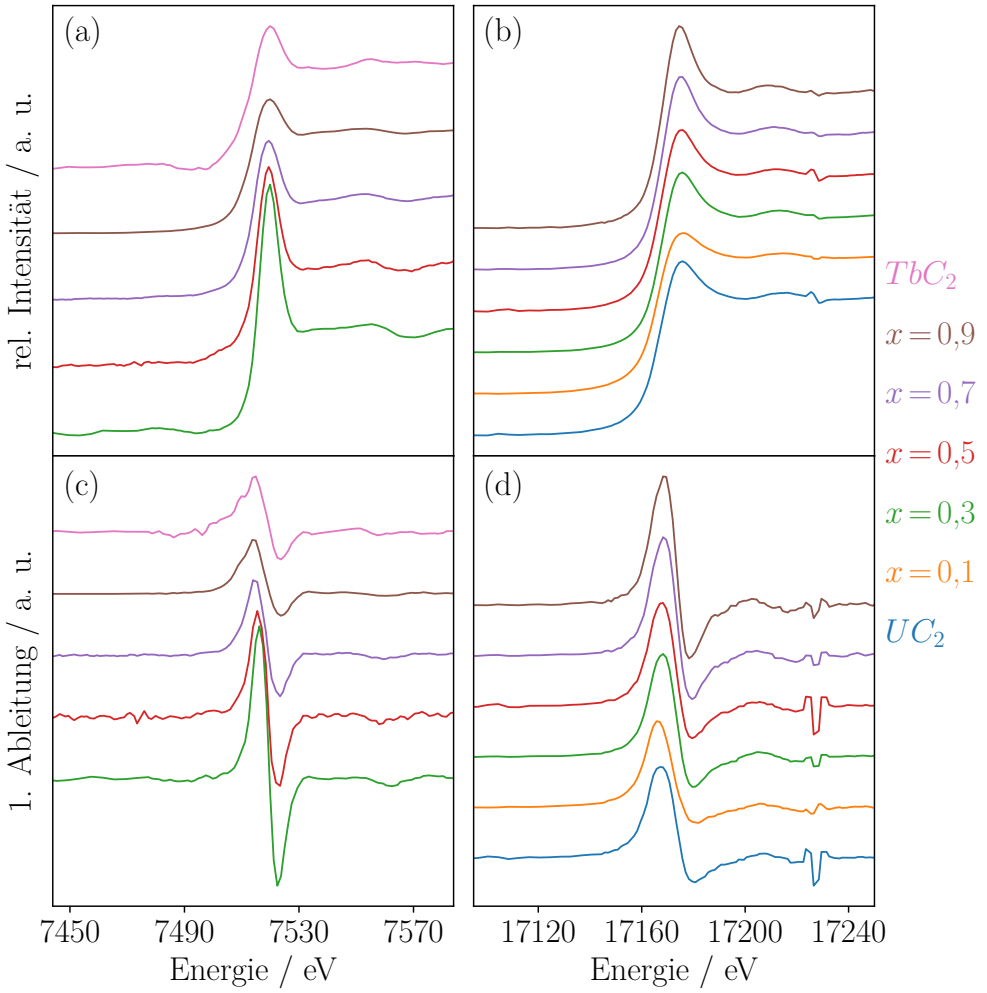
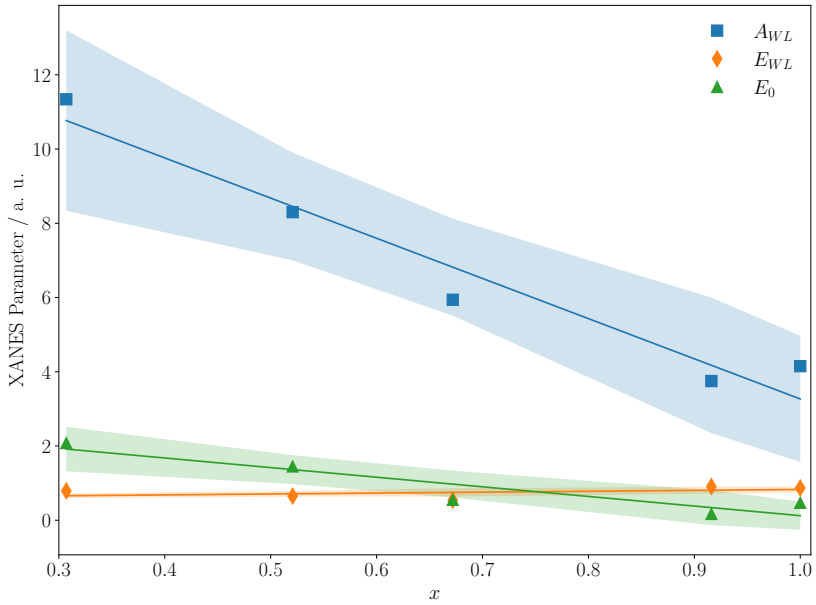
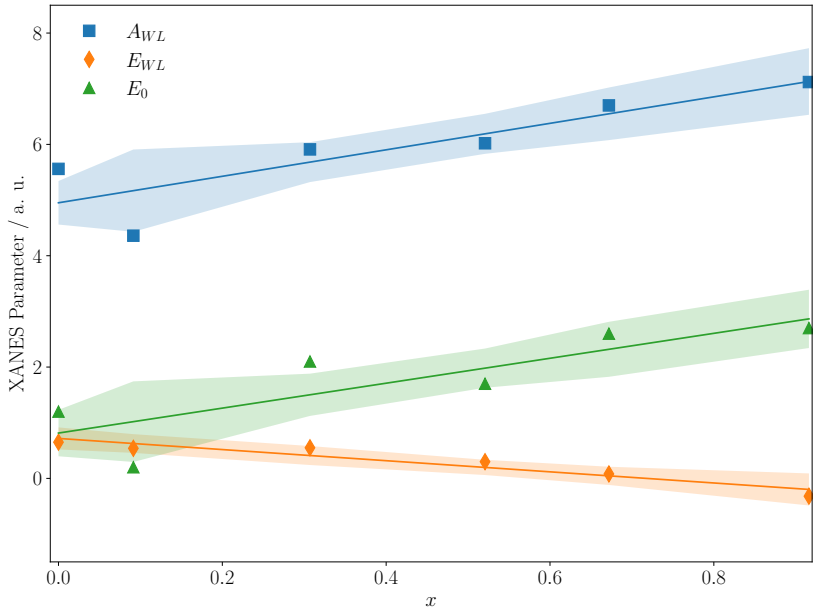


Abbildung 3.18: Normierte XANES-Spektren der Terbium- und Uran-L_{III}-Kante (a) und (b) mit den jeweiligen ersten Ableitungen (c) und (d) der Mischkristallreihe $Tb_xU_{1-x}C_2$.



(a)



(b)

Abbildung 3.19: Auftragung der aus den XANES-Spektren erhaltenen Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) gegen x von der Terbium- (a) und Uran- (b) L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Tb_xU_{1-x}C_2$. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

3.2.6 XANES-Untersuchungen an $Dy_xU_{1-x}C_2$

Bei Betrachtung der XANES-Spektren der Mischkristallreihe $Dy_xU_{1-x}C_2$ (Abb. 3.20 (a), S. 52) fällt vor allem die intensive WL des Dy-L_{III}-XANES-Spektrums der Verbindung mit $x = 0{,}3$ und die darauffolgende Verringerung der Fläche (Abb. 3.20 (a), grün, S. 52) auf. Aufgrund eines sehr geringen Kantenhubs sind die Spektren von $x = 0{,}1$ und 0,3 verrauscht und mit einem größeren Fehler behaftet. A_{WL} bleibt innerhalb der Mischkristallreihe nahezu unverändert. Die Absorptionskante E_0 verschiebt sich um ca. 2,4 eV zu niedrigeren Energien und die Fläche nimmt mit einer Steigung von -4,87 ab (Abb. 3.21 (a), S. 53 und Tab. 3.13, S. 52).
In den XANES-Spektren der U-L_{III}-Kanten ist ersichtlich, dass sowohl die Verbindungen mit $x = 0{,}1$ als auch 0,3 nahezu der Kante von UC_2 entsprechen (Abb. 3.20, (b), S. 52). Bei $x = 0{,}5$ ist ein Bruch zu sehen, wobei sowohl die Fläche als auch die Position der WL und Absorptionskante sich schlagartig um 4 Flächeneinheiten bzw. ca. 1,8 eV und ca. 4 eV verschieben. Dabei wird die WL spitzer und weist eine asymmetrische Verbreiterung auf (Abb. 3.20, (b), S. 52). So kann die Mischkristallreihe von Dysprosium mit einem Schnitt zwischen $x = 0{,}3$ und 0,5 in zwei Bereiche eingeteilt werden. Dieses Verhalten lässt sich alleine anhand der hier durchgeführten Analysen nicht erklären. Da die Mischkristalle in den Röntgenpulverdiffraktogrammen keine strukturellen Änderungen ausweisen, ist eine Änderung der Elektronenverteilung ohne Änderung der Valenz wahrscheinlich. Die erhaltenen Parameter aus der XANES-Analyse sind in Tabelle 3.12 (S. 48) aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgraden für die Messung der U-L_{III}-Kante haben aufgrund des Sprungs nur symbolhaften Charakter und sollen einen generellen Trend zeigen.
Im Gesamten lässt sich anhand der Änderung (Tab. 3.13, S. 52) der Fläche unter der WL und der Energie der Absorptionskante erkennen, dass die Elektronendichte in den U-6*d*-Orbitalen abnimmt und gleichzeitig in den Dy-5*d*-Orbitalen steigt.
Die *Least Squares*-Anpassungen der XANES-Spektren sind im Anhang in Abbildung 6.80–6.90 (S. 150–155) zu finden.

Tabelle 3.13: Ergebnisse der XANES-Analyse von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit Fläche unter der *white line* (A_{WL}), Energie der *white line* (E_{WL}) und Energie der Absorptionskante (E_0).

x*, (soll)	A_{WL} (a. u.)		E_{WL} / eV		E_0 / eV	
	Dy	U	Dy	U	Dy	U
0	-	5,56	-	17175,65	-	17167,2
0,061, (0,1)	5,39	5,24	7796,33	17175,72	7793,09	17167,2
0,213, (0,3)	14,86	5,87	7796,31	17175,64	7792,52	17167,9
0,488, (0,5)	9,04	9,88	7796,50	17177,45	7792,52	17171,9
0,590, (0,7)	4,41	7,77	7796,48	17176,32	7790,63	17170,8
0,919, (0,9)	4,44	6,89	7796,23	17174,72	7790,33	17168,4
1	6,19	-	7796,23	-	7791,24	-
Steigung	-4,87(483)	2,75(210)	-0,114(148)	-0,299(1282)	-2,53(86)	2,91(240)
Änderung	-4,58(454)	2,53(193)	-0,107(139)	-0,275(1179)	-2,38(81)	2,68(221)

* x mittels EDX-Analyse bestimmt.
[1] $\text{Änderung} = \text{Steigung} \cdot \Delta x$

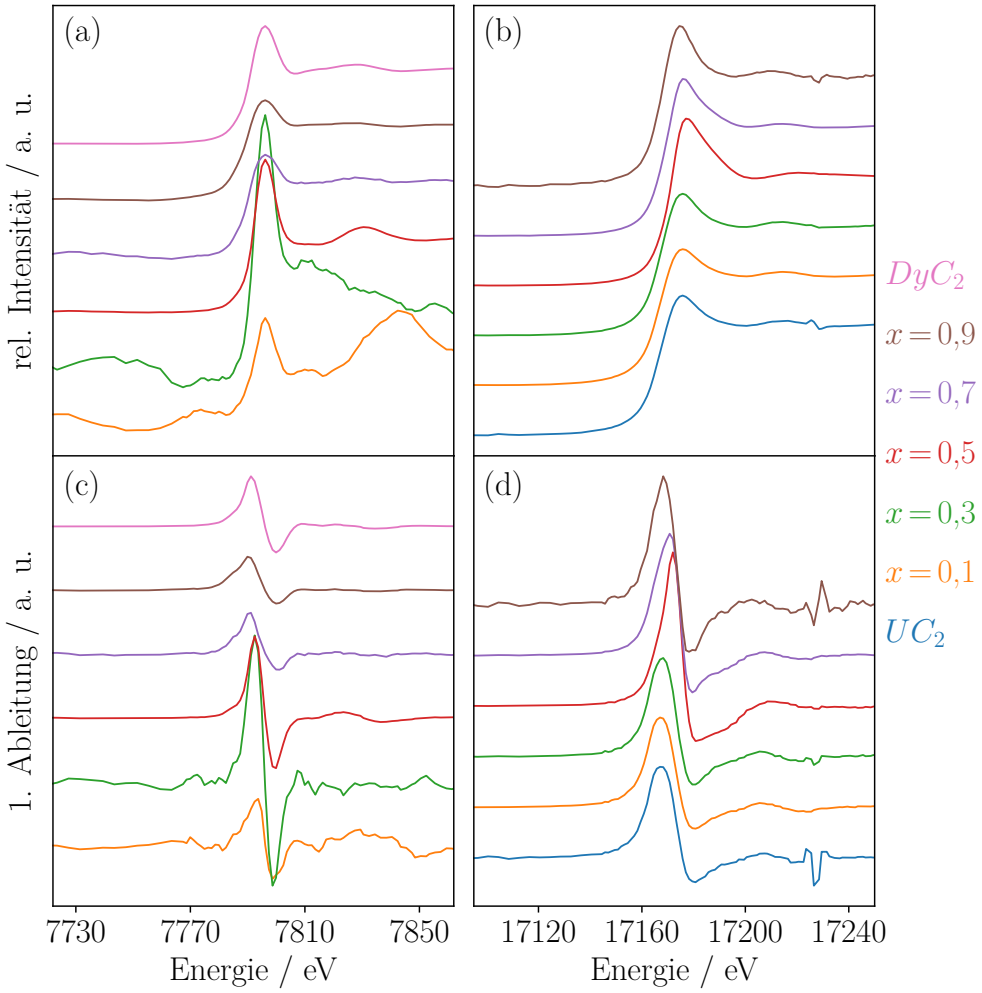
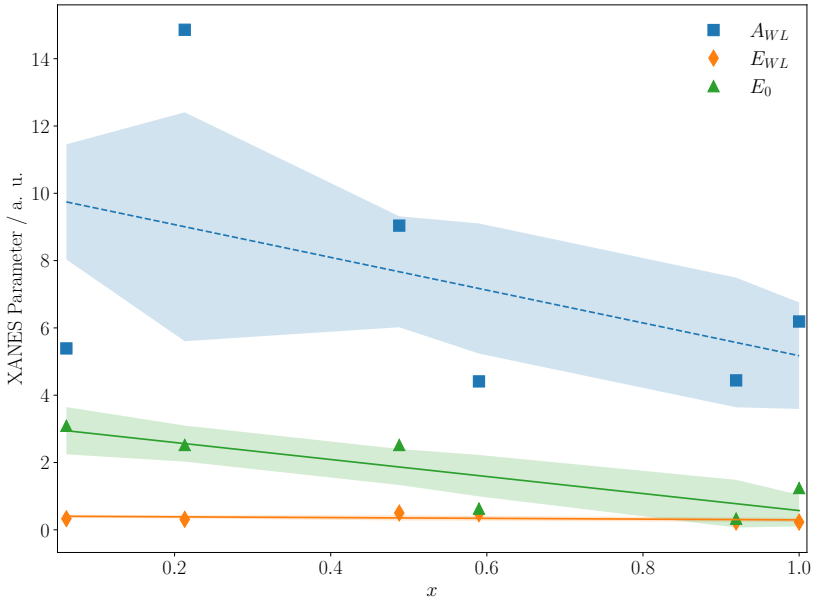
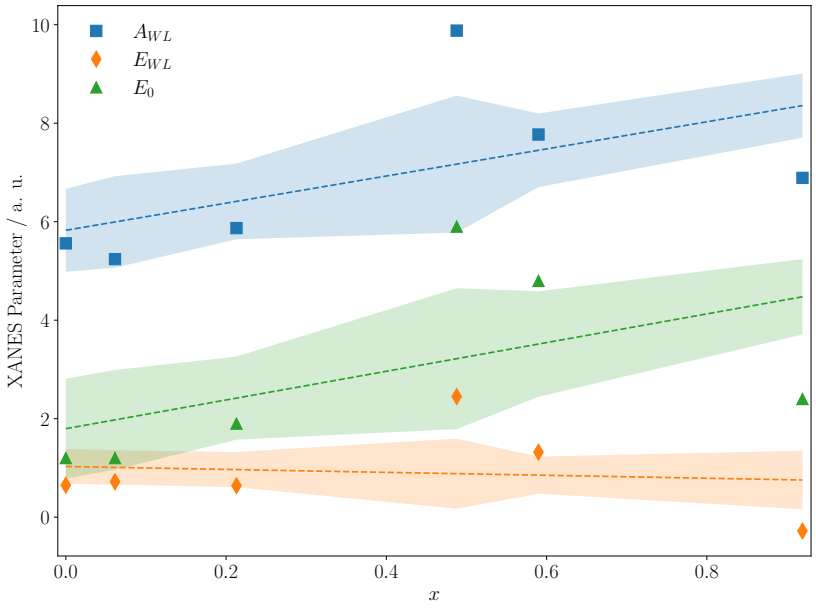


Abbildung 3.20: Normierte XANES-Spektren der Dysprosium- und Uran-L_{III}-Kante (a) und (b) mit den jeweiligen ersten Ableitungen (c) und (d) der Mischkristallreihe $Dy_xU_{1-x}C_2$.



(a)



(b)

Abbildung 3.21: Auftragung der aus den XANES-Spektren erhaltenen Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) gegen x von der Dysprosium- (a) und Uran- (b) L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Dy_xU_{1-x}C_2$. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

Tabelle 3.14: Ergebnisse der XANES-Analyse von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit Fläche unter der *white line* (A_{WL}), Energie der *white line* (WL) und Energie der Absorptionskante (E_0).

	A_{WL} (a. u.)		E_{WL} / eV		E_0 / eV	
x^* (soll)	Ho	U	Ho	U	Ho	U
0	-	5,56	-	17175,65	-	17167,2
0,043, (0,1)	(28,0)	5,73	8076,98	17175,76	8073,63	17167,8
0,24, (0,3)	14,1	5,60	8077,06	17175,59	8073,25	17168,2
0,46, (0,5)	8,5	6,20	8077,18	17175,36	8072,85	17168,2
0,66, (0,7)	9,04	6,56	8078,25	17175,10	8072,98	17168,2
0,91, (0,9)	6,46	7,81	8077,44	17174,83	8072,49	17168,7
1	2,57	-	8077,43	-	8070,87	-
Steigung	-12,4(291)	2,24(106)	0,542(797)	-0,984(93)	-2,39(106)	1,22(35)
Änderung	-11,9(279)	2,04(96)	0,520(765)	-0,895(84)	-2,29(102)	1,11(32)

* x mittels EDX-Analyse bestimmt.
[1] $\ddot{A}nderung = Steigung \cdot \Delta x$

3.2.7 XANES-Untersuchungen an $Ho_xU_{1-x}C_2$

Bei Betrachtung der Ho-L_{III}-XANES-Spektren der Mischkristallreihe $Ho_xU_{1-x}C_2$ sticht vor allem die WL der Verbindung mit $x = 0{,}1$ hervor (Abb. 3.22 (a), S. 55, orange). In diesem Spektrum war kein Kantenhub ersichtlich, wodurch sich eine Normierung als schwierig erwies. A_{WL} wurde für die Bestimmung der Steigung nicht verwendet. Mit steigendem Holmiumanteil verkleinert sich A_{WL} mit einer Steigung von -12,4 und ist bei HoC_2 nur noch schwach vorhanden. Dabei verschiebt sich E_0 bei Nichtbeachtung von HoC_2 um ca. -1,2 eV. Zwischen $Ho_{0,9}U_{0,1}C_2$ und HoC_2 ist eine weitere Abnahme von ca. 1,6 eV zu sehen und sticht damit aus der Reihe heraus. E_{WL} bleibt auf einem gleichbleibenden Niveau (Abb. 3.23, S. 56, Tab. 3.14). Durch die Veränderung der Ho-L_{III}-Kante lässt sich eine Erhöhung der Elektronendichte im 5d-Orbital feststellen. Im gleichen Zuge erhöht sich die Fläche unter der WL der U-L_{III}-Kante mit einer Steigung von ca. 2,2 und die Energie der Absorptionskante E_0 verschiebt sich um ca. 1,1 eV. Das Maximum der WL verschiebt sich nur geringfügig. So ist mit einer Erhöhung des Holmiumanteils eine Verringerung in der Besetzung der Uran-6d-Orbitale zu finden (Abb. 3.23 (b), S. 56 und Tab. 3.14).
Die *Least Squares*-Anpassungen der WL sind im Anhang in Abbildung 6.98–6.108 (S. 162–167) zu finden.

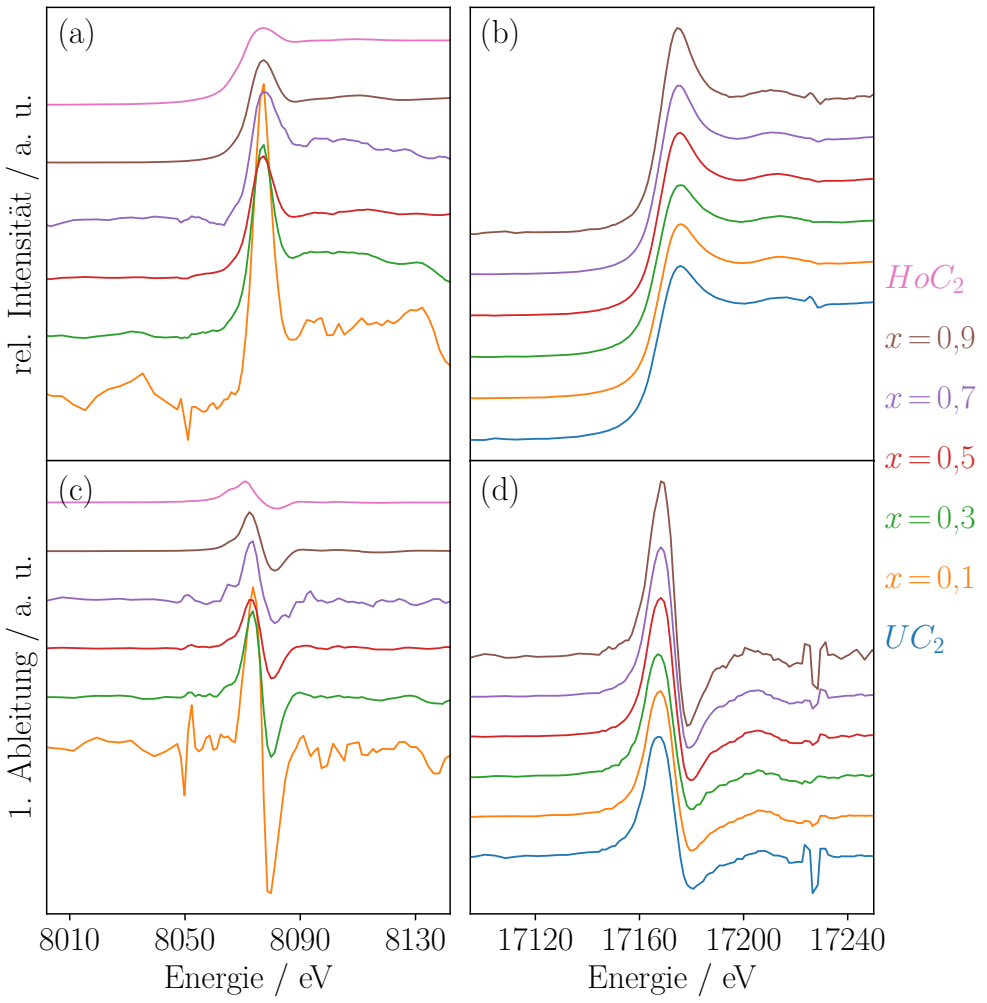
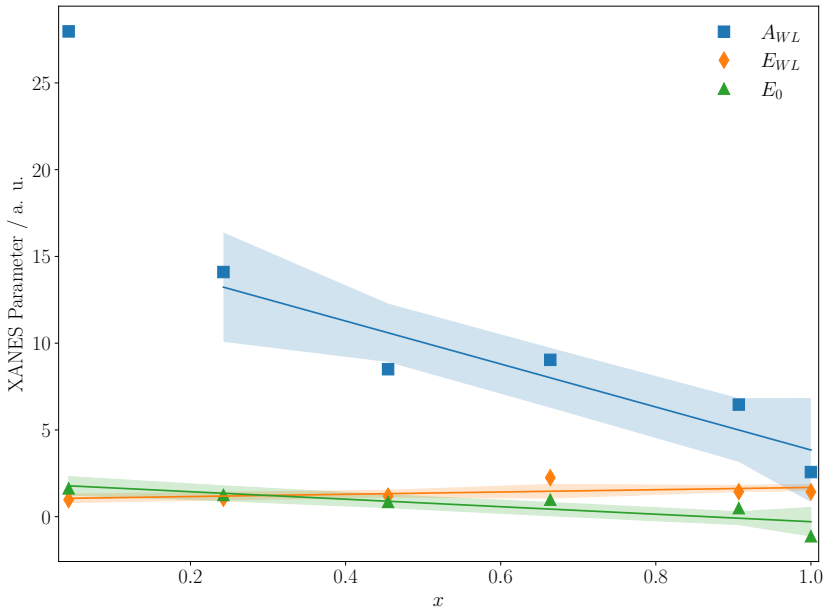
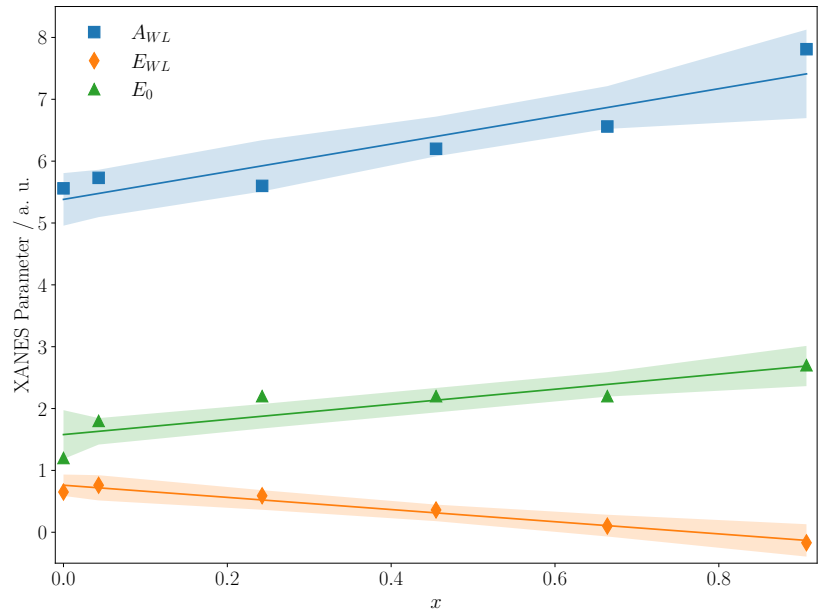


Abbildung 3.22: Normierte XANES-Spektren der Holmium (a) und Uran (b) L_{III}-Kante mit den jeweiligen ersten Ableitungen (c) und (d) der Mischkristallreihe $Ho_xU_{1-x}C_2$.



(a)



(b)

Abbildung 3.23: Auftragung der aus den XANES-Spektren erhaltenen Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) gegen x von der Holmium- (a) und Uran- (b) L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Ho_xU_{1-x}C_2$. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

Tabelle 3.15: Ergebnisse der XANES-Analyse von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit Fläche unter der *white line* (A_{WL}), Energie unter der *white line* (E_{WL}) und Energie der Absorptionskante (E_0).

	A_{WL} (a. u.)		E_{WL} / eV		E_0 / eV	
x*; (soll)	Tm	U	Tm	U	Tm	U
0	-	5,56	-	17175,65	-	17167,2
0,046, (0,1)	8,61	5,39	8655,41	17175,77	8651,93	17167,2
0,24, (0,3)	5,80	5,56	8655,08	17175,67	8650,72	17167,4
0,41, (0,5)	11,23	6,77	8655,61	17175,48	8651,65	17168,9
0,70, (0,7)	5,10	6,37	8655,53	17175,79	8649,69	17168,7
0,91, (0,7)	3,80	6,94	8655,59	17175,40	8649,02	17169,2
1	3,64	-	8655,54	-	8648,94	-
Steigung	-5,54(280)	1,62(48)	0,295(216)	-0,205(191)	-3,20(63)	2,34(53)
Änderung	-5,26(266)	1,47(44)	0,280(205)	-0,187(174)	-3,04(60)	2,13(48)

* x mittels EDX-Analyse bestimmt.
[1] $\ddot{A}nderung = Steigung \cdot \Delta x$

3.2.8 XANES-Untersuchungen an $Tm_xU_{1-x}C_2$

In den XANES-Spektren der Tm-L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Tm_xU_{1-x}C_2$ ist eine Änderung der Form und Ausprägung der WL zu sehen (Abb. 3.24 (a), S. 58). Zwischen TmC_2 und $Tm_{0,7}U_{0,3}C_2$ ist die WL rund und unterscheidet sich kaum zwischen den Spektren. Ab $x = 0{,}5$ wird die WL spitzer. Die Spektren der Verbindungen mit $x = 0{,}1$ und 0,3 sind leicht verrauscht und somit stärker fehlerbehaftet. Mit steigendem Thuliumgehalt verschiebt sich E_0 um ca. 3 eV zu einer niedrigeren Energie und A_{WL} verringert sich um ca. -5,3 Flächeneinheiten. Dies lässt darauf schließen, dass die Elektronendichte in den 5*d*-Orbitalen von Thulium erhöht wird. Dabei bleibt E_{WL} nahezu unverändert (Abb. 3.25, S. 59, Tab. 3.15).
Die XANES-Spektren der U-L_{III}-Kante (Abb. .3.24 (b), S. 58) sind weniger ausgeprägt. Hier weicht, wie auch schon bei der Tm-L_{III}-Kante, das XANES-Spektrum der Verbindung mit $x = 0{,}5$ leicht von den anderen Zusammensetzungen ab. Darüber hinaus lässt sich eine Zunahme der Fläche unter der WL und eine Erhöhung der Energie der Absorptionskante sehen (Abb. 3.25 (b), S. 59). Daraus ist eine Abnahme der Elektronendichte in den U-6*d*-Orbitalen zu erkennen.
Die *Least Squares*-Anpassungen der WL sind im Anhang in Abbildung 6.149–6.159 (S. 194–199) zu finden.

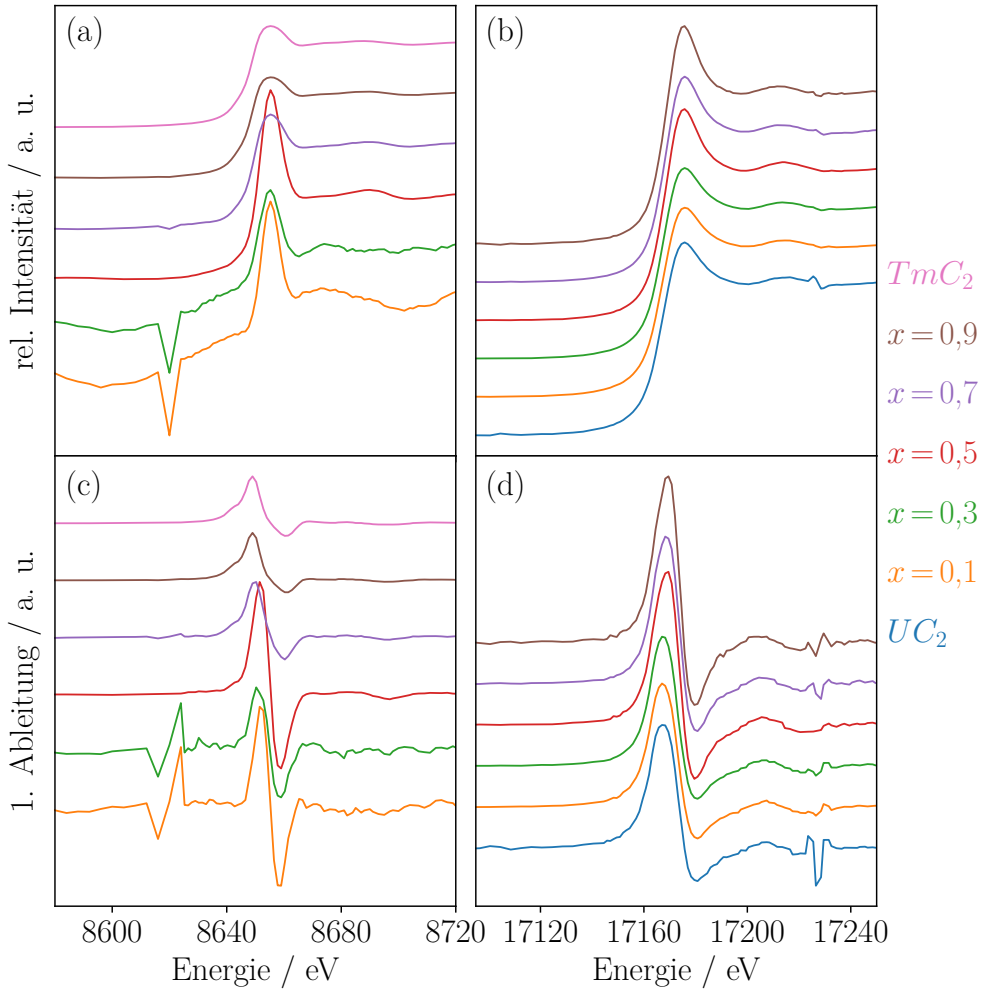
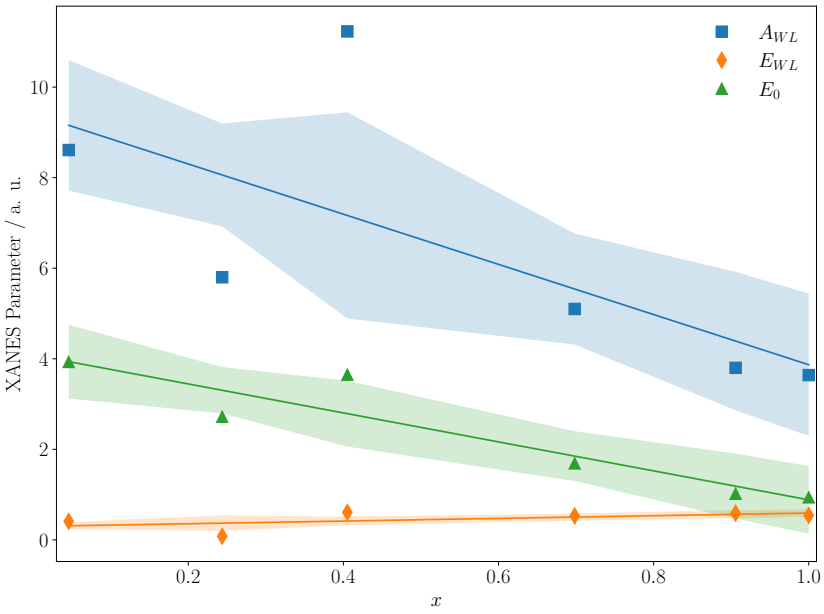
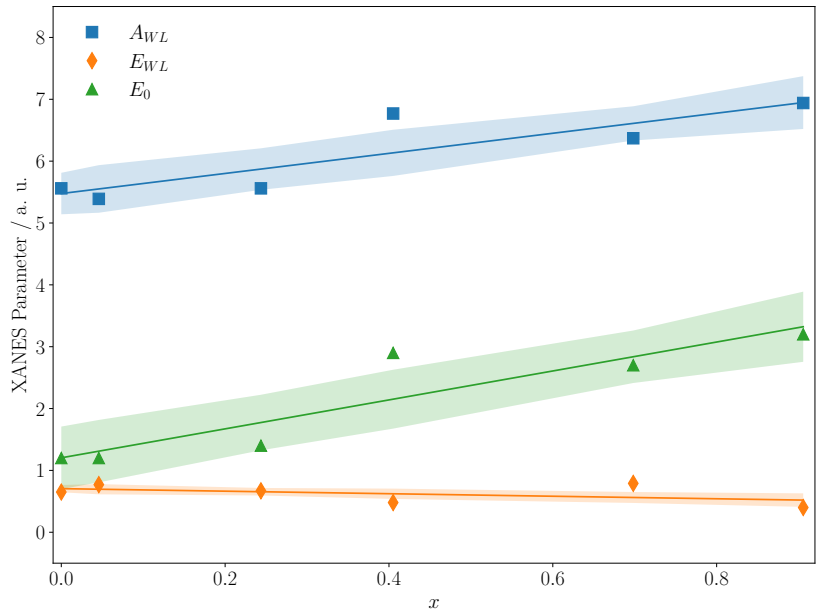


Abbildung 3.24: XANES-Spektren der Thulium- und Uran-L_{III}-Kante (a) und (b) mit den jeweiligen ersten Ableitungen (c) und (d) der Mischkristallreihe $Tm_xU_{1-x}C_2$.



(a)



(b)

Abbildung 3.25: Auftragung der aus den XANES-Spektren erhaltenen Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) gegen x von der Thulium- (a) und Uran- (b) L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Tm_xU_{1-x}C_2$. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

Tabelle 3.16: Ergebnisse der XANES-Analyse von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit Fläche der *white line* (A_{WL}), Energie unter der *white line* (E_{WL}) und Energie der Absorptionskante (E_0).

	A_{WL} (a. u.)		E_{WL} / eV		E_0 / eV	
x^*	Lu	U	Lu	U	Lu	U
0	-	5,56	-	17175,65	-	17167,2
0,125	9,06	5,61	9252,96	17175,94	9249,27	17168,2
0,25	7,82	5,21	9252,94	17175,86	9248,78	17167,0
0,5	6,24	5,83	9252,86	17175,69	9247,86	17167,8
0,75	5,00	6,77	9252,88	17175,62	9247,40	17168,9
0,875	2,63	7,42	9253,00	17175,48	9245,69	17168,8
1	4,10	-	9252,87	-	9245,40	-
Steigung	-6,46(107)	2,15(55)	-0,0393(785)	-0,332(172)	-3,69(63)	1,78(71)
Änderung	-5,65(94)	1,88(48)	-0,0344(687)	-0,291(151)	-3,23(55)	1,56(62)

* x aus Eduktverhältnissen bestimmt.
[1] $\ddot{A}nderung = Steigung \cdot \Delta x$

3.2.9 XANES-Untersuchungen an $Lu_xU_{1-x}C_2$

Die XANES-Spektren der Lu-L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Lu_xU_{1-x}C_2$ weisen eine deutliche Veränderung der WL auf (Abb. 3.26 (a), S. 61; Tab. 3.16). So nimmt die Fläche unter der WL mit steigendem Lutetiumanteil deutlich ab und wird sichtlich breiter. Darüber hinaus verschiebt sich die Absorptionskante zu niedrigeren Energien (Abb. 3.26 (c) und 3.27 (a), S. 61 und S. 62). Als Ausreißer nach unten kann die Verbindung mit $x = 0{,}875$ angesehen werden (Abb. 3.27 (a), S. 62). Somit ist eine Erhöhung der Elektronendichte im 5*d*-Orbital ersichtlich. Die Position der WL verschiebt sich nur marginal.

Die XANES-Spektren der U-L_{III}-Kante verändern sich kaum. Abgesehen von einer geringen Erhöhung der Fläche unter der WL und einer leichten Verschiebung der Absorptionskante von ca. 1,8 eV zu einer höheren Energie bleibt die Spektrenform nahezu unverändert (Abb. 3.26, (b), (d) und 3.27 (b), S. 61 und S. 62; Tab. 3.16). Somit ist mit steigendem Lutetiumanteil zu sehen, dass die Besetzung der U-6*d*-Orbitale abnimmt.

Die *Least Squares*-Anpassungen der WL sind im Anhang in Abbildung 6.169–6.179 (S. 207–212) zu finden.

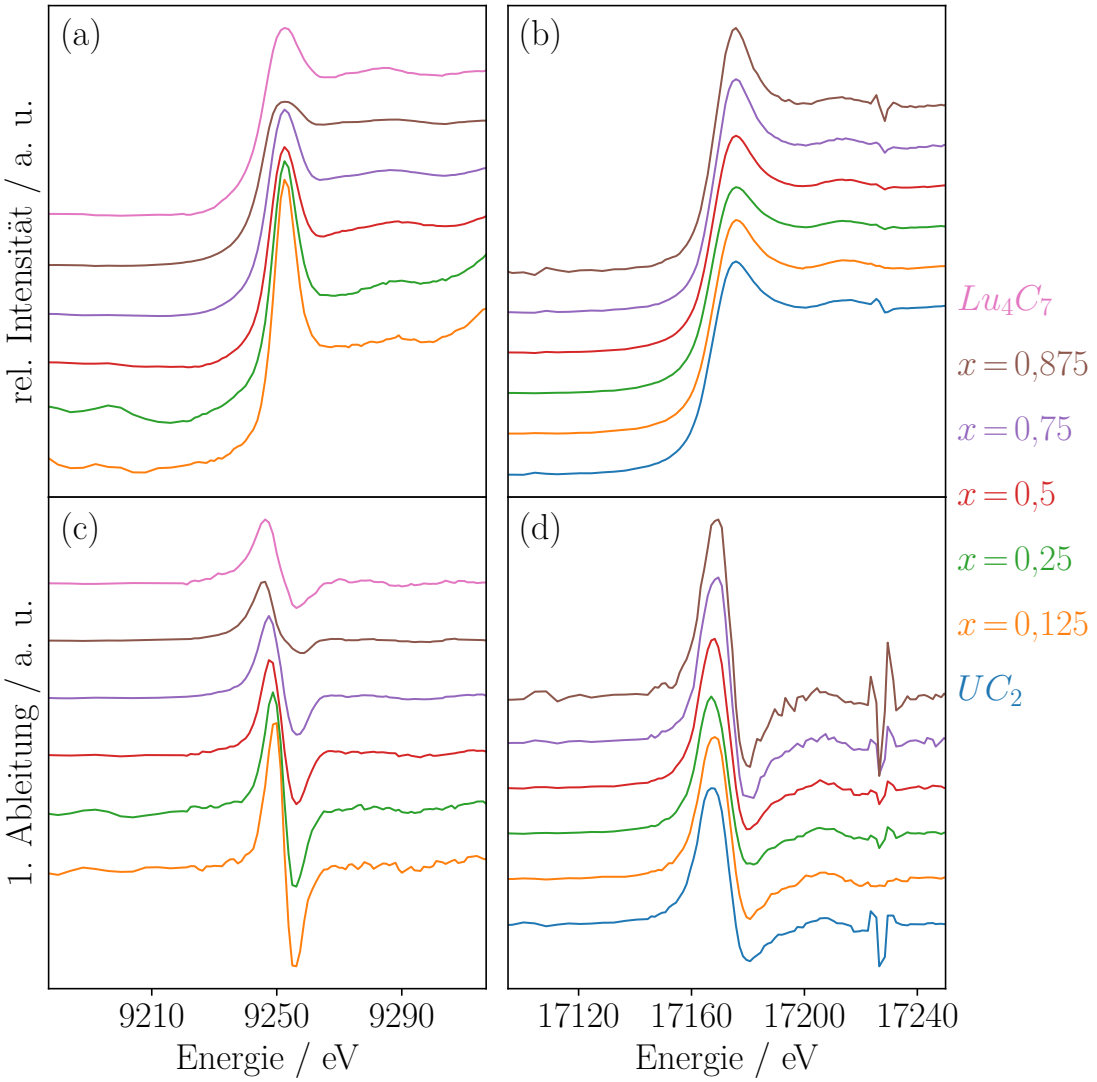
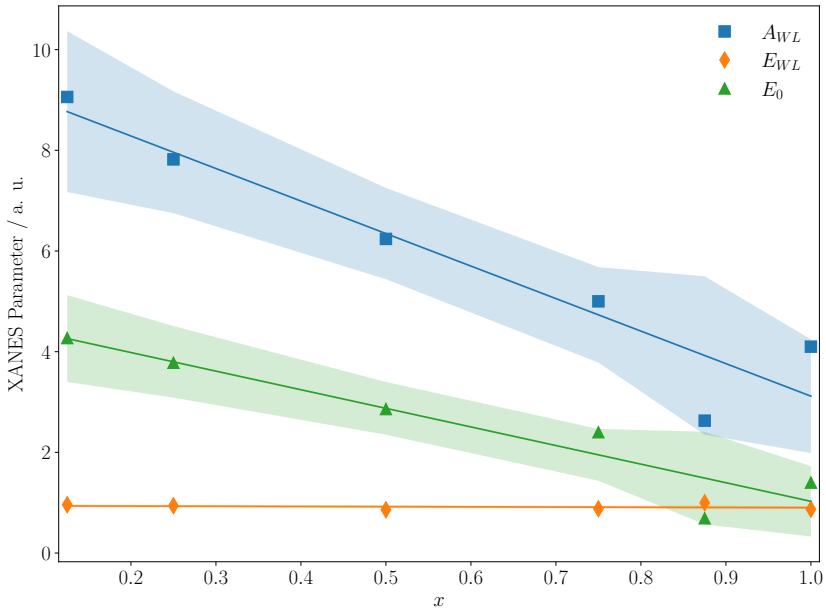
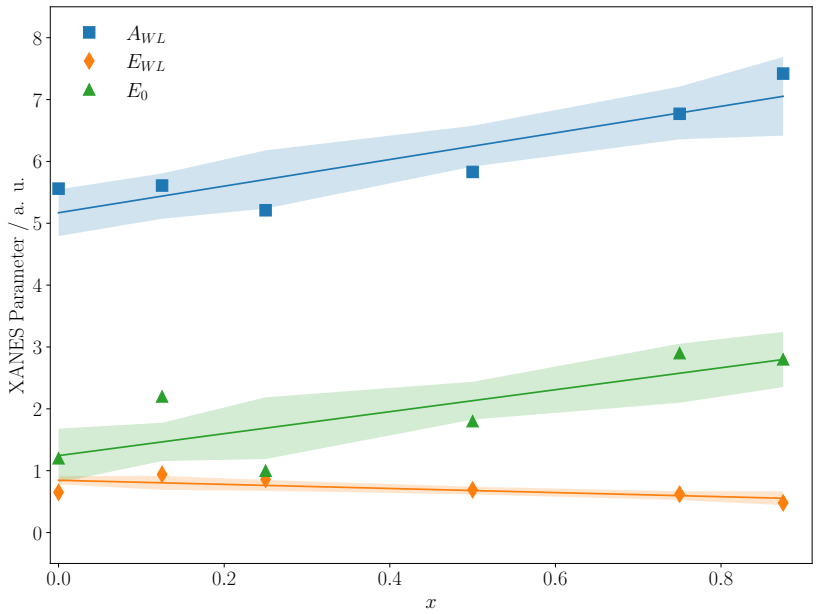


Abbildung 3.26: Normierte XANES-Spektren der Lutetium- und Uran-L_{III}-Kante (a) und (b) mit den jeweiligen ersten Ableitungen (c) und (d) der Mischkristallreihe $Lu_xU_{1-x}C_2$.



(a)



(b)

Abbildung 3.27: Auftragung der aus den XANES-Spektren erhaltenen Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) gegen x von der Lutetium- (a) und Uran- (b) L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Lu_xU_{1-x}C_2$. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

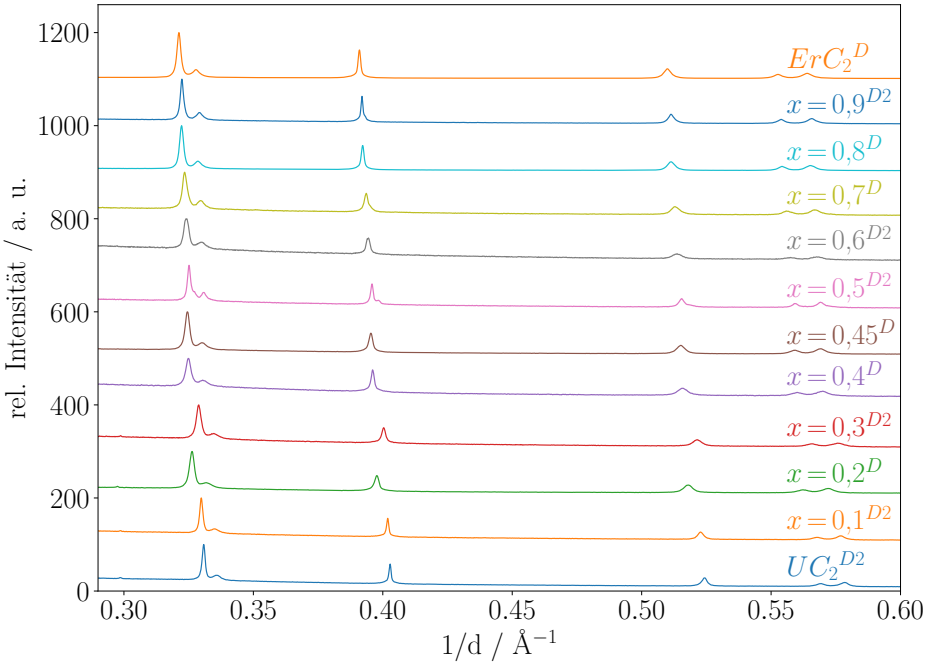


Abbildung 3.28: Ausschnitt der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Er_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959\,Å$ (D) und $\lambda = 0{,}6199\,Å$ (D2)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

3.2.10 $Er_xU_{1-x}C_2$

Anders als die bisher gezeigten Mischkristallverbindungen weichen die Gitterparameter von $Er_xU_{1-x}C_2$ von einem idealen *Vegard*'schen Verhalten ab. Daher wird die Mischkristallreihe gesondert diskutiert. Die Mischkristallreihe $Er_xU_{1-x}C_2$ zeigt eine nahezu vollständige Mischbarkeit, kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4/mmm$ (Nr. 139) und konnte phasenrein erhalten werden (Abb. 3.28).

Die aus *Le Bail*-Fits bestimmten Gitterparameter sind in Abbildung 3.29 und 3.30 (S. 65 und S. 65) dargestellt. Hier zeigt sich ein nicht eindeutiges Bild. Ein Großteil der Zusammensetzungen der $Er_xU_{1-x}C_2$-Reihe wurde mittels EDX-Messung überprüft. Die dabei bestimmten Zusammensetzungen weichen nur geringfügig von den Soll-Verhältnissen ab (siehe Tab. 3.1, S. 23). Bei Auftragung der Gitterparameter gegen das Verhältnis x ist bei den mittels EDX-Analysen bestätigten Zusammensetzungen ein linearer Zusammenhang mit einem Sprung zwischen $x = 0{,}3$ und 0,5 in den Gitterkonstanten zu sehen (Abb. 3.29, S. 65).

Werden die Gitterparameter von Verbindungen mit einbezogen, deren Zusammensetzung nicht mittels EDX-Analyse bestätigt wurden („○“), zeigt sich ein anderes Bild (Abb. 3.30, S. 65). Bei dieser Ausgangslage scheint eine starke Streuung der Gitterparameter mit einem stetigen Anstieg vorzuliegen (vgl. Ausgleichsgerade, gestrichelte Linien). Die Streuung der Gitterkonstanten c ist, wie auch schon bei $Lu_xU_{1-x}C_2$ beobachtet wurde, größer als von a (vgl. Abb. 3.11, S. 47). Zudem sind auf der uranreichen Seite in den Röntgenpulverdiffraktogrammen eine starke Verbreiterung der $00l$-Reflexe zu sehen, was

für eine größere Fehlordnung entlang der kristallographischen c-Achse spricht. Ob dies durch Verkippung der C_2-Hantel oder eine teilweise Substitution mit C^{4-}-Ionen und damit einer nicht vollständige besetzte Kohlenstoff-Lage entsteht, lässt sich nicht direkt feststellen. Zudem ist in der Verbindung mit $x = 0{,}5$ eine kleine Schulter an den Reflexen zu höheren 1/d Werten zu sehen. Dabei handelt es sich um Reflexe einer tetragonalen Phase mit geringfügig kleineren Gitterparametern (Tab. 3.17, S. 66). Somit ist in diesem Bereich eine mögliche Entmischung der Mischkristallreihe festzustellen. Wahrscheinlicher ist aber, eine Entstehung der zweiten Phase, durch eine zu lange Abkühlphase nach der Synthese. In Abbildung 3.29 (S. 65) ist ersichtlich, dass die Gitterparameter der beiden gebildeten Phasen (Cyan für a und Rot für c) gut zu den erwarteten Gitterparametern der durchgezogenen Ausgleichsgraden passen und damit einen Sprung in den Gitterkonstanten plausibel machen. Eine weitere Möglichkeit wäre die Ausbildung von zwei Phasen, die eine unterschiedliche Zusammensetzung haben. Wird betrachtet, wo die Gitterparameter der beiden Phasen in Abbildung 3.30 (S. 65) auf der gestrichelten Ausgleichsgraden liegen würden, ist zu sehen, dass es sich auch um eine Entmischung zu unterschiedlichen Stöchiometrien handeln könnte. So würde die Hauptphase eine Zusammensetzung von ca. $x = 0{,}6$ haben und die Nebenphase von ca. $x = 0{,}34$, was für eine Bildung von zwei Phasen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen spricht. Um welches Phänomen es sich tatsächlich handelt, kann anhand der hier durchgeführten Experimente nicht ausgesagt werden. Eine erneute Darstellung der Mischkristallreihe sollte Klarheit verschaffen. Die aus den *Le Bail*-Fits gewonnen Gitterparameter sind in Tabelle 3.17 (S. 66) zusammengefasst. Die *Le Bail*-Fits sind im Anhang in Abbildung 6.110–6.120 (S. 169–174) zu finden.

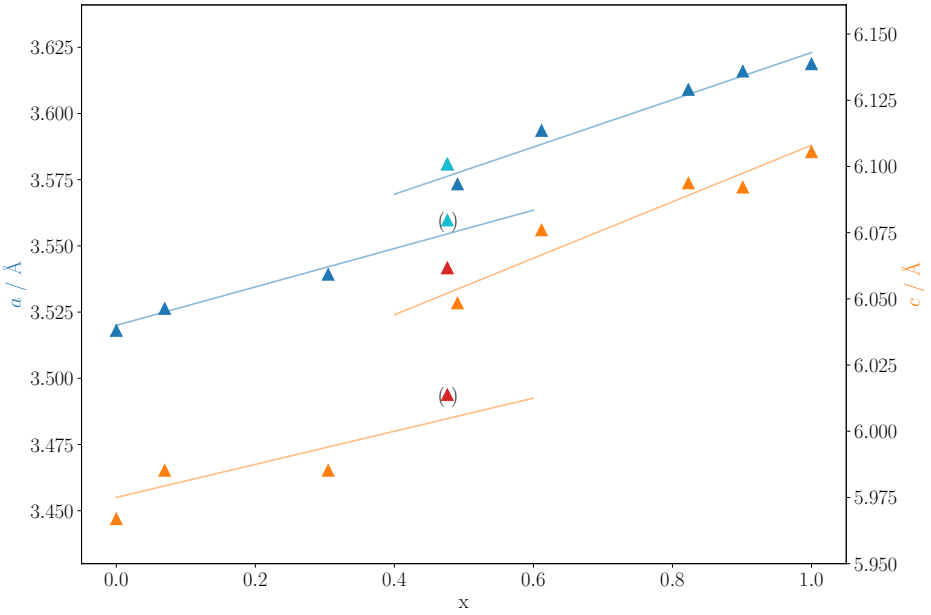


Abbildung 3.29: Auftragung der Gitterparameter a und c in der Mischkristallreihe $Er_xU_{1-x}C_2$. Aufgetragen sind die Gitterparameter von Verbindungen deren Zusammensetzung durch EDX-Analysen bestimmt wurden. Die Teilausgleichsgeraden (blau und orange) zeigen einen zweigeteiltes lineares Verhalten. Die Punkte in cyan und rot stammen von $Er_{0,5}U_{0,5}C_2$ welches zwei Phasen aufzeigt. Die Minoritätsphase ist in Klammern gesetzt.

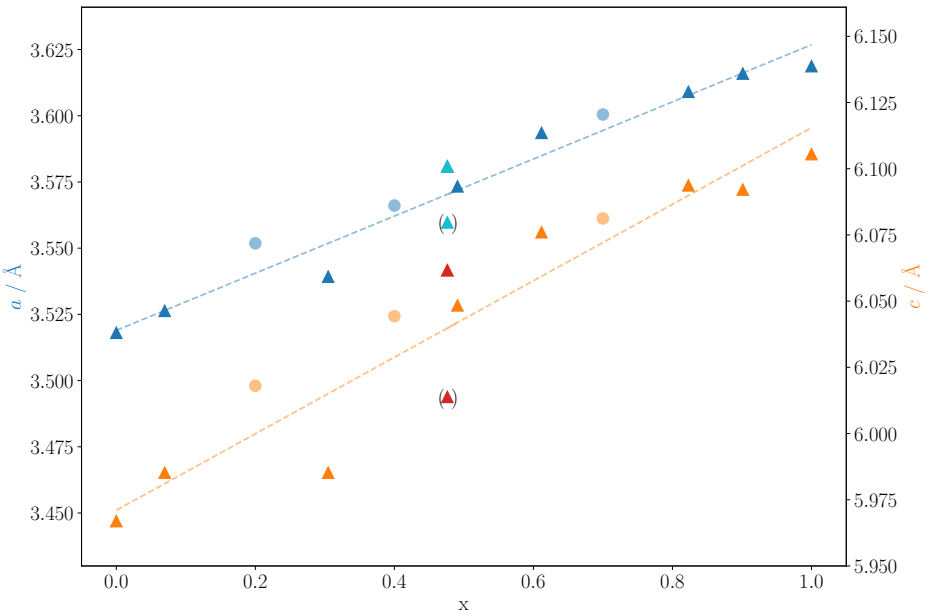


Abbildung 3.30: Auftragung der Gitterparameter a und c in der Mischkristallreihe $Er_xU_{1-x}C_2$ mit Gesamtausgleichsgerade (gestrichelt blau und orange). Die Gitterparameter der mit „△“ markierten Punkte stammen aus Produkten deren Zusammensetzung durch EDX-Analyse bestimmt wurde. Bei den mit „○“ markierten Punkten wurde das Verhältnisse x aus den eingesetzten Eduktmengen berechnet. Die Punkte in cyan und rot stammen von $Er_{0,5}U_{0,5}C_2$ welches zwei Phasen aufzeigt. Die Minoritätsphase ist in Klammern gesetzt.

Tabelle 3.17: Gitterparameter erhalten aus *Le Bail*-Fits von $Er_xU_{1-x}C_2$. Die Minoritätsphase ist in Klammern gesetzt.

x, (soll)	RG, Z	a / Å	c / Å	V / Å^3
0	$I4/mmm$, 2	3,51804(3)	5,96692(9)	73,8503(17)
0,070, (0,1)	$I4/mmm$, 2	3,52634(3)	5,98523(10)	74,4267(18)
0,2	$I4/mmm$, 2	3,55182(12)	6,0180(3)	75,920(6)
0,30, (0,3)	$I4/mmm$, 2	3,53924(6)	5,98865(18)	75,015(3)
0,4	$I4/mmm$, 2	3,56610(10)	6,0443(3)	76,866(6)
0,48, (0,5)	$I4/mmm$, 2	3,58089(3)	6,06168(8)	77,7274(17)
	($I4/mmm$, 2)	(3,55963(11))	(6,0140(4))	(76,204(7))
0,49, (0,45)	$I4/mmm$, 2	3,57335(7)	6,04840(13)	77,231(3)
0,61, (0,6)	$I4/mmm$, 2	3,59355(9)	6,0760(2)	78,463(5)
0,7	$I4/mmm$, 2	3,60049(5)	6,08123(13)	78,834(3)
0,82, (0,8)	$I4/mmm$, 2	3,60906(6)	6,09374(16)	79,373(3)
0,90, (0,9)	$I4/mmm$, 2	3,61595(3)	6,09214(9)	79,6552(19)
1	$I4/mmm$, 2	3,61872(6)	6,10550(15)	79,953(3)

Die XANES-Spektren der Er-L_{III}-Kante weisen ebenfalls einen Sprung auf, wobei der Sprung zwischen den Mischkristallverbindungen mit $x = 0{,}5$ und 0,6 liegt. Die XANES-Spektren der Er-L_{III}-Kante lassen sich in zwei unterschiedliche Bereiche einteilen. So nimmt ab $x = 0{,}2$ die Fläche der WL bis $x = 0{,}5$ ab (Abb. 3.31, (a) und Abb. 3.32 (a), S. 67 und S. 68) und steigt anschließend sprunghaft wieder an. Ebenfalls verschiebt sich analog dazu die Energie der Absorptionskante. Nach dem Sprung sinken die beiden Parameter wieder. Somit steigt die Elektronendichte in den Er-5*d*-Orbitalen bis x = 0,5 an, nimmt sprunghaft zu 0,6 ab und steigt dann erneut an. Die aus den XANES-Spektren extrahierten Parameter sind in Tabelle 3.18 (S. 69) zusammengefasst. Für die Berechnung der Steigung von A_{WL} wurde die Verbindung mit $x = 0{,}1$ nicht berücksichtigt.

Die XANES-Spektren der U-L_{III}-Kante (Abb. 3.31, (b), S. 67) zeigen im Vergleich zu den anderen untersuchten $Ln_xU_{1-x}C_2$-Mischkristallreihen ein untypisches Verhalten. So verändert sich die Fläche unter der WL bis $x = 0{,}5$ nur geringfügig, steigt zu 0,6 sprunghaft an und steigt danach weiter. Zwischen $x = 0{,}5$ und 0,6 scheint sich an der elektronischen Struktur etwas zu ändern.

Die in Abbildung 3.32 (S. 68) eingezeichneten Ausgleichsgraden sollen im Falle von Erbium (Abb. 3.32, (a), S. 68) und der A_{WL} in den Spektren der U-Kante nur den allgemeinen Trend verdeutlichen. Die aus den XANES-Spektren ermittelten Parameter sind in Tabelle 3.18 (S. 69) zusammengefasst. Die *Least Squares*-Anpassungen der WL sind im Anhang in Abbildung 6.121–6.141 (S. 176–186) zu finden.

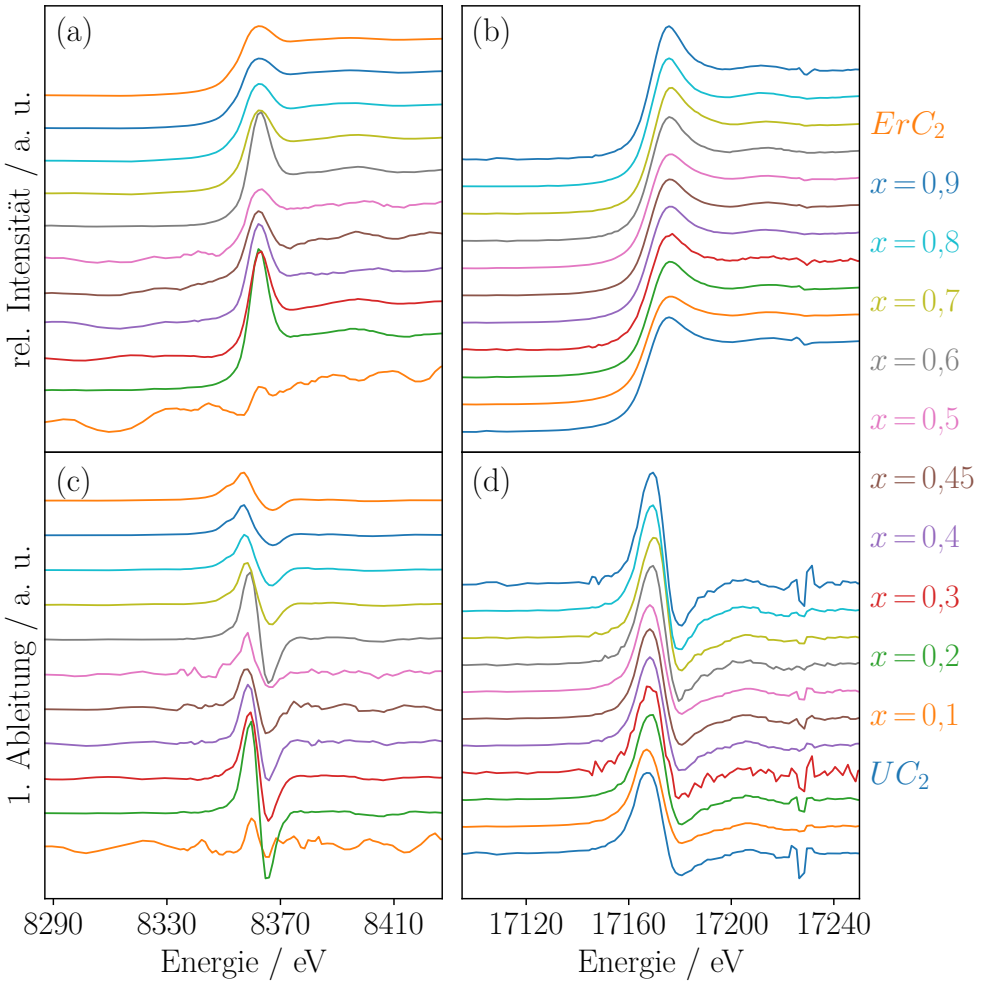
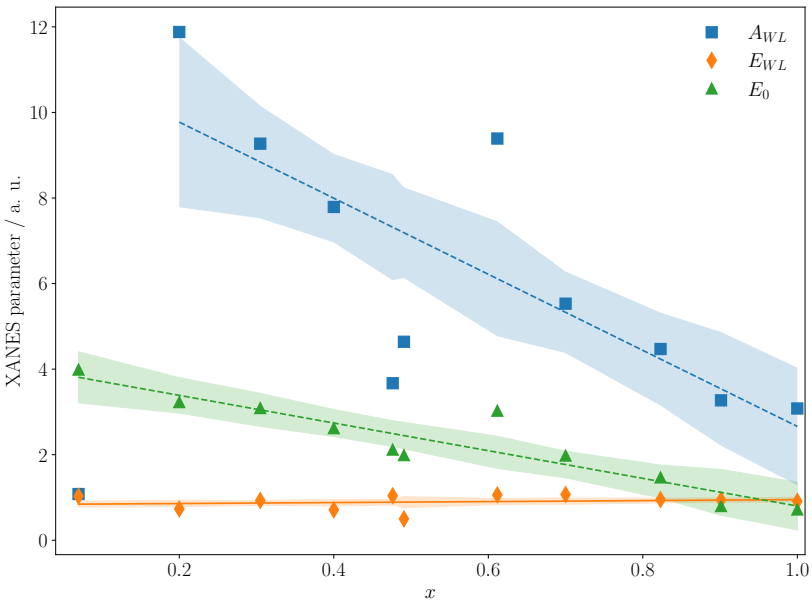
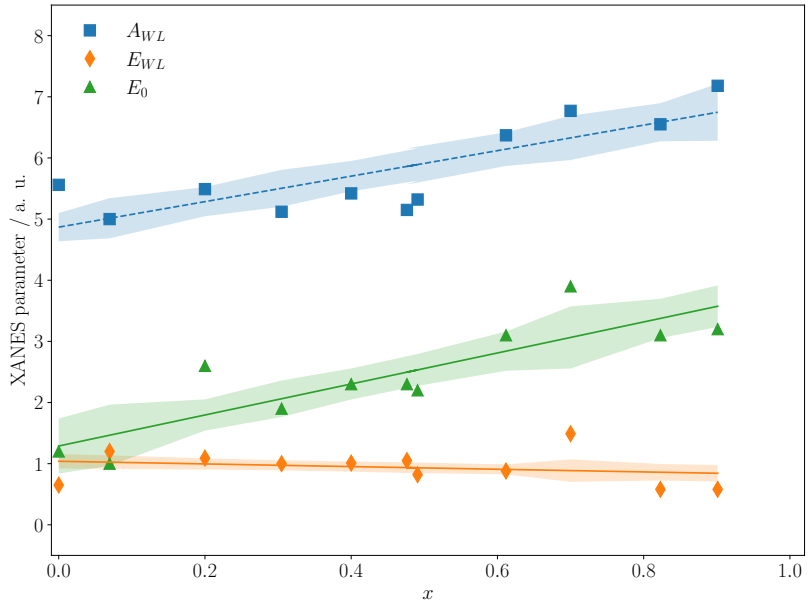


Abbildung 3.31: Normierte XANES-Spektren von $Er_xU_{1-x}C_2$, gemessen an den L_{III}-Kanten von Erbium (a) und Uran (b) mit deren jeweiligen ersten Ableitungen (c) und (d).



(a)



(b)

Abbildung 3.32: Auftragung der aus den XANES-Spektren erhaltenen Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) gegen x von der Erbium- (a) und Uran- (b) L_{III}-Kante der Mischkristallreihe $Er_xU_{1-x}C_2$. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

Tabelle 3.18: Ergebnisse der XANES-Analyse von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit Fläche unter der *white line* (A_{WL}), Energie der *white line* (E_{WL}) und Energie der Absorptionskante (E_0).

	A_{WL} (a. u.)		E_{WL} / eV		E_0 / eV	
x, (Soll)	Er	U	Er	U	Er	U
0	-	5,56	-	17175,65	-	17167,2
0,070, (0,1)	1,08	5,00	8363,03	17176,20	8359,99	17167,0
0,20	11,9	5,49	8362,73	17176,09	8359,23	17168,6
0,30, (0,3)	9,27	5,12	8362,93	17176,00	8359,09	17167,9
0,40	7,79	5,42	8362,71	17176,01	8358,62	17168,3
0,48, (0,5)	3,67	5,32	8363,04	17175,82	8358,12	17168,2
0,49, (0,45)	4,64	5,15	8362,50	17176,05	8357,99	17168,3
0,61, (0,6)	9,39	6,37	8363,06	17175,88	8359,03	17169,1
0,70	5,53	6,77	8363,07	17176,49	8357,98	17169,9
0,82, (0,8)	4,47	6,55	8362,95	17175,58	8357,47	17169,1
0,90, (0,9)	3,27	7,18	8362,94	17175,58	8356,80	17169,2
1	3,08	-	8362,91	-	8356,72	-
Steigung	-8,89(267)	2,09(51)	0,114(199)	-0,218(307)	-3,23(44)	2,54(51)
Änderung[1]	-7,11(214)	1,88(46)	0,106(185)	-0,196(276)	-3,00(41)	2,29(46)

[1] $\ddot{A}nderung = Steigung \cdot \Delta x$

3.3 Vergleiche der XANES-Spektren

In Abbildung 3.33 (S. 71) sind die aus den XANES-Spektren ermittelten Parameter A_{WL} und E_0 gegen x für das jeweilige Lanthanoid (links) und Uran (rechts) der Mischkristallreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu zusammen aufgetragen. Bis auf wenige Abweichungen stimmen die Verläufe der Messwerte sehr gut überein und es ist eine starke Korrelation der Parameter ersichtlich. Somit können beide Parameter für eine Aussage der Elektronischen Zustände in den $Ln_xU_{1-x}C_2$ herangezogen werden.

Werden A_{WL} und E_0 einzeln gegen x aufgetragen lässt sich ein klarer Trend erkennen. Die Elektronendichte in den U-6*d*-Orbitalen nimmt in allen untersuchten Verbindungen mit steigendem x ab und in den Ln-5*d*-Orbitalen zu (Abb. 3.34, S. 72 und 3.35 S. 73). Eine Ausnahme bildet die Mischkristallreihe $Ce_xU_{1-x}C_2$, in der die Elektronendichte sowohl in den Ce-5*d*- als auch in den U-6*d*-Orbitalen sinkt. Demnach scheint das anfangs eingeführte Modell mit unterschiedlichen Energieniveaus der Ln-5*d*- und U-6*d*-Orbitale und einer heterogenen Elektronendichteverteilung für die hier untersuchten Mischkristallreihen, mit der Ausnahme von den Cer-Verbindungen, plausibel (Abb. 3.1 rechts oben, S. 21).
Um mehr Informationen über die genauen elektronischen Zustände in diesen Mischkristallverbindungen zu erlangen, sollte noch die Beeinflussung der Ln-4*f*- und U-5*f*-Orbitale (M_{IV}- und M_V-Kante) untersucht werden. Ferner könnte die Berechnung der Zustandsdichte helfen dieses System besser zu verstehen.

Es sind neben dieser regelmäßigen Ab- bzw. Zunahme von A_{WL} und E_0 aber auch Abweichungen ersichtlich. Auf der Seite der Lanthanoide (Abb. 3.33, links, S. 71) lassen sich bei Cer und Erbium klare Sprünge in den Parametern erkennen, die sowohl bei A_{WL} als auch bei E_0 auftreten. Auf der Seite von Uran (Abb. 3.33, rechts, S. 71) zeigen die Mischkristallreihen mit Cer, Dysprosium und Thulium einen eindeutigen Sprung. Bei der Mischkristallreihe mit Erbium lässt sich ebenfalls eine Stufe vermuten, die in dieser Auftragung aber nicht klar ersichtlich ist (vgl. Abb. 3.32, S. 68).
Bei Mischphasen mit einem geringen Mischanteil ($x = 0{,}9$ auf der Ln-Seite und $x = 0{,}1$ auf der U-Seite) kommt es in fast allen Fällen zu einer Absenkung oder nur einer sehr geringen Veränderung von A_{WL} und E_0 (Abb. 3.33, S. 71). Ausnahmen sind die Mischkristallreihen mit Holmium, bei der die beiden Parameter kontinuierlich steigen, und mit Cer, bei der CeC_2 eine andere Form der L_{III}-Kante im Vergleich zu den anderen Metallen aufweist und somit nicht direkt vergleichbar ist. Ob es sich hierbei um einen Dotierungseffekt oder etwas vergleichbares handelt, lässt sich anhand der Messungen nicht sagen.

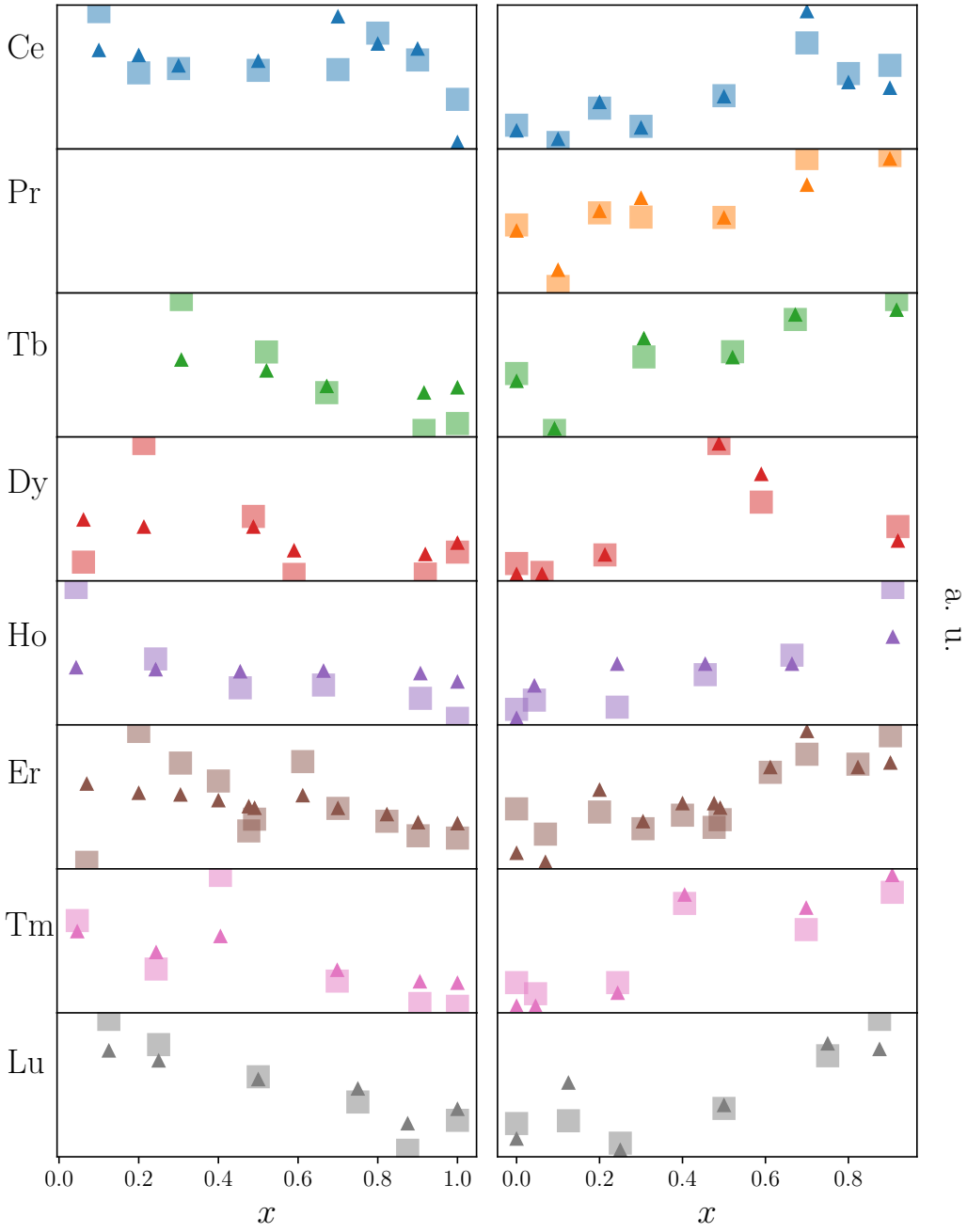


Abbildung 3.33: Auftragung der Fläche unter der *white line* A_{WL} (□) und Energie der Absorptionskante E_0 (△) für die Mischkristallreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$. Links jeweils die Ergebnisse für die Ln-L_{III}-Kante und rechts für die U-L_{III}-Kante.

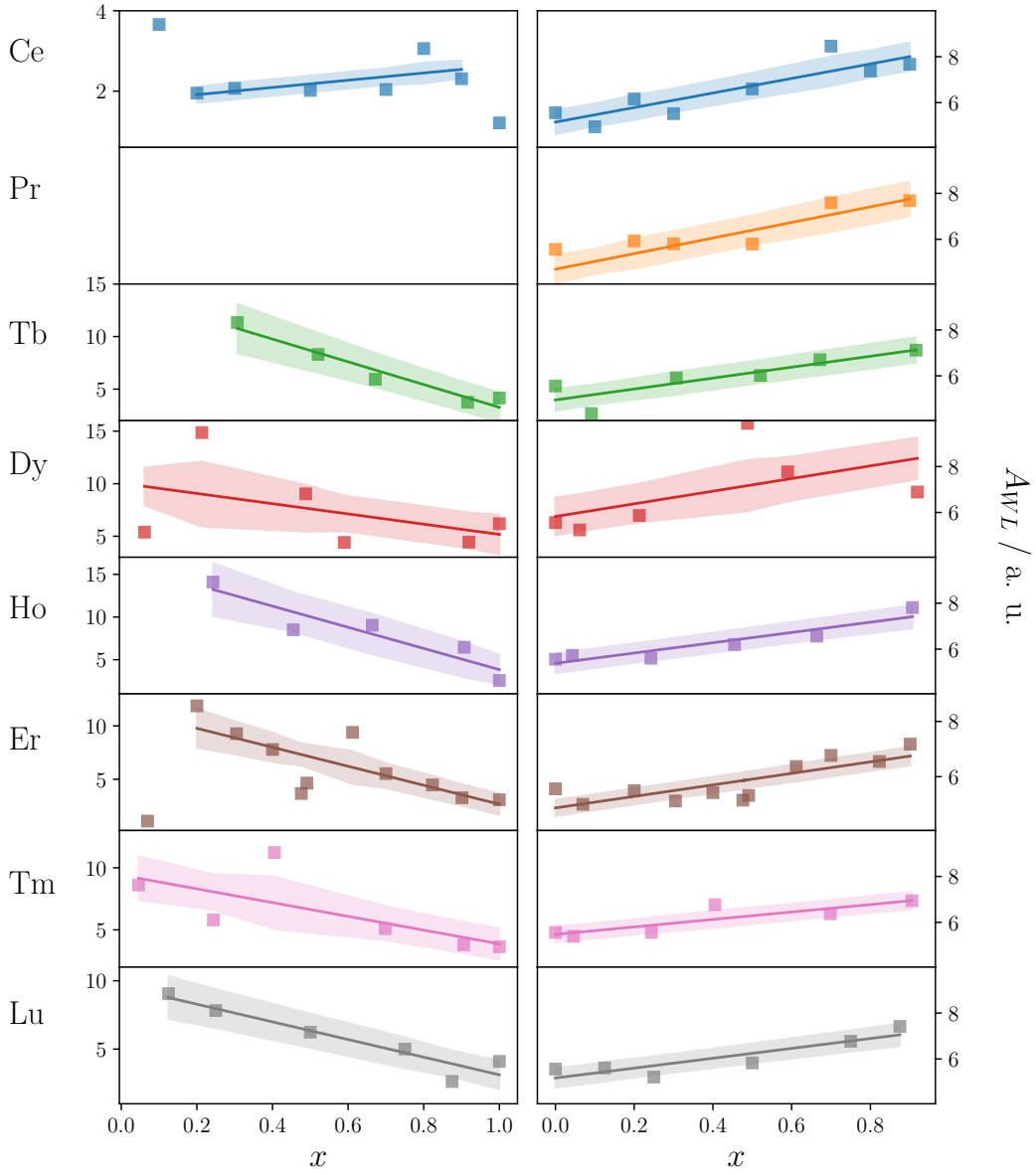


Abbildung 3.34: Auftragung der Fläche unter der *white line* A_{WL} (□) gegen die Zusammensetzung x für die Mischkristallreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$. Für eine bessere Übersicht wurde ein Ausreißer der Ho-L_{III}-Kante nicht dargestellt. Links jeweils die Ergebnisse für die Ln-L_{III}-Kante und rechts für die U-L_{III}-Kante. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

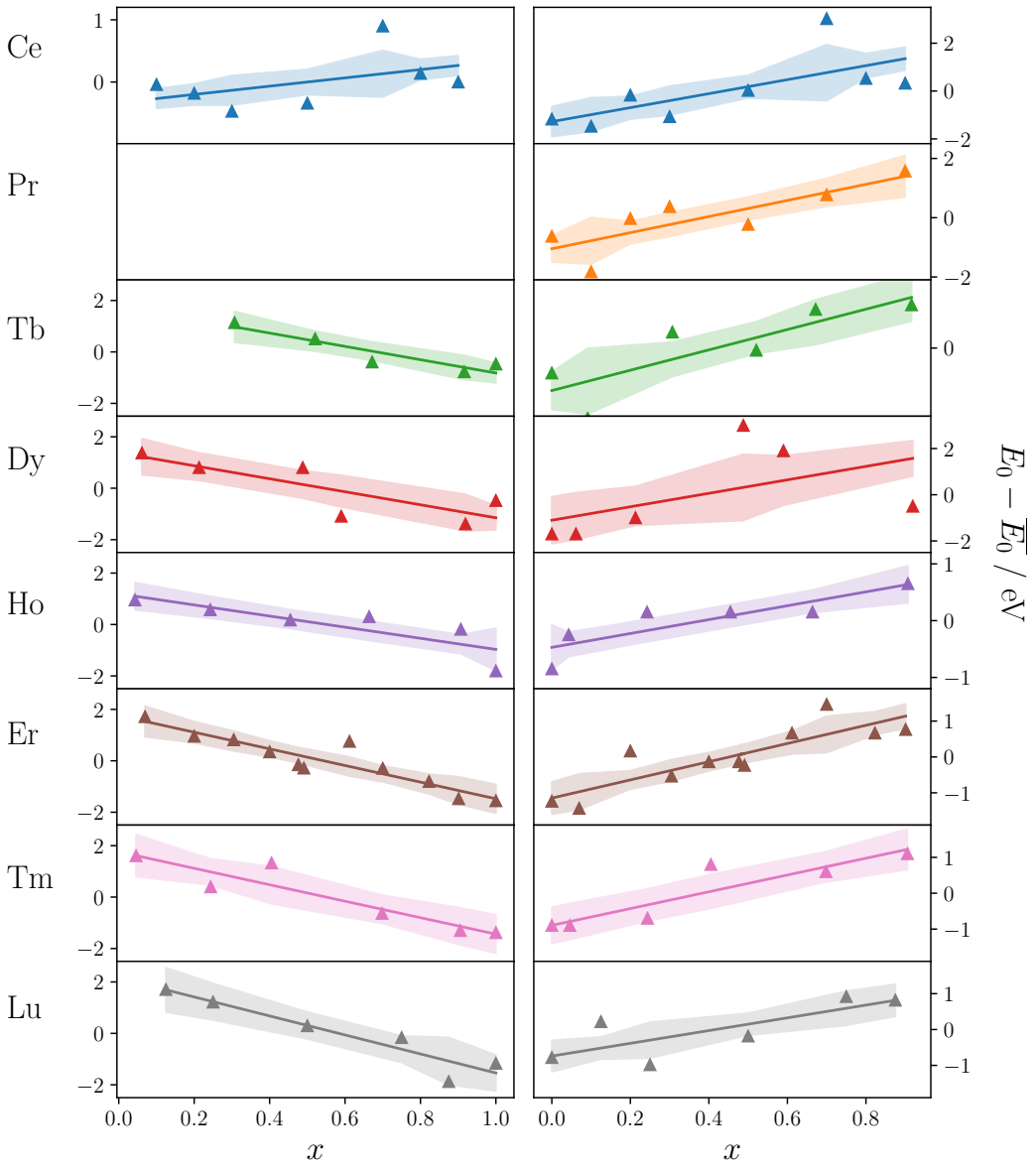


Abbildung 3.35: Auftragung der Energie der Absorptionskante E_0 (△) gegen die Zusammensetzung x für die Mischkristallreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$. Für eine bessere Übersicht wurde ein Ausreißer der Ce-L_{III}-Kante nicht dargestellt. Links jeweils die Ergebnisse für die Ln-L_{III}-Kante und rechts für die U-L_{III}-Kante. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

Tabelle 3.19: Zusammenstellung der ermittelten Steigungen aus den XANES-Parametern.

Ln	Steigung A_{WL} (a. u.) Ln	U	Steigung E_{WL} / $\frac{eV}{x}$ Ln	U	Steigung E_0 / $\frac{eV}{x}$ Ln	U
Ce	0,900(596)	3,27(70)	-0,229(259)	-0,074(532)	0,666(270)	2,93(125)
Pr	-	3,17(70)	-	0,02(65)	-	2,72(82)
Tb	-10,8(15)	2,38(7)	0,244(281)	-1,00(15)	-2,59(61)	2,24(74)
Dy	-4,87(483)	2,75(210)	-0,114(148)	-0,299(1282)	-2,53(86)	2,91(240)
Ho	-12,4(291)	2,24(106)	0,542(797)	-0,984(93)	-2,39(106)	1,22(35)
Er	-8,89(267)	2,09(51)	0,114(199)	-0,218(307)	-3,23(44)	2,54(51)
Tm	-5,54(280)	1,62(48)	0,295(216)	-0,205(191)	-3,20(63)	2,34(53)
Lu	-6,46(107)	2,15(55)	-0,0393(785)	-0,332(172)	-3,69(63)	1,78(71)

In Tabelle 3.19 (S. 74) sind die Steigungen der ermittelten XANES-Parameter zusammengetragen.

Durch die Auftragung der Steigungen für A_{WL} und E_0 der U-L_{III}-XANES-Spektren gegen die Ordnungszahl der Lanthanoide lässt sich eine kontinuierliche Abnahme erkennen (Abb. 3.36, S. 74). Demnach haben Cer und Praseodym einen größeren Einfluss auf die U-6*d*-Orbitale als die späteren Lanthanoide. Auffällig ist, dass die Mischkristallreihe mit Cer die einzige ist, in der sowohl A_{WL} als auch E_0 für die Lanthanoid- und die Uran-L_{III}-Kante eine positive Steigung aufweisen. Somit ist in beiden Metallen eine Verringerung der Elektronendichte in den *d*-Orbitalen mit steigendem x sichtbar. Die anderen Lanthanoide zeigen hingegen eine Aufnahme von Elektronendichte in das Ln-5*d*-Orbital.

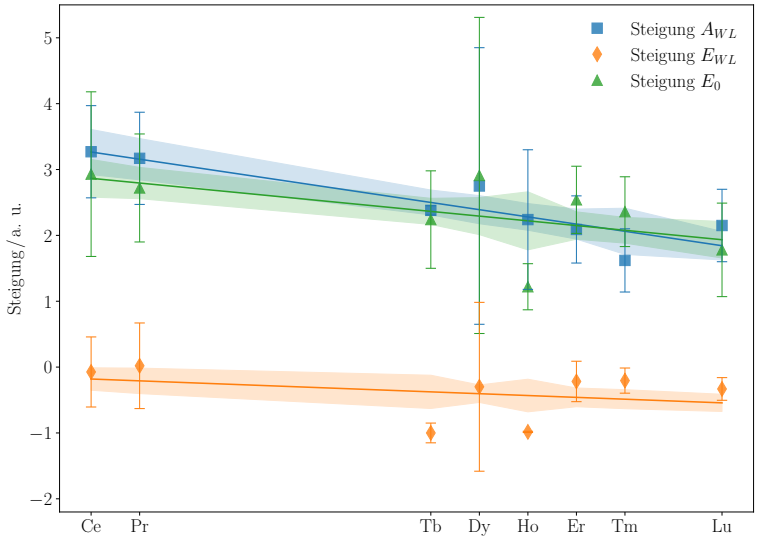


Abbildung 3.36: Auftragung der mittleren Steigungen der Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) der U-L_{III}-Kante in Abhängigkeit vom eingesetzten Lanthanoid. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

Die geringe Änderung der Energie des Maximums der WL (E_{WL}) zeigt, dass der energetische Schwerpunkt der U-6*d*-Orbitale kaum verändert wird und somit die Energieniveaus der Orbitale gleich bleiben. Ausnahmen sind die Mischkristallreihen mit Terbium und Holmium, die mit einer Steigung von ca. -1 eV/x eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Energien aufweisen.

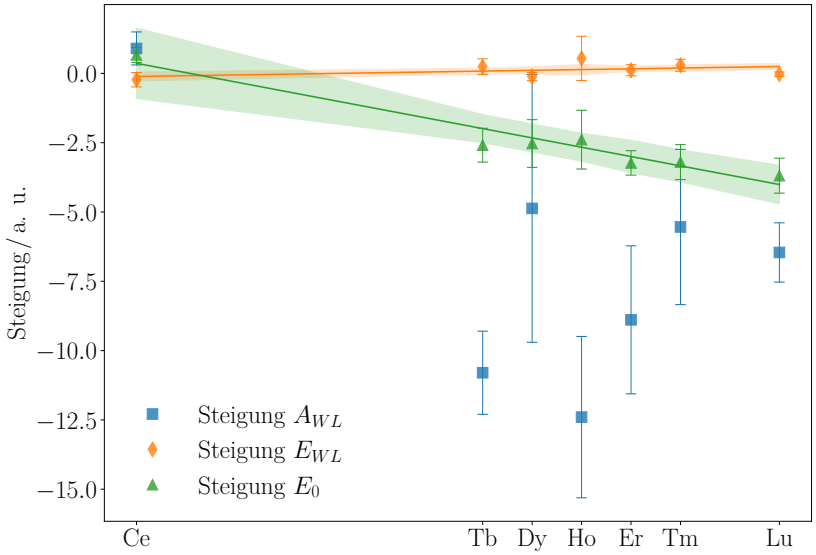


Abbildung 3.37: Auftragung der mittleren Steigungen der Parameter A_{WL} (□), E_{WL} (◊) und E_0 (△) der Ln-L_{III}-Kante in Abhängigkeit vom eingesetzten Lanthanoid. Der eingefärbte Bereich entspricht einem Konfidenzintervall von 68 %.

Die unterschiedlichen Steigungen von A_{WL}, E_{WL} und E_0 der L_{III}-Kante der jeweiligen Lanthanoide sind in Abbildung 3.37 (S. 75) aufgetragen. Sie zeigen den Einfluss des Urans auf das 5*d*-Orbital der untersuchten Lanthanoide. In den Steigungen von A_{WL} lässt sich keine Systematik feststellen. Dahingegen ist bei E_0 eine größere Beeinflussung der späteren Lanthanoide ersichtlich. Die Steigung von E_{WL} verschiebt sich nahezu nicht. Es lässt sich festhalten, dass mit steigender Ordnungszahl des Lanthanoids der Einfluss des Urans auf die Ln-5*d*-Orbitale größer wird.

3.4 Weitere Synthesen

Neben den in dieser Arbeit gezeigten Mischkristallreihen des Typs $Ln_xU_{1-x}C_2$ wurden ebenfalls Versuche unternommen, neue ternäre $M_xU_yC_z$-Verbindungen oder Mischkristallreihen mit M = Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Sm, Eu und Yb darzustellen.

Umsetzungen von elementarem Samarium mit UO_2 und Graphit konnten analog zu den erfolgreichen Synthesen mit den anderen Lanthanoiden im Lichtbogenofen durchgeführt werden. Durch die hohe Temperatur ist aber ein Großteil des Samariums bei den Synthesen verdampft, bevor es reagieren konnte. Der verhältnismäßig niedrige Siedepunkt des Samariums mit 1804 °C[6] könnte dies erklären, wobei Synthesen in denen Thulium eingesetzt wurden (Siedepunkt = 1725 °C[6]) zu erfolgreichen Umsetzungen geführt haben. In Abbildung 3.38 sind die erhaltenen Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $Sm_xU_{1-x}C_2$ zusammengestellt. Aufgrund des verdampften Samariums sind die Reflexlagen der tetragonalen UC_2-Struktur bei einem eingesetzten Stoffmengenverhältnis von bis zu ca. $x = 0{,}45$ nahezu nicht verschoben. Bei einem höheren Anteil an eingesetztem Samarium bilden sich kubische und amorphe Phasen aus. Dadurch, dass die Reaktionszeiten im Lichtbogenofen je nach Ansatz stark variieren können, kann nicht genau vorhergesagt werden, wieviel Samarium verdampft und die Zusammensetzung ist somit ungewiss. Aus den gewonnenen Erkenntnissen der EDX-Analysen wurden Ansätze im Lichtbogenofen mit Samarium nicht weiter verfolgt.

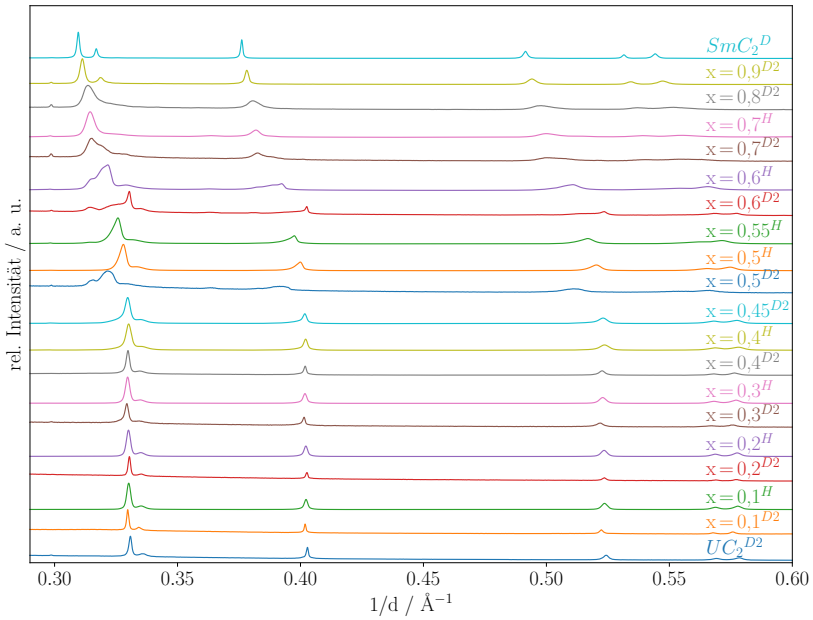


Abbildung 3.38: Röntgenpulverdiffraktogramme der Mischkristallreihe $Sm_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959$ Å (D), $\lambda = 0{,}6199$ Å (D2) und $\lambda = 0{,}20735$ Å (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

Versuche, das Verdampfen durch den Einsatz von weniger flüchtigem Sm_2O_3 zu

verringern, schlugen fehl. So war durch die vermehrte Gasentwicklung beim Einsatz der Oxide von Samarium, Europium und Ytterbium und den Carbonaten von Magnesium, Strontium und Barium eine verstärkte Rauchentwicklung sichtbar. Röntgenographisch konnten bei diesen Ansätzen lediglich Urancarbide nachgewiesen werden.

Umsetzungen der binären Dicarbide der Metalle Lithium, Barium, Strontium, Cer, Europium und Ytterbium mit UC_2 in Tantalampullen führten bei Reaktionstemperaturen bis 1200 °C und Reaktionszeiten bis zu sechs Wochen zu keiner gewünschten Umsetzung. Häufig wurde dabei die Bildung von UC beobachtet.

Reaktionen, bei denen UC_2 direkt mit den Metallen Strontium, Calcium und Ytterbium umgesetzt wurde, führten zur Decarbonisierung des UC_2 und somit zur Darstellung von UC.

Versuche, bei denen elementares Uran und Lithium mit Graphit in einer Planetenkugelmühle gemischt bzw. zur Reaktion gebracht werden sollten, führten lediglich zum Verschmieren der Metalle und zur Bildung von goldenem LiC_6.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation konnten erstmalig die ternären Mischkristallreihen des Typs $Ln_xU_{1-x}C_2$ mit Ln = Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Des Weiteren wurde an diesen neuen Verbindungen und an der schon bekannten Mischkristallreihe $Ce_xU_{1-x}C_2$ [1] zum ersten Mal XANES-Untersuchungen durchgeführt und die Änderung in der Besetzung der Ln-5*d*- und U-6*d*-Orbitale festgestellt.

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte in einem Lichtbogenofen, wodurch die Produkte in Form von Schmelzperlen erhalten wurden. Die aus der Synthese hervorgegangenen Schmelzperlen waren in der Regel metallisch grau oder durch eine dünne Schicht Kohlenstoff dunkel grau bis schwarz gefärbt. Beim Aufbrechen der Perlen zeigten sie ihre charakteristische Farbe, die von metallisch grau- (UC_2) bis hin zu gold-glänzend reicht (LnC_2).
Um das Phasenverhalten der neuen ternären Verbindungen zu überprüfen, wurden für die Anfertigung dieser Dissertation insgesamt über 60 Röntgenbeugungsexperimente an verschiedenen Mischkristallverbindungen mit Synchrotronstrahlung durchgeführt. Die Bestimmung der Gitterparameter erfolgte durch *Le Bail*-Fits.
Zusätzlich wurde die Änderung in der Besetzung der Ln-5*d*- und U-6*d*-Orbitale in Abhängigkeit von der Zusammensetzung mittels XANES-Spektroskopie an der L_{III}-Kanten untersucht. Für die Untersuchungen der Ln- und U-L_{III}-Absorptionskanten wurden über 700 XANES-Spektren gemessen und ausgewertet.

In Abbildung 4.1 (S. 79) ist das Phasenverhalten der untersuchten Mischkristallreihen graphisch zusammengefasst. Wie bei einer Radiendifferenz der Metalle von $< 14\,\%$ zu vermuten ist, weisen die Mischkristallreihen von Tb, Dy, Ho, Tm und Lu ein lückenloses homöotypes Mischverhalten mit *Vegard*'schem Verlauf auf.
Demgegenüber weicht die Mischkristallreihe $Er_xU_{1-x}C_2$ vom idealen *Vegard*'schen Verhalten ab. Zwischen den Zusammensetzungen mit $x = 0{,}3$ und 0,4 ist eine sprunghafte Erhöhung der Gitterparameter festzustellen. In den XANES-Spektren, der identischen Proben, konnten an dieser Stelle keine markante Änderung in den Besetzungen der *d*-Orbitale festgestellt werden (Abb. 3.32, S. 68). Somit ist die Ursache für dieses Verhalten nicht in der Besetzung der Er-5*d*-Orbitale begründet. Es wäre aber auch

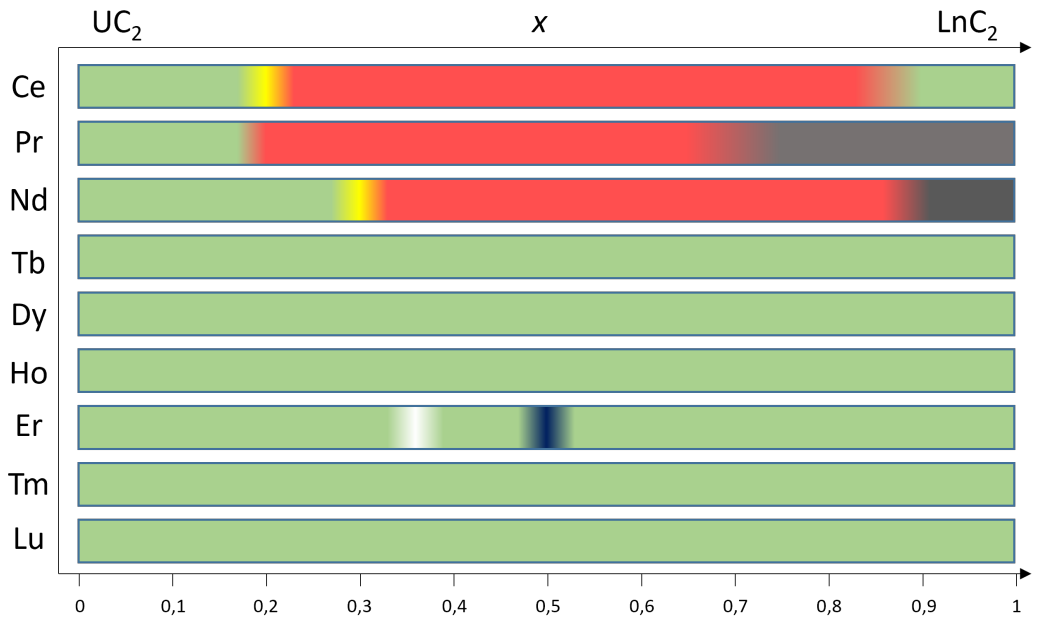


Abbildung 4.1: Phasenverhalten der Mischkristallreihen. Farbcode: hellgrün = tetragonale Phasen mit *Vegard*'schem Verlauf, rot = eine oder mehrere kubische Phasen, dunkelgrau = Entmischung zu den binären Verbindungen, weiß = möglicher Sprung in den Gitterparametern, dunkelblau = Bildung einer zweiten tetragonalen Phase, gelb = tetragonale und kubischen Phase nebeneinander.

denkbar, dass die C_2-Hantel teilweise durch C^{4-}-Ionen substituiert ist oder die Hantel aus der *c*-Achse verkippt vorliegt und dadurch eine starke Streuung der Gitterparameter hervorruft.
In den Er-L_{III}-XANES-Spektren ist in dem Bereich zwischen $x = 0{,}4$ und 0,7 hingegen ein ungewöhnliches Verhalten in der Besetzung der Er-5*d*-Orbitale festzustellen. Bei einem Verhältnis der Metalle von 1:1 steigt die Besetzung der Orbitale sprunghaft an und fällt danach erneut wieder stark ab. Parallel dazu nimmt die Besetzung der U-6*d*-Orbitale zwischen $x = 0{,}5$ und 0,6 ebenfalls sprunghaft ab. Ein konkreter Grund für dieses Verhalten konnte anhand der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen nicht gefunden werden.

Für die Mischkristallreihen $Ce_xU_{1-x}C_2$ konnte das von *McColm*[1] gefundene Phasenverhalten bestätigt werden. Der von *McColm et al.*[1] postulierte Valenzwechsel von Cer (IV ⇒ III), welcher später von *Atoji*[60] durch Neutronenbeugungsexperimente an $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}33$ und 0,67 widerlegt wurde, konnte in dieser Arbeit eindeutig mittels XANES-Spektroskopie der Ce-L_{III}-Absorptionskante nachgewiesen werden. Jedoch findet der Valenzwechsel nicht wie von *McColm et al.* postuliert bei ca. $x = 0{,}33$, sondern zwischen $x = 0{,}1$ und 0,2 statt. Somit kann der Befund von *Atoji* bestätigt werden.

Die Mischkristallreihe $Pr_xU_{1-x}C_2$ weist ein komplexeres Phasenverhalten auf. So bildet sich bei $x = 0{,}1$ die tetragonale Mischphase des CaC_2-I-Typs aus. Bei $x = 0{,}2$ ist der Stress im Gitter durch die unterschiedlichen Ionenradien der Metalle so groß, dass die kubische Phase des CaC_2-IV-Typs gebildet wird. Zwischen $x = 0{,}3$ und $x = 0{,}5$ bilden sich mehrere kubische Phasen aus und ab $x = 0{,}6$ findet sich erneut nur eine kubische Phase. Bei $x \geq 0{,}6$ ist keine Mischphase mehr zu finden und die binären Verbindungen liegen nebeneinander vor.

Die Mischkristallreihe $Nd_xU_{1-x}C_2$ verhält sich analog zu $Pr_xU_{1-x}C_2$, wobei sowohl die Bildung des kubischen CaC_2-IV-Typ als auch die Entmischung erst bei größeren x-Werten stattfindet ($x = 0{,}3$ bzw. 0,9).

Durch XANES-Spektroskopie an den Ln- und U-L_{III}-Absorptionskanten der Mischkristallreihen $Ln_xU_{1-x}C_2$ (Ln = Ce, Pr, Tb, Dy, Ho, Er, Tm und Lu) konnte die Änderung in der Besetzung der Ln-5d- und U-6d-Orbitale in Abhängigkeit von der Zusammensetzung untersucht werden. Es konnte festgestellt werden, dass die Besetzung der U-6d-Orbitale mit steigendem x abnimmt und in den Ln-5d-Orbitalen erhöht wird. Dabei konnte herausgearbeitet werden, dass die früheren Lanthanoide einen größeren Einfluss auf die Änderung der Besetzung der U-6d-Orbitale haben als die späteren. Umgekehrt verhält es sich bei der Veränderung der Besetzung der Ln-5d-Orbitale. Diese werden mit steigender Ordnungszahl stärker von Uran beeinflusst. Die Ausnahme bildet die Mischkristallreihe mit Cer. Mit steigendem Cer-Gehalt sinkt die Elektronendichte sowohl im U-6d- als auch im Ce-5d-Orbital. Ein Grund dafür könnte die Beteiligung der Ce-4f-Orbitale an den Bindungen sein. Durch zukünftige XANES-Messungen der M_{IV}- und M_V-Kanten könnte ein möglicher Einfluss der 4f-Orbitale untersucht werden. Um die gefundenen Trends zu bestätigen wäre es von Interesse, die Veränderung der Elektronenbesetzung in Mischkristallverbindungen mit den frühen Lanthanoiden Pr und Nd zu untersuchen. In den binären Carbiden dieser beiden Lanthanoide nehmen, wie auch beim CeC_2, die Ln-4f-Orbitale an der M–C-Bindung teil und es wäre interessant zu sehen, ob diese ebenfalls ein ähnliches Verhalten wie Cer aufweisen.

Neben diesem regelmäßigen Verhalten konnten in den U-XANES-Spektren der Mischkristallreihen mit Ce, Dy und Er und in den Ln-XANES-Spektren von Ce und Er Sprünge in den Besetzungen der d-Orbitale beobachtet werden, die sich durch die in dieser Arbeit durchgeführte Analytik nicht erklären lassen. Ferner konnten bei geringen Mischanteilen der Metalle (große x für die Lanthanoide und kleine x für Uran) eine Absenkung der Elektronendichte in den Ln-5d- und U-6d-Orbitalen nachgewiesen werden, die ein Hinweis für eine Art Dotierungseffekt sein könnten. Eine nähere Untersuchung dieser Bereiche könnte interessante Effekte aufzeigen.

Anhand der XANES-Daten konnte gezeigt werden, dass die Fläche unter der *white line* A_{WL} und die Energie der Absorptionskante E_0 stark korrelieren und somit beide Parameter für eine Aussage über die elektronischen Veränderungen der Ln-5*d*- bzw. U-6*d*-Orbitale für die Verbindungen des Typs $Ln_xU_{1-x}C_2$ herangezogen werden können. Die bloße Beobachtung, dass eine Änderung von A_{WL} durch eine geänderte Zusammensetzung zu sehen ist, ist ein klarer Beweis für die Teilnahme der 5*d*- und 6*d*-Orbitale am Leitungsband.

Weil die Darstellung der Lanthanoid-Uran-Dicarbide mit den Metallen Sm, Eu und Yb in einem Lichtbogenofen nicht zum Erfolg führte, sollte für zukünftige Synthesen ein neuer Ansatz gefunden werden. Eine Möglichkeit wäre es, die Synthesen in metallischen Schmelzen durchzuführen. Für die Synthese von U_xC_y sind z. B. Reaktionen in Mg-Zn Schmelzen schon bekannt und könnten der Schlüssel für die Synthese der bisher noch nicht erfolgreich dargestellten Mischkristalle sein.[25] Ein weiterer Vorteil dieser Reaktion ist die höhere Wahrscheinlichkeit, Einkristalle zu erhalten.

Interessant wäre eine Untersuchung, ob sich die Verschiebung der Elektronendichte in den Metallen auch auf den Abstand in der C_2-Hantel auswirkt. Dies könnte durch Neutronenbeugungsexperimente untersucht werden. Darüber hinaus ist der Magnetismus der 5*f*-Elemente bisher wenig untersucht worden. Durch Messung des zirkularen magnetischen Röntgendichroismus (XMCD) könnten Informationen über die elementspezifischen Spin-Momente dieser Verbindungen erhalten werden.

5 Experimenteller Teil

5.1 Charakterisierung

5.1.1 Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD)

Zur Charakterisierung der polykristallinen Feststoffe wurden Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Aufgrund der verwendeten Elemente war es nötig, diese Untersuchungen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung durchzuführen. Anhand dieser Messungen wurden durch *Le Bail*-Fits die Gitterparameter der entstanden Substanzen und Phasen bestimmt. Für die Analyse der Röntgenpulverdiffraktogramme wurde das Programm *TOPAS5*[76] der Firma *Bruker* verwendet. Die Abbildungen wurden in *Python*[89] mit dem Programmpaket *Matplotlib*[90] erstellt.

Röntgenpulverdiffraktometrie mit Synchrotronstrahlung

DELTA

Am DELTA (Dortmund) wurden Röntgenbeugungsexperimente an der BL09[72] durchgeführt. Der Synchrotronstrahl wurde durch den *Superconducting asymmetric Wiggler* 2 (SAW2) erzeugt und über einen Silicium(311)-Monochromator auf die gewünschte Wellenlänge monochromatisiert ($\lambda = 0{,}4959\,\text{Å}$ bzw. $0{,}6199\,\text{Å}$). Detektiert wurde mit einem *PILATUS100K*-Detektor.
Für eine noch höhere Auflösung wurden die aufgenommen Frames mittels eines *Oversampling*-Algorithmus ausgewertet. Dabei wurden Daten generiert mit einer sehr geringen maximalen Intensität von 10^{-6}. Für eine bessere Vergleichbarkeit und „sinnvollere“ R-Werte wurden die Daten auf 1000 normiert.
Die Proben wurden in Köln luftdicht in Glas-Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 mm der Firma *Müller* in einer Argon-Handschuhbox MB200B der Firma *MBraun* (O_2, $H_2O < 1\,\text{ppm}$) gefüllt und mit Picein versiegelt.

DESY

Die Messungen am DESY (Hamburg) erfolgten an PETRA III, Beamline P02.1. Eingereicht wurden die Proben mittels eines *rapid access program 2021A* und wurden

von den dortigen Mitarbeitern gemessen. Die Proben wurden in Köln luftdicht in Lindemannglas-Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,3 mm der Firma *Hilgenberg* in einer Argon-Handschuhbox gefüllt, mit Picein versiegelt und mittels Paketdienst nach Hamburg versendet. Die Messungen der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte mit einer Wellenlänge von 0,20735 Å. Als Detektor wurde ein *Varex XRD 4343CT*, der aus einem auf Silizium-Photodioden aufgebrachten CsI-Szintillator besteht, mit einer Auflösung von $150\,\mathrm{x}\,150\,\mu m^2$ und einer Gesamtgröße von 2880 x 2880 Pixel verwendet. Für eine höhere Auflösung der Röntgenpulverdiffraktogramme wurde der Detektorabstand auf 2300 mm erhöht, wodurch nur noch ein Viertel des gesamten Beugungsbildes aufgenommen wurde. Dieser Aufbau wird an der *Beamline* als „Option 2“ bezeichnet.
Die somit erhaltenen 2D-Beugungsbilder wurden mittels *Dioptas*[91] in 1D-Diffraktogramme umgewandelt. Als Standard für die Kalibration der Messungen wurde LaB_6 (NIST 660c) verwendet.

Interpretation der Daten

Le Bail-Fit

Zur Bestimmung der Gitterparameter wurden mittels TOPAS 5[76] *Le Bail*-Fits durchgeführt. Die Gütefaktoren der *Le Bail*-Fits sind wie folgt definiert:

$$R_P = \frac{\sum_i |y_i(obs) - y_i(calc)|}{\sum_i y_i(obs)} \cdot 100 \tag{5.4}$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum_i w_i y_i(obs)^2}} \cdot 100 \tag{5.5}$$

$$w_i = \frac{1}{\sigma^2[y_i(obs)]} \tag{5.6}$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i y_i(obs)^2}{n-p}} \cdot 100 \tag{5.7}$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{n-p}} \tag{5.8}$$

mit

$y_i(obs)$	=	beobachtete Intensität für den i-ten Datenpunkt
$y_i(calc)$	=	berechnete Intensität für den i-ten Datenpunkt
w_i	=	Wichtungsfaktor
σ	=	Standardabweichung
n	=	Anzahl der Profilpunkte
p	=	Anzahl der Parameter

Da die Gütefaktoren für *Le Bail*-Fits ursprünglich auf der *Poisson*-Zählstatistik für Szintillations- bzw. Proportionalzählern mit ganzzahligen Werten >0 definiert wurden, können für Synchrotronmessungen Werte entstehen, die auf eine nicht hinreichende Anpassung hindeuten. Durch die Wahl des Intensitätsbereichs der Reflexe können die Gütefaktoren stark beeinträchtigt werden, wodurch deren Aussagekraft für die Synchrotrondaten fragwürdig ist. Daher wurde für die Güte der durchgeführten *Le Bail*-Fits nicht der absolute Wert der Gütefaktoren, sondern deren Verringerung und die Differenzlinie betrachtet.

5.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die in dieser Arbeit durchgeführten EDX-Messungen wurden an einem REM-Gerät (*Neon 40 CrossBeam*) der Firma *Zeiss* des Arbeitskreis Meerholz in Köln durchgeführt. Als EDX-Detektor diente ein *DryCool* der Firma *Oxford-Instruments*.
Für die EDX-Messungen wurden die pulverförmigen Proben in einer Handschuhbox MB200B der Firma *MBraun* (O_2, $H_2O < 1\,ppm$) dünn auf ein Graphit-Klebeband aufgetragen, welches auf einem Aluminiumsockel angebracht wurde. Die anschließende Präparation auf dem Messteller fand an Luft statt. Durch diese Prozedur können die Proben oxidieren, jedoch verändert sich das Verhältnis der Metalle zueinander nicht und die oxidativen Prozesse können vernachlässigt werden. Die so vorbereiteten Proben wurden anschließend in das REM-Gerät überführt und untersucht. Für jede der untersuchten Proben wurde an unterschiedlichen Stellen ein EDX-Spektrum aufgenommen und ausgewertet. Die in dieser Arbeit angegebenen Werte entsprechen jeweils dem Mittelwert dieser Messungen.

Tabelle 5.1: Verwendetes Skript zur Messung der XANES-Spektren. Die jeweiligen Grenzen „Von“ und „Bis“ sind relativ zur Absorptionskante angegeben.

Von / eV	Bis / eV	Messpunkte	Messintervall / eV
-100	-20	20	4,0
-20	30	120	0,42
30	200	170	1,0

5.1.3 Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (XANES)

Die Messungen der XANES-Spektren erfolgten am DELTA (Dortmund) an den *Beamlines* BL08[78] und BL10[79]. Dabei wurden an BL08 die Spektren der U-L_{III}-Kante und an BL10 die Spektren der Ln-L_{III}-Kante aufgenommen. Die pulverförmigen Proben wurden in Köln innerhalb einer Handschuhbox in Glaskapillaren mit einem Durchmesser von 0,1 mm gefüllt und mit Picein versiegelt. Die so präparierten Proben wurden in einen Probenhalter zwischen den Ionisationskammern auf einer Hebevorrichtung positioniert (siehe Abb. 5.2 und 5.3, S. 86). Im Falle der BL08 war die erste Ionisationskammer I_0 mit Argon und die zweite Ionisationskammer I_1 mit Xenon gefüllt. An BL10 wurde stattdessen Stickstoff und ein Gemisch aus Argon und Stickstoff (1:4) verwendet. Ein schematischer Aufbau der verwendeten Messapparatur ist in Abbildung 5.1 (S. 86) dargestellt.
Um Schwankungen und Fehler des Monochromators auszugleichen, wurden in regelmäßigen Abständen die K-Kante eines Standards gemessen. An BL10 wurde zu diesem Zweck Nickel und an BL08 Zirkonium genutzt. Die in diesem Zeitraum erhaltenen Spektren wurden beim Auswerten der Daten auf den jeweiligen Standard kalibriert.
Für die Aufnahme der Spektren wurde ein gleichbleibendes Mess-Skript verwendet (Tab. 5.1). Dabei wurde der Bereich vor der Absorptionskante grob gemessen, die Kante genauer und nach der Kante wieder gröber. Für jede Probe wurden mindestens drei Spektren aufgenommen. Bei Spektren mit einem sehr geringen Signal zu Rausch-Verhältnis wurde die Probenposition variiert und die Anzahl der Spektren erhöht.

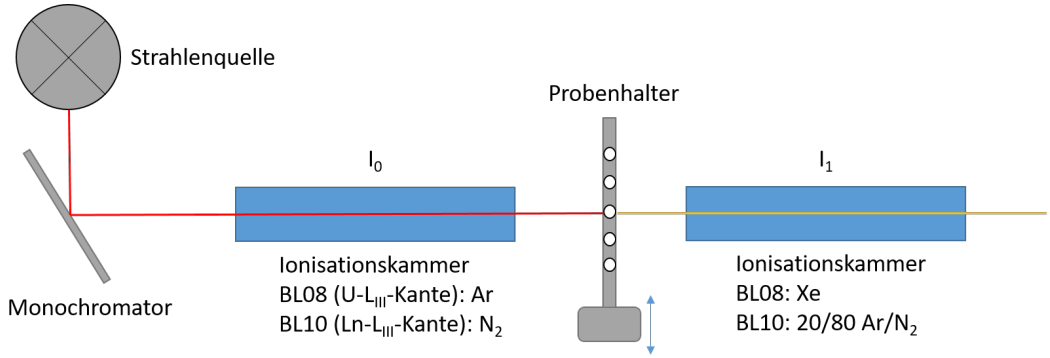


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau für Messungen der XANES-Spektren.

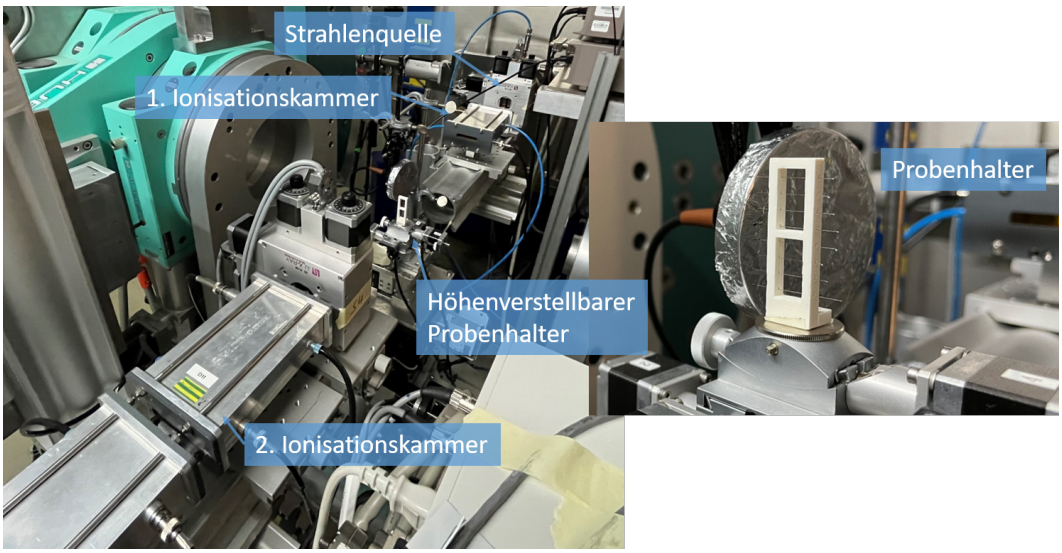


Abbildung 5.2: Aufbau der *Beamline* BL08 (DELTA) für XANES-Messungen der U-L_{III}-Kante.

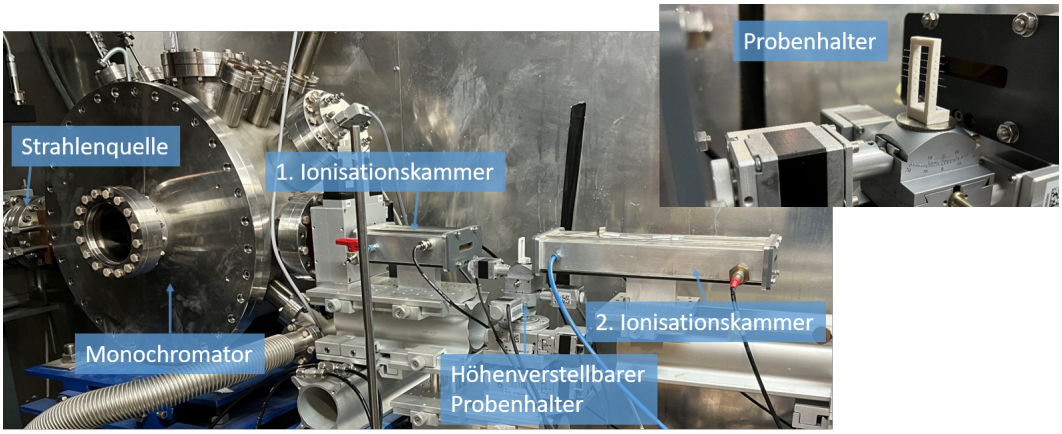
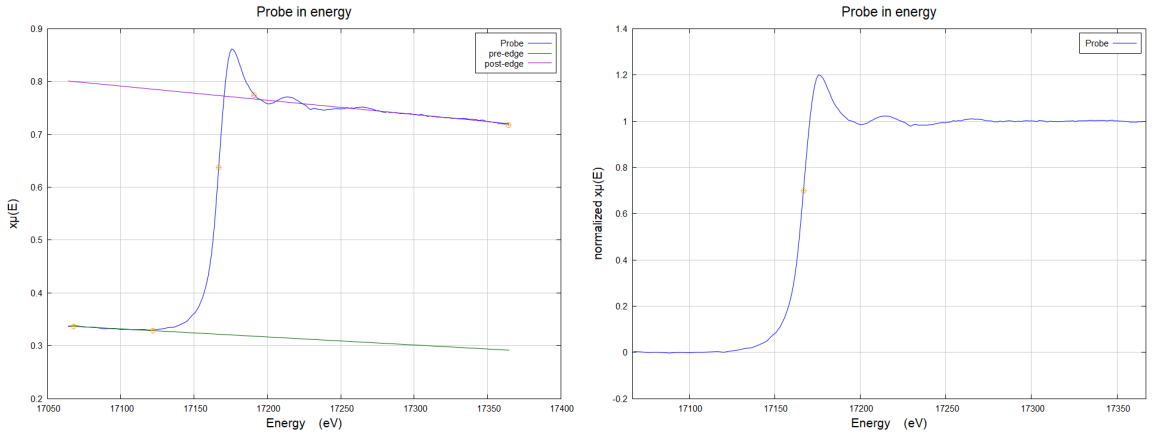


Abbildung 5.3: Aufbau der *Beamline* BL10 (DELTA) für XANES-Messungen der Ln-L_{III}-Kante.

5.1.3.1 Auswertung der XANES-Spektren

Für die Bearbeitung der Spektren wurde das Programm *Athena*[83] verwendet. Um die XANES-Spektren vergleichen zu können, wurde zunächst die Photonenenergie der Spektren auf den jeweiligen Standard kalibriert und im Anschluss die Spektren normiert. Wie in Abbildung (5.4 (a)) dargestellt, wurde für die Normierung jeweils eine Gerade vor der Absorptionskante und eine dahinter angelegt. Der Kantensprung wird bei der Normierung auf eins und die Steigung der Bereiche vor und hinter der Kante auf null gesetzt (5.4 (b)).



(a) (b)

Abbildung 5.4: Normierung eines XANES-Spektrums mit Anpassungsgerade vor und hinter der Absorptionskante (a) und normiertes Spektrum (b).

Über die Programmfunktion *merge* wurde ein gemitteltes Spektrum jeder Substanz generiert. Die Bestimmung der Absorptionskante erfolgte ebenfalls in *Athena* durch Bildung der zweiten Ableitung und Ermittlung des Nulldurchgangs.
Für die Bestimmung der Fläche unter der *white line* (A_{WL}) und deren Maximum (E_{WL}) wurde die *white line* (WL) durch einen *Least-Square-Fit* in *Python*[89] mit den Programmpaketen *NumPy*[92] und *SciPy*[93] angepasst. Um die WL zu modellieren, wurde zunächst für die Absorptionskante eine Arkustangens-Funktion angelegt. Für die Vergleichbarkeit wurde die Form dieser Funktion konstant gehalten und nur die Lage so variiert, dass sie gut an der Kante anliegt. Die WL wurde nun mit einer (Ln-Kante) bzw. zwei (U-Kante) Gaußkurven angepasst. Die Bestimmung der Energie des Maximums der WL (E_{WL}) erfolgte durch das Maximum der gesamten modulierten Funktion. Die Fläche der WL (A_{WL}) wurde durch das Integral zwischen der Gesamtfunktion und der Arkustangens-Funktion bestimmt.
Die Darstellung der Spektren erfolgte in *Python*[89] mit *Matplotlib*[90].

5.2 Allgemeines zu den Synthesen

Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien, deren Beschaffenheit, Bezugsquellen und Reinheiten gibt Tabelle 5.2.

Tabelle 5.2: Übersicht der verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Summenformel	Beschaffenheit	Bezugsquelle	Reinheit
Argon	Ar	Gas	Air Products GmbH	99,9999 %
Cer	Ce	Block	Smart Elements	99,9 %
Dysprosium	Dy	Pulver	ChemPUR	99,9 %
Erbium	Er	Pulver	ChemPUR	99,9 %
Gadolinium	Gd	Pulver	ChemPUR	99,9 %
Graphit	C	Pulver	Alfa Aesar	99 %
Holmium	Ho	Pulver	ChemPUR	99,9 %
Lutetium	Lu	Block	Smart Elements	99,99 %
Neodym	Nd	Pulver	ChemPUR	99,9 %
Praseodym	Pr	Pulver	ChemPUR	99,9 %
Terbium	Tb	Pulver	ChemPUR	99,9 %
Thulium	Tm	Pulver	ChemPUR	99,9 %
Urandioxid	UO_2	Pulver	k. A.	k. A.

Aufgrund der Sensitivität für Oxidationen der als Edukte eingesetzten Lanthanoide und den anfallenden Produkten wurde der Kontakt mit Luft(-feuchtigkeit) so weit wie möglich vermieden. Entsprechend wurden die Substanzen in einer Handschuhbox MB200B der Firma *MBraun* (O_2, $H_2O < 1$ ppm) oder mit Hilfe von Schlenk-Technik[94] gehandhabt. Um das eingesetzte Graphitpulver von unerwünschte gasförmige Verunreinigungen zu befreien, wurde es vor den Synthesen im dynamischen Vakuum über Nacht bei 1000 °C ausgeheizt und in der Handschuhbox gelagert.

5.3 Synthesen

Die Darstellung der Mischkristallreihen fand in einem Lichtbogenofen statt. Dazu wurden die pulverförmigen Edukte in einer Argon-Handschuhbox innig vermengt und mittels einer Handpresse zu Tabletten geformt. Die so erstellten Tabletten wurden anschließend auf einem wassergekühlten Messingteller im Lichtbogenofen platziert. Um eine inerte Reaktionsumgebung zu gewährleisten, wurde der Ofenraum mehrfach evakuiert und mit Argon geflutet. Die Synthese fand bei einem Argondruck von ca. 600–650 mbar statt. Für das Schmelzen der Substanzen wurde ein möglichst geringer Schweißstrom verwendet und bei Notwendigkeit langsam bis ca. 30 A erhöht. Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 3.5 (S. 25) dargestellt.

Die Reaktionen erfolgten nach folgender Reaktionsgleichung:

$$x\,\mathrm{Ln} + 1-x\,\mathrm{UO_2} + 4-2x\,\mathrm{C} \longrightarrow \mathrm{Ln}_x\mathrm{U}_{1-x}\mathrm{C}_2 + 2-2x\,\mathrm{CO}.$$

Um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten, wurde bei den Synthesen Graphit mit einem Überschuss von 5 % eingesetzt. Im Falle von Reaktionen mit Praseodym waren es bis zu 20 % relativ zum Praseodymanteil, da dort immer auch Pr_2C_3 entstand oder es zu keiner vollständigen Umsetzung kam. Die Ansatzgrößen waren limitiert durch die Größe der verwendeten Stempelzellen. Es zeigte sich, dass Ansätze mit einer Graphitmenge von 20 bis 30 mg gut geeignet waren, um feste Tabletten zu erstellen. Die jeweilige Menge an UO_2 und Lanthanoid wurde nach obiger Reaktionsgleichung bestimmt. Für die Synthese von reinem UC_2 wurden bis zu 60 mg Graphit verwendet.
Um die Edukt-Tabletten gleichmäßig zu schmelzen, wurde der Lichtbogen langsam von außen an die Tablette geführt und mit kreisenden Bewegungen die gesamte Tablette zum schmelzen gebracht. Dabei musste darauf geachtet werden, dass der Schweißstrom nicht zu groß gewählt wurde und dadurch die Tablette zerbricht oder Teile abplatzen; war er zu gering, konnten die Edukte nicht geschmolzen werden. Der Schweißstrom konnte durch ein Pedal feiner justiert werden.
Nach Abkühlen und Fluten der Apparatur mit Argon wurde die gewonnene Schmelzperle mit einem Besteck aus umgeformten Spateln aus dem Lichtbogenofen entnommen und in eine Umfülle gegeben. Für eine weitere Präparation wurden die Produkte in eine Handschuhbox überführt und gelagert. Für das Aufbrechen der Schmelzperlen und zur Verhinderung eines herausspringens der Perle wurde eine Plexiglasscheibe mit Loch über den Mörser gelegt und die Perle mit dem Pistill zerstoßen und zerkleinert.

5.4 Datenspeicherung

Die in dieser Arbeit erzeugten Rohdaten inklusive Auswertungen und Ergebnisse sind auf einem Netzwerkspeicher des Arbeitskreis Ruschewitz hinterlegt. Von diesem Netzwerkspeicher wird in regelmäßigen Abständen ein *Backup* auf den Server des Rechenzentrums der Universität zu Köln erstellt.

Literaturverzeichnis

[1] I. McColm, I. Colquhoun, N. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, *34*, 3809–3819.

[2] T. C. Wallace, N. H. Krikorian, P. L. Stone, *J. Electrochem. Soc.* **1964**, *111*, 1404–1408.

[3] H. Föppel, *Angew. Chem.* **1958**, *70*, 401–402.

[4] M. Knapp, U. Ruschewitz, *Chem. - Eur. J.* **2001**, *7*, 874–880.

[5] U. Ruschewitz, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *244*, 115–136.

[6] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. Auflage*, De Gruyter, **2007**.

[7] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie, 10. Auflage*, De Gruyter, **2022**.

[8] G. J. Palenik, J. C. Warf, *Inor. Chem.* **1962**, *1*, 345–349.

[9] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, Boston, **2018**.

[10] H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1896**, *122*, 274–280.

[11] P. Lebeau, *C. R. Acad. Sci.* **1911**, *152*, 955–958.

[12] O. Ruff, A. Heinzelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1911**, *72*, 63–84.

[13] E. P. Polushkin, *Carnegio Schol. Mem. Iron Steel Inst.* **1920**, *10*, 137–139.

[14] M. Hansen, *Der Aufbau der Zweistofflegierungen - Eine kritische Zusammenfassung*, Springer Berlin, **1936**.

[15] Unbekannt, *Metallurgical Project Report CT-751A*, Juni, **1943**.

[16] R. E. Rundle, N. C. Baenziger, A. S. Wilson, R. A. McDonald, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 99–105.

[17] R. E. Rundle, *Acta Crystallogr.* **1948**, *1*, 180–187.

[18] L. M. Litz, A. B. Garrett, F. C. Croxton, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1718–1722.

[19] M. W. Mallett, A. F. Gerds, D. A. Vaughan, *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 505–509.

[20] A. E. Austin, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 159–161.

[21] M. J. Bradley, L. M. Ferris, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 683–687.

[22] M. J. Bradley, L. M. Ferris, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 189–195.

[23] M. J. Bradley, L. M. Ferris, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 730–734.

[24] S. El Jamal, M. Johnsson, M. Jonsson, *ACS Omega* **2021**, *6*, 24289–24295.

[25] H. Holleck, H. Kleykamp, *U Uranium - Uranium Carbides, 8. Auflage*, Springer Berlin, Heidelberg, **1987**.

[26] D. Manara, R. Agarwal in *Comprehensive Nuclear Materials*, Elsevier, Oxford, Second Edition ed., **2020**, pp. 155–201.

[27] H. Shi, P. Zhang, S.-S. Li, B. Wang, B. Sun, *J. Nucl. Mater.* **2010**, *396*, 218–222.

[28] R. D. dos Reis, L. S. I. Veiga, C. Escanhoela Jr., J. C. Lang, F. G. Gandra, D. Haskel, N. M. Souza-Neto, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–6.

[29] G. Vasudevamurthy, A. T. Nelson, *J. Nucl. Mater.* **2022**, *558*, 153145.

[30] I. Pioro, R. Duffey in *Managing Global Warming* (Ed.: T. M. Letcher), Academic Press, **2019**, pp. 117–197.

[31] B. Frost, *J. Nucl. Mater.* **1963**, *10*, 265–300.

[32] J. L. Finseth, *Rover nuclear rocket engine program: Overview of rover engine tests*, CR-184270, NASA, **1991**.

[33] *World Nuclear Power Reactors & Uranium Requirements, January 2023*, `https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/world-nuclear-power-reactors-and-uranium-requireme.aspx`.

[34] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 1950–1960.

[35] G.-Y. Adachi, Y. Shibata, K. Ueno, J. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1023–1026.

[36] V. Babizhetskyy, B. Kotur, V. Levytskyy, H. Michor in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths: Including Actinides*, *Vol. 52*, Elsevier, **2017**, pp. 1–263.

[37] R. W. Green, E. O. Thorland, J. Croat, S. Legvold, *J. Appl. Phys.* **1969**, *40*, 3161–3162.

[38] I. McColm, *J. Less-Common Met.* **1981**, *78*, 287–300.

[39] S. Dilmi, S. Saib, N. Bouarissa, *Phys. C* **2018**, *549*, 131–138.

[40] H. Zhang, Q. Wu, Z. Hu, *J. Iron Steel Res. Int.* **2019**, *26*, 771–778.

[41] R. Czekalla, T. Hüfken, W. Jeitschko, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen, *J. Solid State Chem.* **1997**, *132*, 294–299.

[42] R. Pöttgen, W. Jeitschko, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 427–431.

[43] F. H. Spedding, K. J. Gschneidner, A. H. Daane, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4499–4503.

[44] V. Goldschmidt, *Naturwissenschaften* **1926**, *14*, 477–485.

[45] R. Pöttgen, D. Johrendt, *Intermetallics, 2. Auflage*, De Gruyter, **2019**.

[46] G.-Y. Adachi, T. Nishihata, J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* **1973**, *32*, 301–306.

[47] I. J. Mccolm, T. A. Quigley, N. J. Clark, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1973**, *35*, 1931–1940.

[48] I. Loe, I. J. Mccolm, T. A. Quigley, *J. Less-Common Met.* **1976**, *46*, 217–227.

[49] P. Link, P. Glatzel, K. Kvashnina, D. M. Trots, R. I. Smith, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7020–7030.

[50] R. D. Shannon, *Acta Cryst. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.

[51] D. Jones, I. McColm, R. Steadman, J. Yerkess, *J. Solid State Chem.* **1987**, *68*, 219–226.

[52] N. Krikorian, T. Wallace, M. Bowman, *Colloq. Int. C. N. R. S.* **1967**, *157*, 489–494.

[53] D. Jones, I. McColm, R. Steadman, J. Yerkess, *J. Solid State Chem.* **1986**, *62*, 172–176.

[54] 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*, 312–318.

[55] G.-Y. Adachi, Y. Shibata, K. Ueno, J. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 1023–1026.

[56] I. McColm, *J. Alloys Compd.* **1992**, *189*, 31–35.

[57] D. Jones, I. McColm, J. Yerkess, *J. Solid State Chem.* **1991**, *92*, 301–311.

[58] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 6431–6433.

[59] R. Vidhya, M. Antony, P. Vasudeva Rao, *J. Nucl. Mater.* **1997**, *247*, 158–160.

[60] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5796–5799.

[61] J. Evans, *X-Ray Absorption Spectroscopy for the Chemical and Materials Sciences*, John Wiley & Sons Ltd, **2018**.

[62] Y. Joly, S. Grenier in *Theory of X-Ray Absorption Near Edge Structure*, John Wiley & Sons, Ltd, **2016**, Chapter 4, pp. 73–97.

[63] M. Tromp, J. Moulin, G. Reid, J. Evans, *AIP Conf. Proc.* **2007**, *882*, 699–701.

[64] T. Vitova, K. O. Kvashnina, G. Nocton, G. Sukharina, M. A. Denecke, S. M. Butorin, M. Mazzanti, R. Caciuffo, A. Soldatov, T. Behrends, H. Geckeis, *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 235118.

[65] K. Sanyal, A. Khooha, G. Das, M. K. Tiwari, N. L. Misra, *Anal. Chem.* **2017**, *89*, 871–876.

[66] R. Bès, M. Rivenet, P.-L. Solari, K. O. Kvashnina, A. C. Scheinost, P. M. Martin, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 4260–4270.

[67] B. Qi, I. Perez, P. H. Ansari, F. Lu, M. Croft, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 2972–2975.

[68] H. Wende, *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67*, 2105–2181.

[69] *Atomic Multiplets*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, pp. 107–135.

[70] P. Link, P. Glatzel, K. Kvashnina, R. I. Smith, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5587–5595.

[71] P. Link, *Dissertation*, Universität zu Köln, **2011**.

[72] C. Krywka, C. Sternemann, M. Paulus, N. Javid, R. Winter, A. Al-Sawalmih, S. Yi, D. Raabe, M. Tolan, *J. Synchrotron Radiat.* **2007**, *14*, 244–251.

[73] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck, H. Franz, *J. Synchrotron Radiat.* **2015**, *22*, 675–687.

[74] A. Le Bail, H. Duroy, J. Fourquet, *Mater. Res. Bull.* **1988**, *23*, 447–452.

[75] A. Le Bail, *Powder Diffr.* **2005**, *20*, 316–326.

[76] Bruker AXS GmbH, *TOPAS 5 Karlsruhe* **2014**.

[77] P. W. Stephens, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 281–289.

[78] D. Lützenkirchen-Hecht, R. Wagner, U. Haake, A. Watenphul, R. Frahm, *J. Synchrotron Radiat.* **2009**, *16*, 264–272.

[79] D. Lützenkirchen-Hecht, R. Wagner, S. Szillat, A. K. Hüsecken, K. Istomin, U. Pietsch, R. Frahm, *J. Synchrotron Radiat.* **2014**, *21*, 819–826.

[80] J. A. Bearden, A. F. Burr, *Rev. Mod. Phys.* **1967**, *39*, 125–142.

[81] E. A. Hudson, P. G. Allen, L. J. Terminello, M. A. Denecke, T. Reich, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 156–165.

[82] A. L. Ankudinov, S. D. Conradson, J. Mustre de Leon, J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 7518–7525.

[83] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.* **2005**, *12*, 537–541.

[84] A. Kotani, T. Jo, J. Parlebas, *J. Adv. Phys.* **1988**, *37*, 37–85.

[85] T. P. Gompa, A. Ramanathan, N. T. Rice, H. S. La Pierre, *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 15945–15987.

[86] M. Atoji, *J. Solid State Chem.* **1978**, *26*, 51–57.

[87] A. E. Austin, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 159–161.

[88] R. Czekalla, W. Jeitschko, R.-D. Hoffmann, H. Rabeneck, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 646–654.

[89] G. Van Rossum, F. L. Drake, *Python 3 Reference Manual*, CreateSpace, Scotts Valley, CA, **2009**.

[90] J. D. Hunter, *Comput. Sci. Eng.* **2007**, *9*, 90–95.

[91] C. Prescher, V. B. Prakapenka, *High Pressure Res.* **2015**, *35*, 223–230.

[92] C. R. Harris, K. J. Millman, S. J. van der Walt, R. Gommers, P. Virtanen, D. Cournapeau, E. Wieser, J. Taylor, S. Berg, N. J. Smith, R. Kern, M. Picus, S. Hoyer, M. H. van Kerkwijk, M. Brett, A. Haldane, J. F. del Río, M. Wiebe, P. Peterson, P. Gérard-Marchant, K. Sheppard, T. Reddy, W. Weckesser, H. Abbasi, C. Gohlke, T. E. Oliphant, *Nature* **2020**, *585*, 357–362.

[93] P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant, M. Haberland, T. Reddy, D. Cournapeau, E. Burovski, P. Peterson, W. Weckesser, J. Bright, S. J. van der Walt, M. Brett, J. Wilson, K. J. Millman, N. Mayorov, A. R. J. Nelson, E. Jones, R. Kern, E. Larson, C. J. Carey, İ. Polat, Y. Feng, E. W. Moore, J. VanderPlas, D. Laxalde, J. Perktold, R. Cimrman, I. Henriksen, E. A. Quintero, C. R. Harris, A. M. Archibald, A. H. Ribeiro, F. Pedregosa, P. van Mulbregt, SciPy 1.0 Contributors, *Nature Methods* **2020**, *17*, 261–272.

[94] W. Schlenk, A. Thal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1913**, *46*, 2840–2854.

6 Anhang

6.1 $Ce_xU_{1-x}C_2$

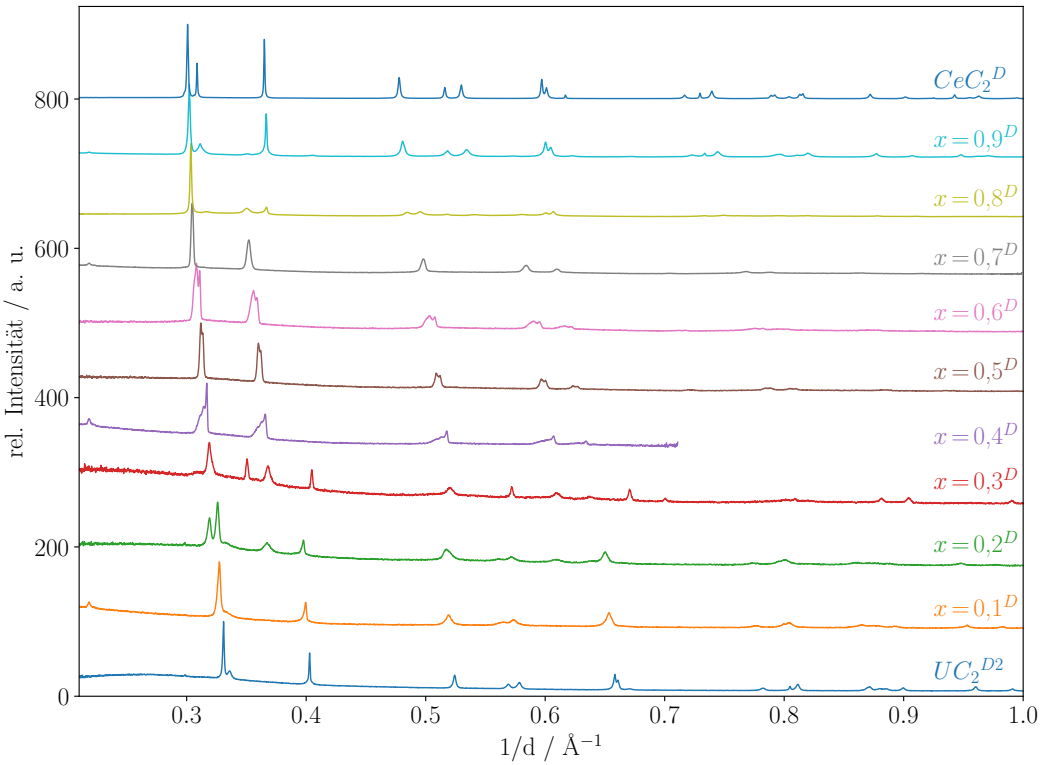


Abbildung 6.1: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Ce_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0,4959\,Å$ (D) und $\lambda = 0,6199\,Å$ (D2)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

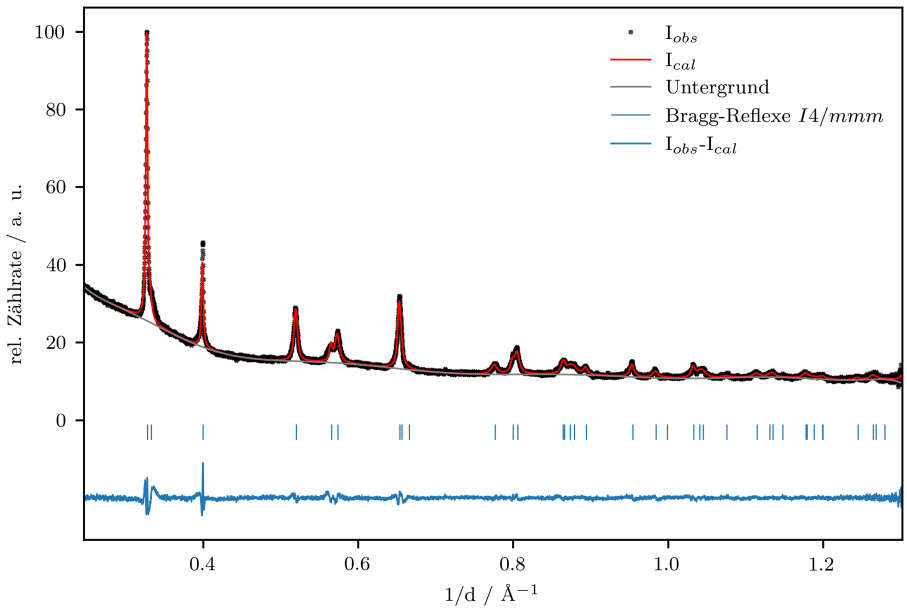


Abbildung 6.2: *Le Bail*-Fit von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

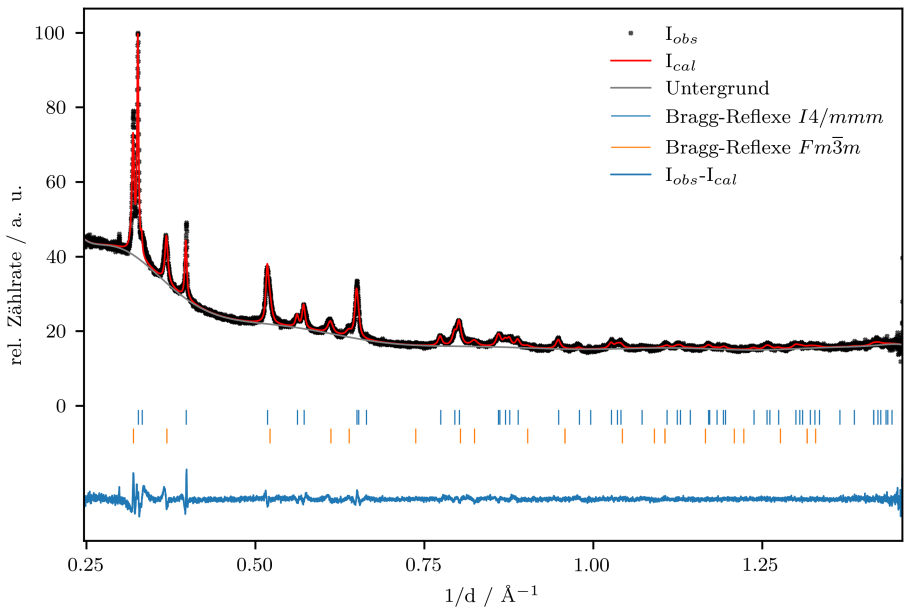


Abbildung 6.3: *Le Bail*-Fit von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}2$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

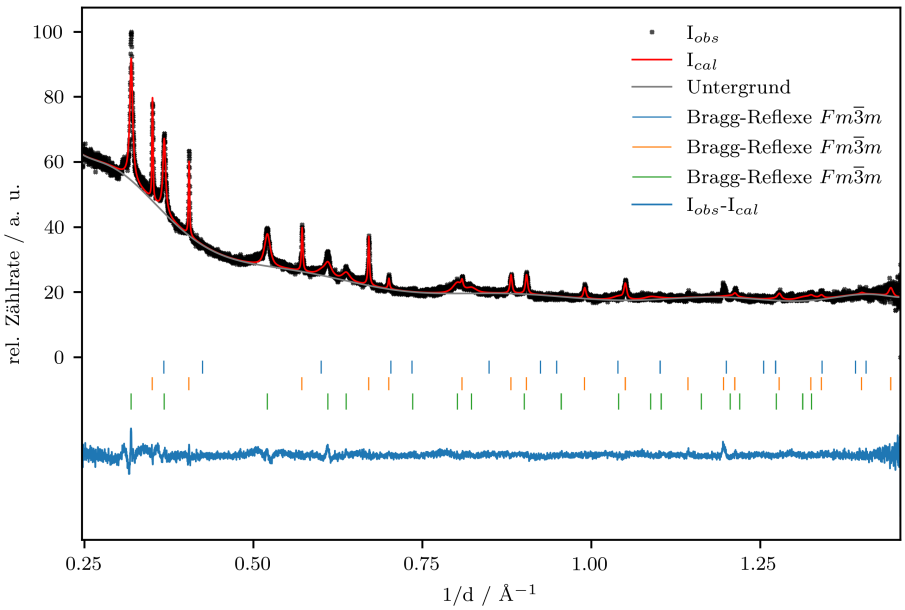


Abbildung 6.4: *Le Bail*-Fit von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

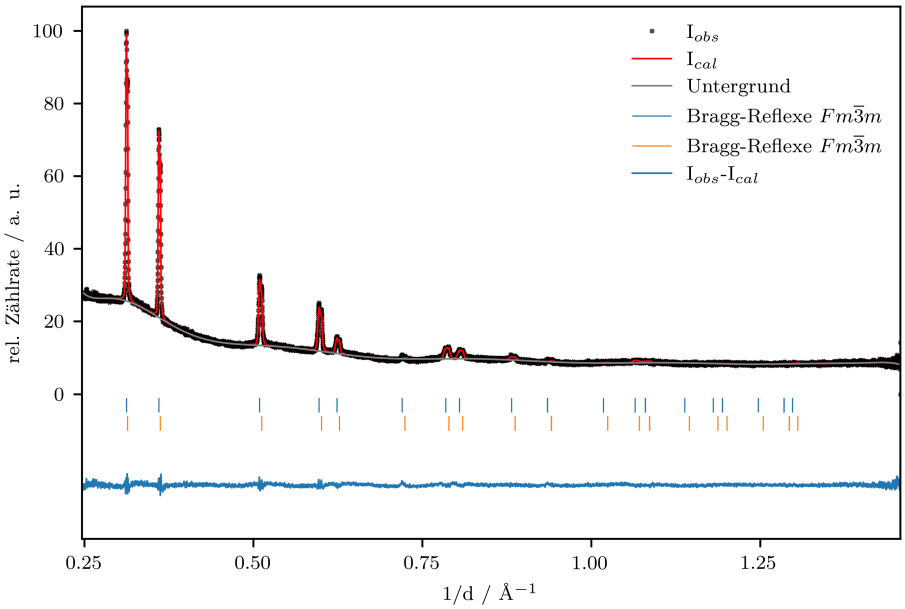


Abbildung 6.5: *Le Bail*-Fit von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

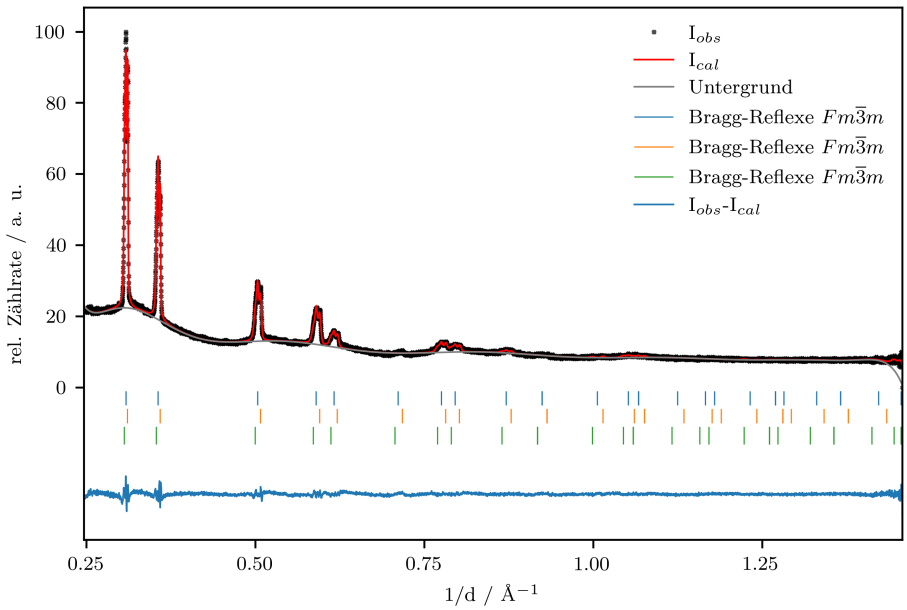


Abbildung 6.6: *Le Bail*-Fit von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}6$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

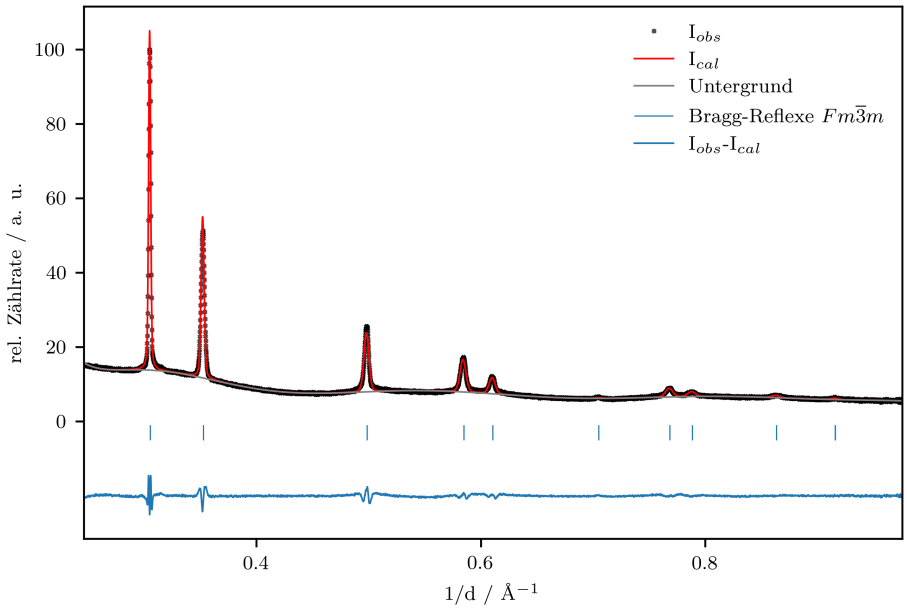


Abbildung 6.7: *Le Bail*-Fit von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

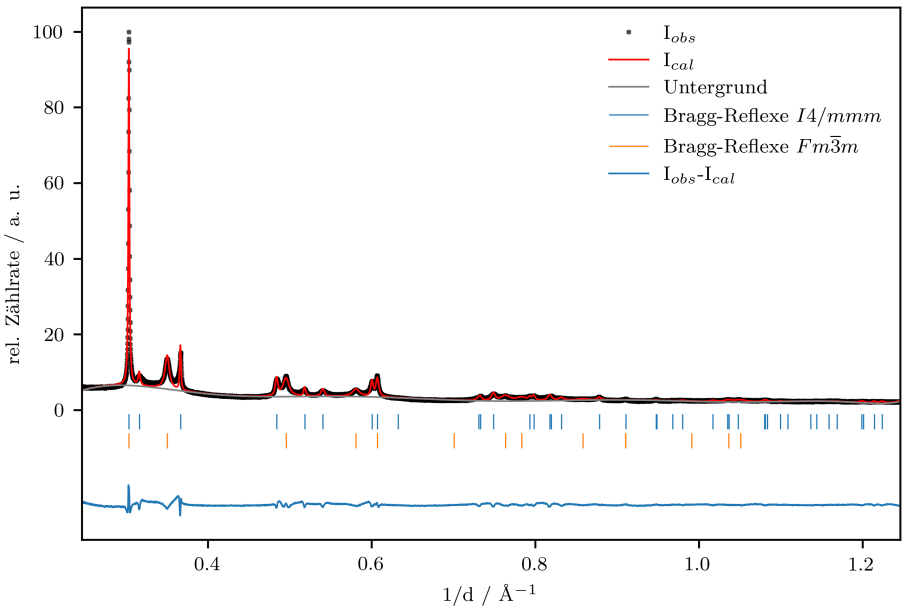


Abbildung 6.8: *Le Bail*-Fit von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}8$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

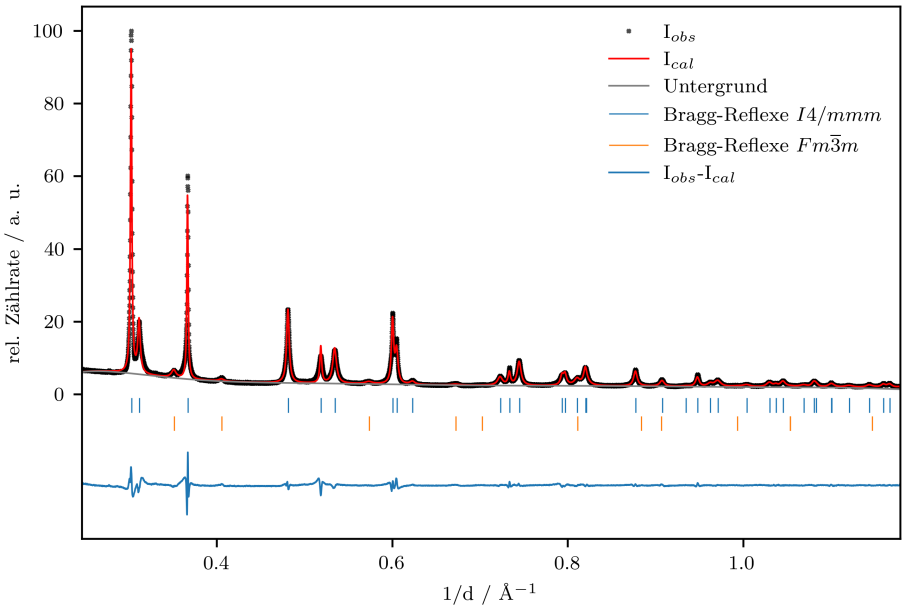


Abbildung 6.9: *Le Bail*-Fit von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

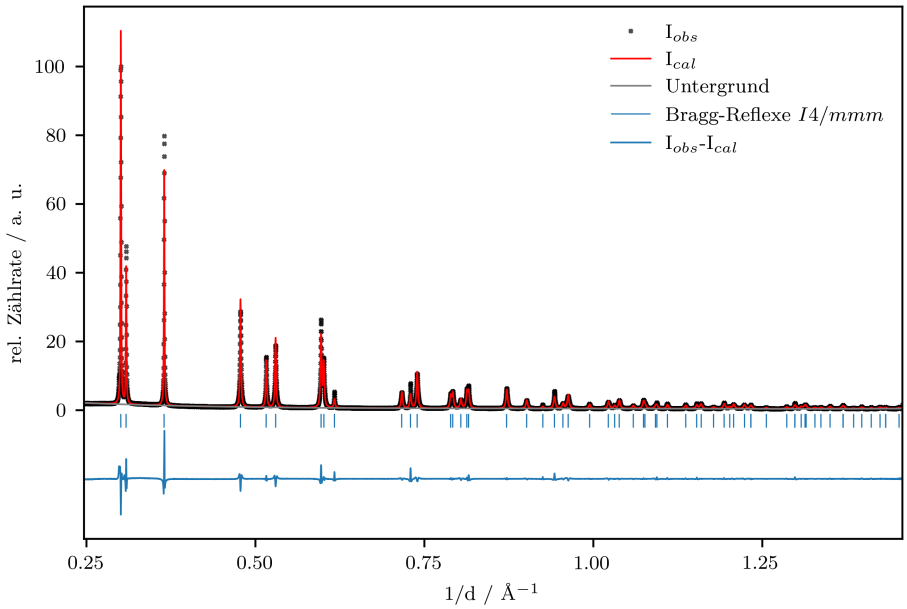


Abbildung 6.10: *Le Bail*-Fit von CeC_2; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

Tabelle 6.1: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Ce_xU_{1-x}C_2$.

x	0,1	0,2		0,3		
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a Å	3,53671(9)	3,5586(2)	5,4257(5)	4,7154(6)	4,9493(3)	5,4392(6)
c / Å	6,0083(3)	6,0252(6)	-	-	-	-
V / Å^3	75,154(5)	76,299(13)	159,73(4)	104,84(4)	121,23(2)	160,92(5)
λ / Å	0,4959					
Beamline	BL09 (DELTA)					
Untergrund	11	13		12		
R_{exp}	35,53	51,71		58,89		
R_{wp}	2,79	2,76		3,37		
R_p	1,94	1,9		2,34		
GOF	0,08	0,05		0,06		

Tabelle 6.2: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Ce_xU_{1-x}C_2$.

x	0,4			0,5		0,6		
RG	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a Å	5,4745(9)	5,5219(9)	5,5753(10)	5,5564(3)	5,5235(3)	5,6244(3)	5,5777(3)	5.6652(3)
V / Å^3	164,08(8)	168,37(9)	173,30(9)	171,55(3)	168,52(3)	177,93(3)	173,53(3)	181,82(3)
λ / Å	0,4959							
Beamline	BL09 (DELTA)							
Untergrund	9			14		13		
R_{exp}	30,92			51,7		44,49		
R_{wp}	3,23			3,04		3,14		
R_p	2,02			2,08		2,19		
GOF	0,1			0,06		0,07		

Tabelle 6.3: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Ce_xU_{1-x}C_2$.

x	0,7	0,8		0,9		CeC_2
RG	$Fm\bar{3}m$	$I4/mmm$	$Fm\bar{3}m$	$I4/mmm$	$Fm\bar{3}m$	$I4/mmm$
a / Å	5,6741(3)	3,8590(3)	5,7082(5)	3,85536(9)	4,9325(12)	3,87858(4)
c / Å	-	6,3246(6)	-	6,4191(2)	-	6,48700(8)
V / Å^3	182,68(3)	94,186(15)	185,99(5)	95,411(6)	120,01(9)	97,586(2)
λ / Å	0,4959					
Beamline	BL09 (DELTA)					
Untergrund	10	10		9		4
R_{exp}	31,62	40,76		30,93		40,81
R_{wp}	3,33	6,91		6,73		9,45
R_p	2,40	5,54		4,74		6,95
GOF	0,11	0,17		0,22		0,23

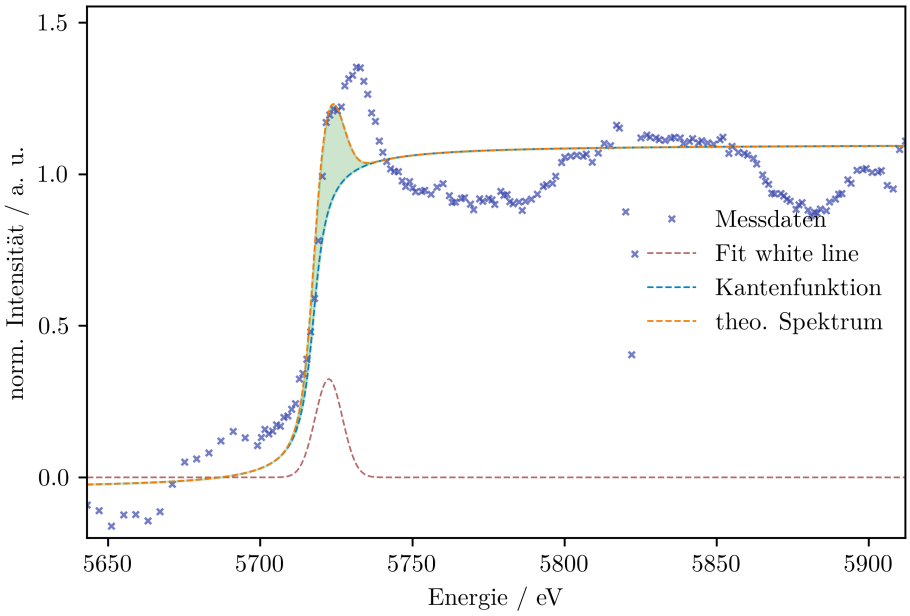


Abbildung 6.11: *Least-Squares*-Anpassung des Ce-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

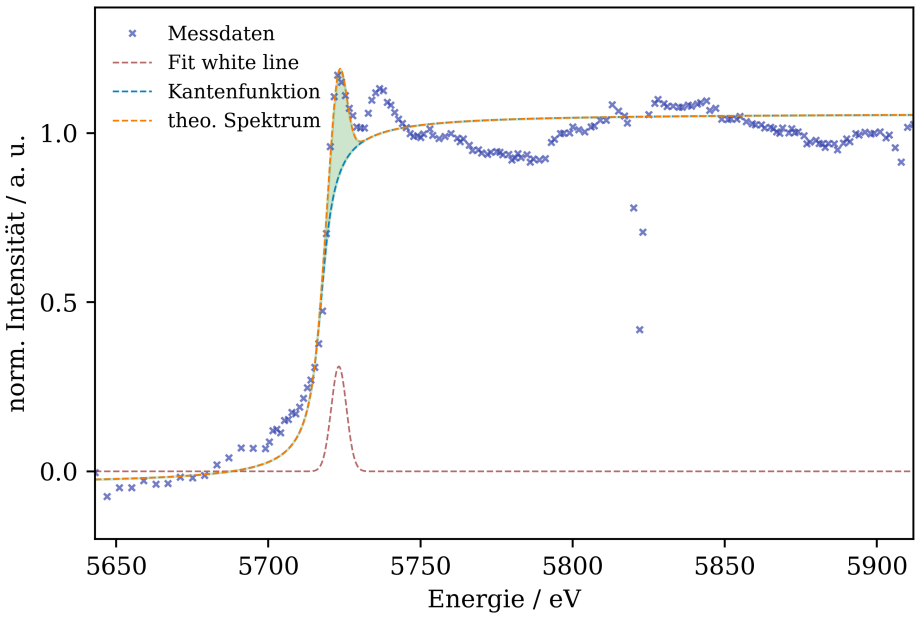


Abbildung 6.12: *Least-Squares*-Anpassung des Ce-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}2$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

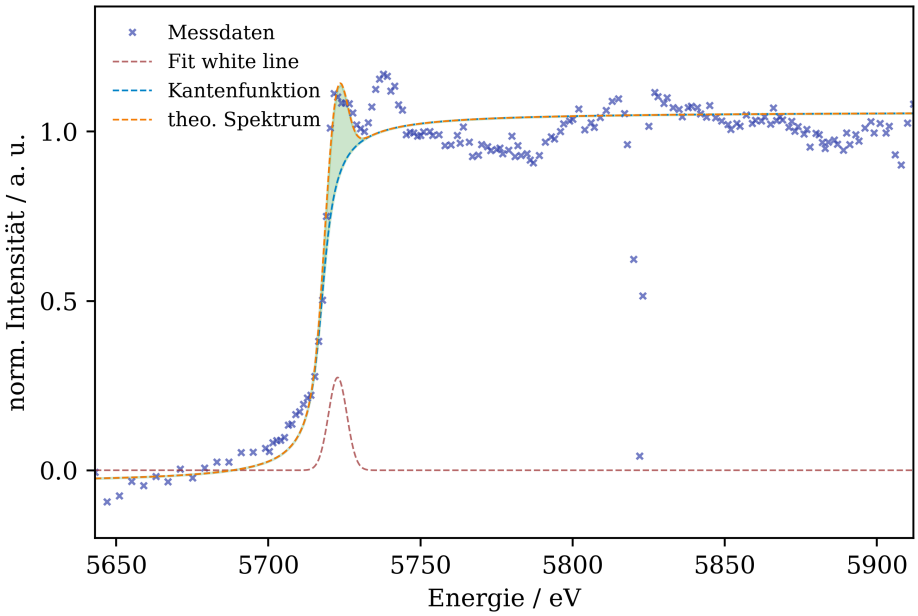


Abbildung 6.13: *Least-Squares*-Anpassung des Ce-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

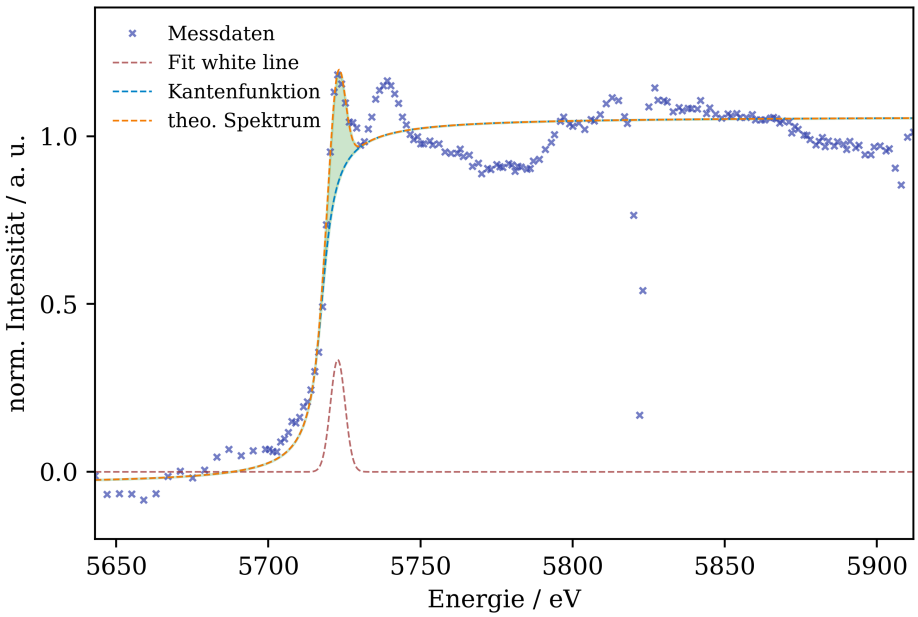


Abbildung 6.14: *Least-Squares*-Anpassung des Ce-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

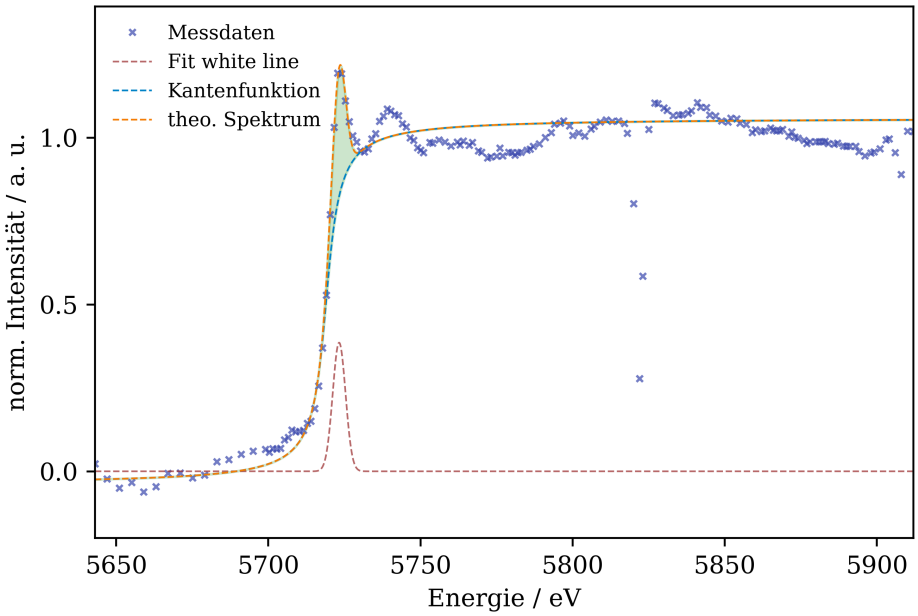


Abbildung 6.15: *Least-Squares*-Anpassung des Ce-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

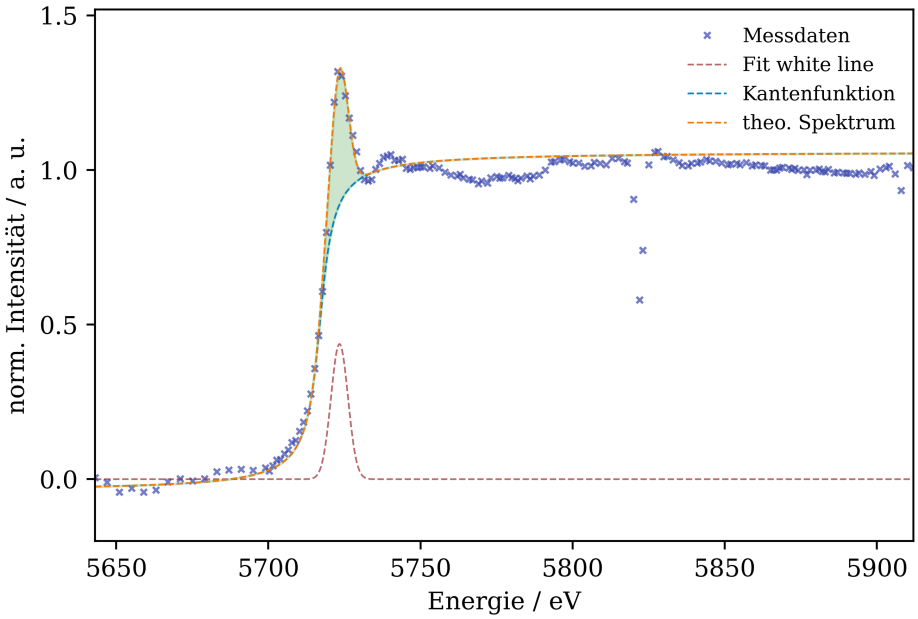


Abbildung 6.16: *Least-Squares*-Anpassung des Ce-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}8$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

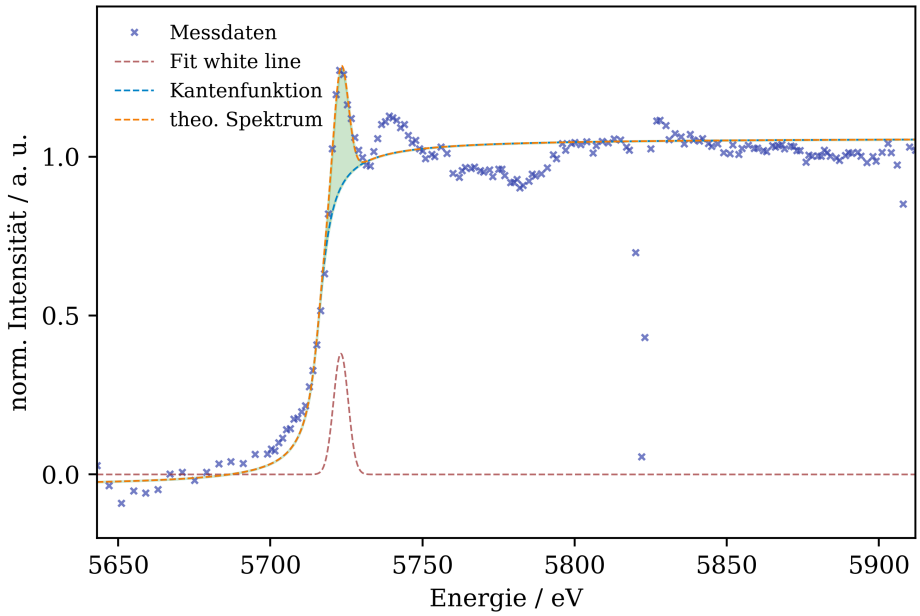


Abbildung 6.17: *Least-Squares*-Anpassung des Ce-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

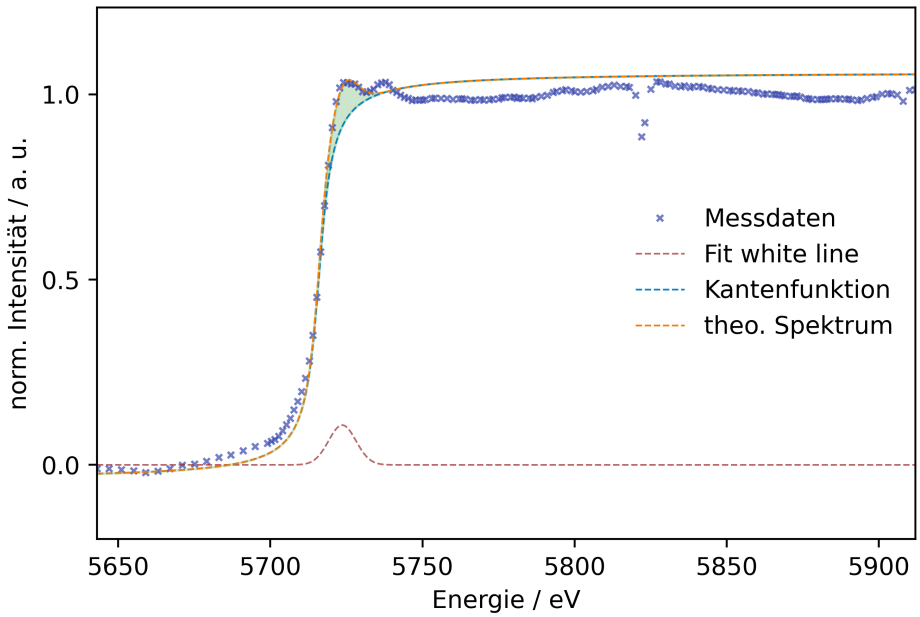


Abbildung 6.18: *Least-Squares*-Anpassung des Ce-L_{III}-XANES-Spektrums von CeC_2. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

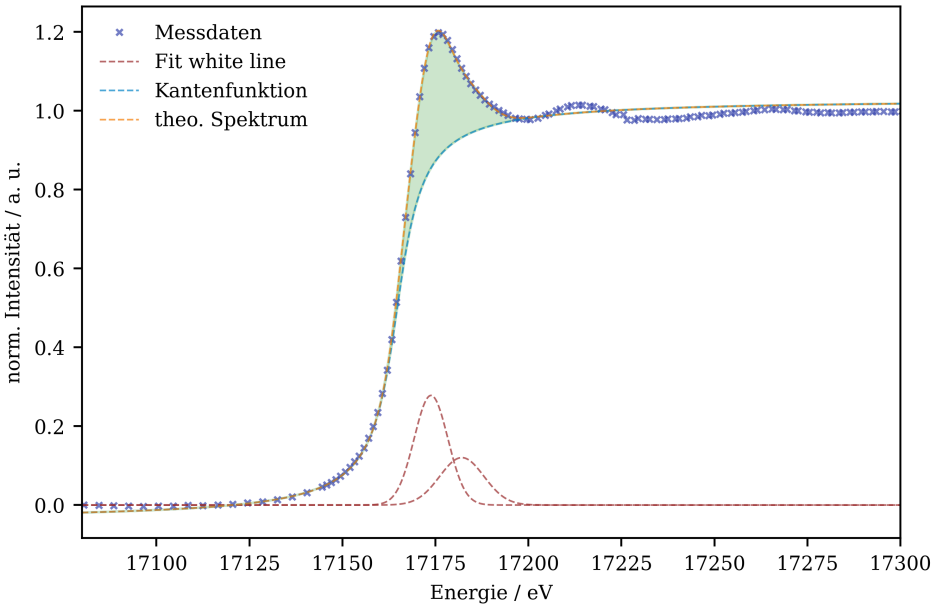


Abbildung 6.19: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

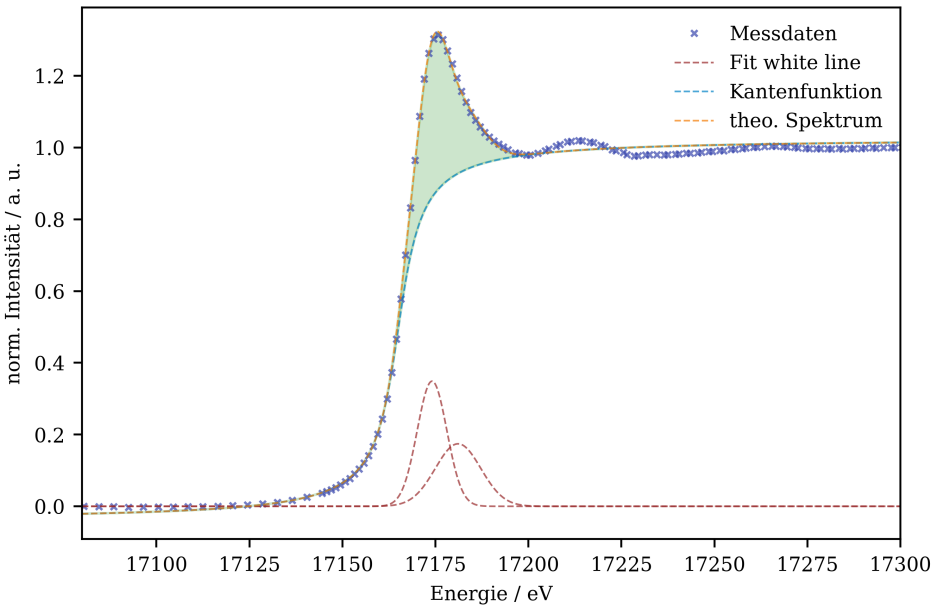


Abbildung 6.20: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}2$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

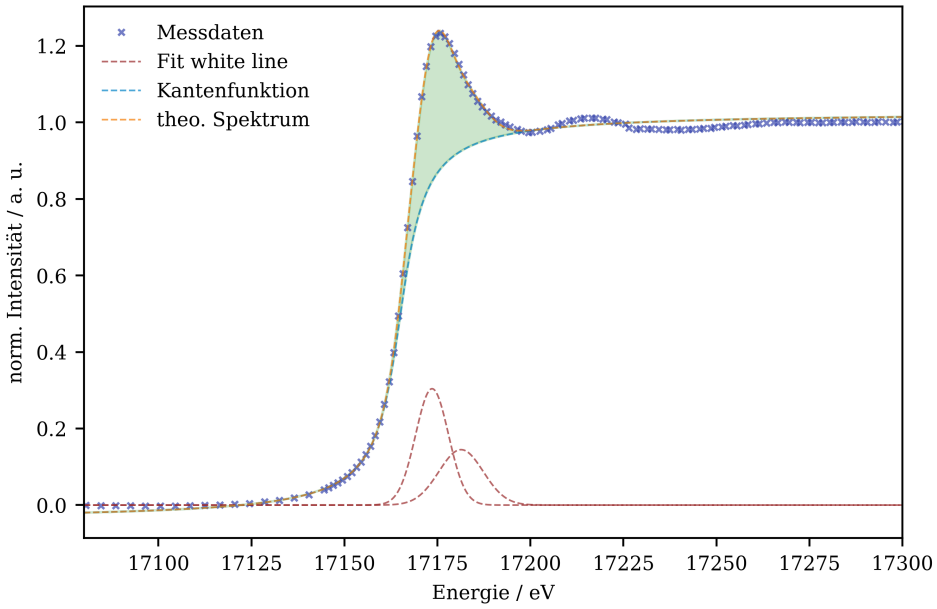


Abbildung 6.21: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

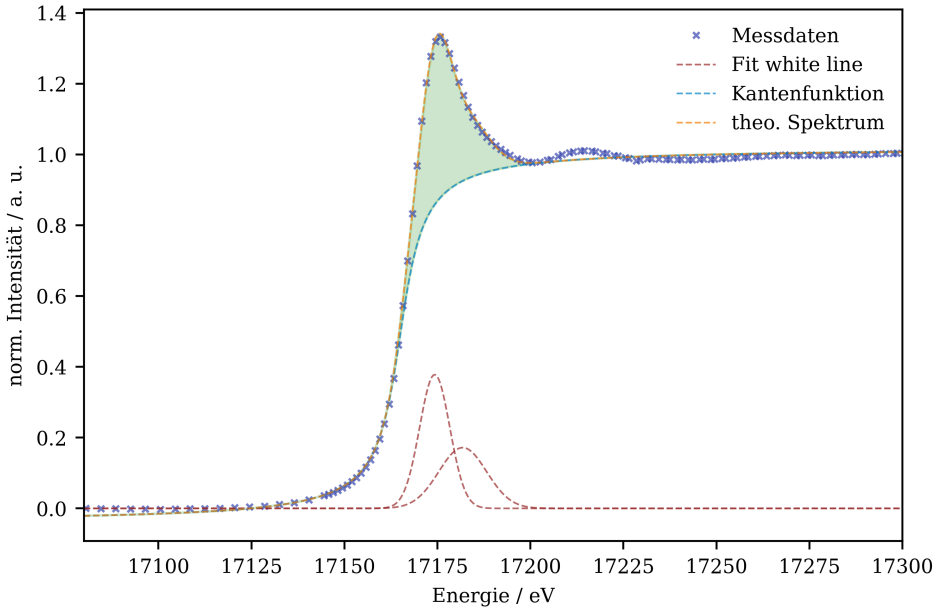


Abbildung 6.22: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

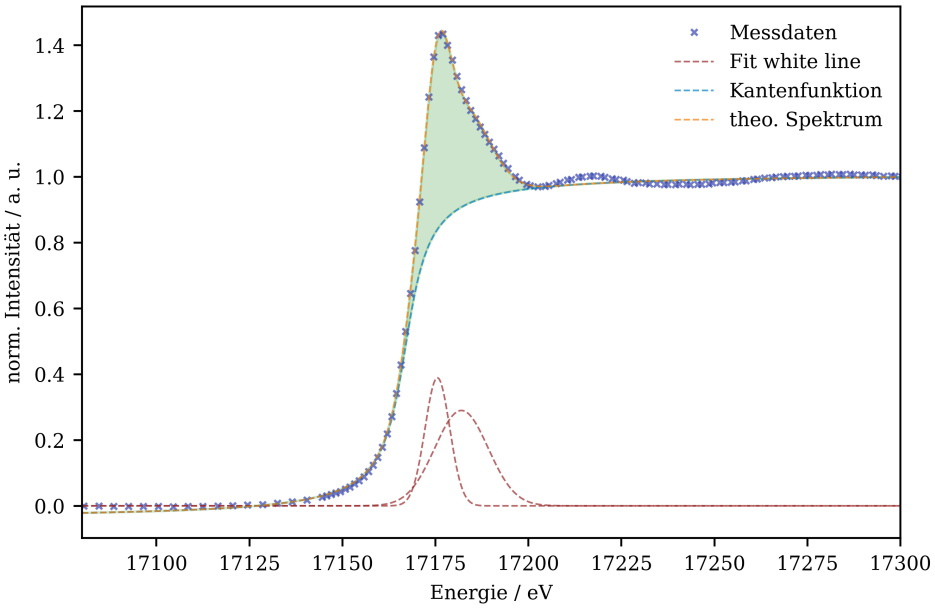


Abbildung 6.23: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

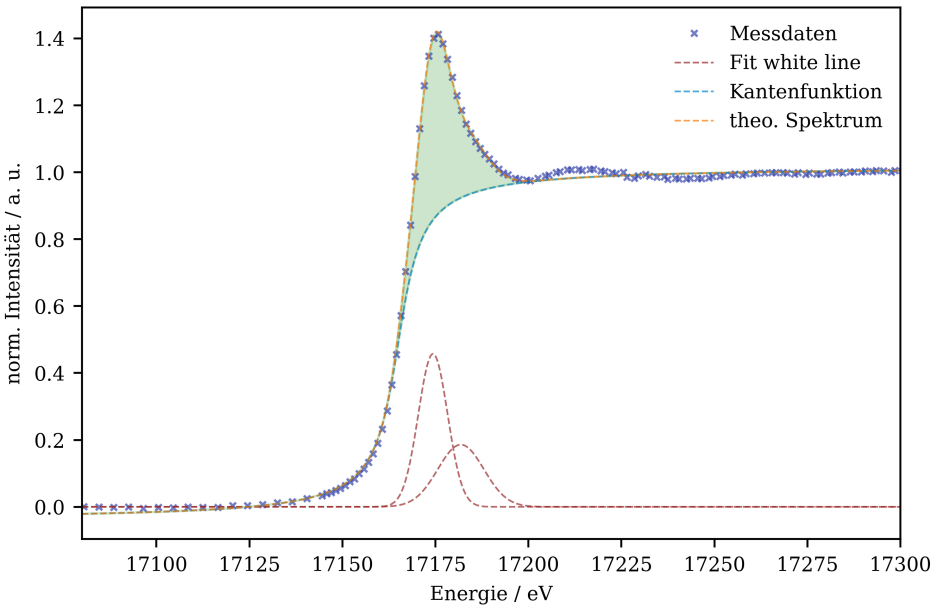


Abbildung 6.24: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}8$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

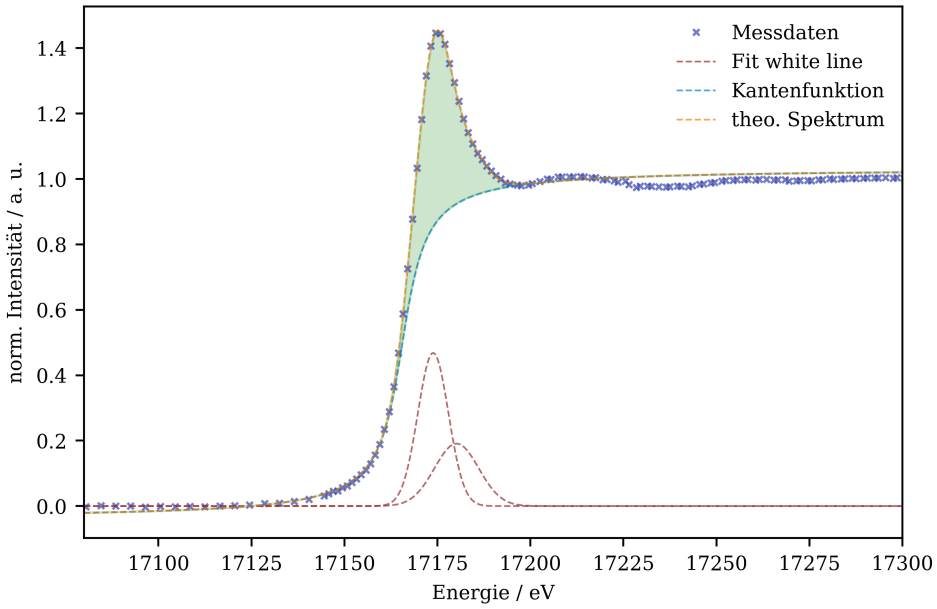


Abbildung 6.25: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ce_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.4: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die U-L_{III} Kante in $Ce_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,1	atan	1,071(2)	17164,67(9)	5,20(6)
	gauß1	0,28(4)	17173,82(36)	5,342(261)
	gauß2	0,12(3)	17182,10(194)	7,0(10)
0,2	atan	1,066(4)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,35(9)	17174,10(24)	4,69(33)
	gauß2	0,17(5)	17181,09(2674)	7,204(1419)
0,3	atan	1,067(3)	17165,0(1)	5,1(1)
	gauß1	0,30(6)	17173,569(372)	5,2(3)
	gauß2	0,14(4)	17181,362(2206)	7,0(11)
0,5	atan	1,059(5)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,39(9)	17174,279(234)	4,777(336)
	gauß2	0,17(4)	17181,801(2905)	7,55(168)
0,7	atan	1,051(4)	17167,0(3)	4,8(1)
	gauß1	0,39(5)	17175,54(5)	3,911(188)
	gauß2	0,29(2)	17182,0(1125)	8,452(762)
0,8	atan	1,057(5)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,46(9)	17174,347(214)	4,63(28)
	gauß2	0,19(4)	17181,84(258)	7,265(1515)
0,9	atan	1,073(2)	17165,6(1)	4,8(1)
	gauß1	0,47(9)	17173,86(15)	4,846(202)
	gauß2	0,19(5)	17180,159(2231)	7,0(10)

6.2 $Pr_xU_{1-x}C_2$

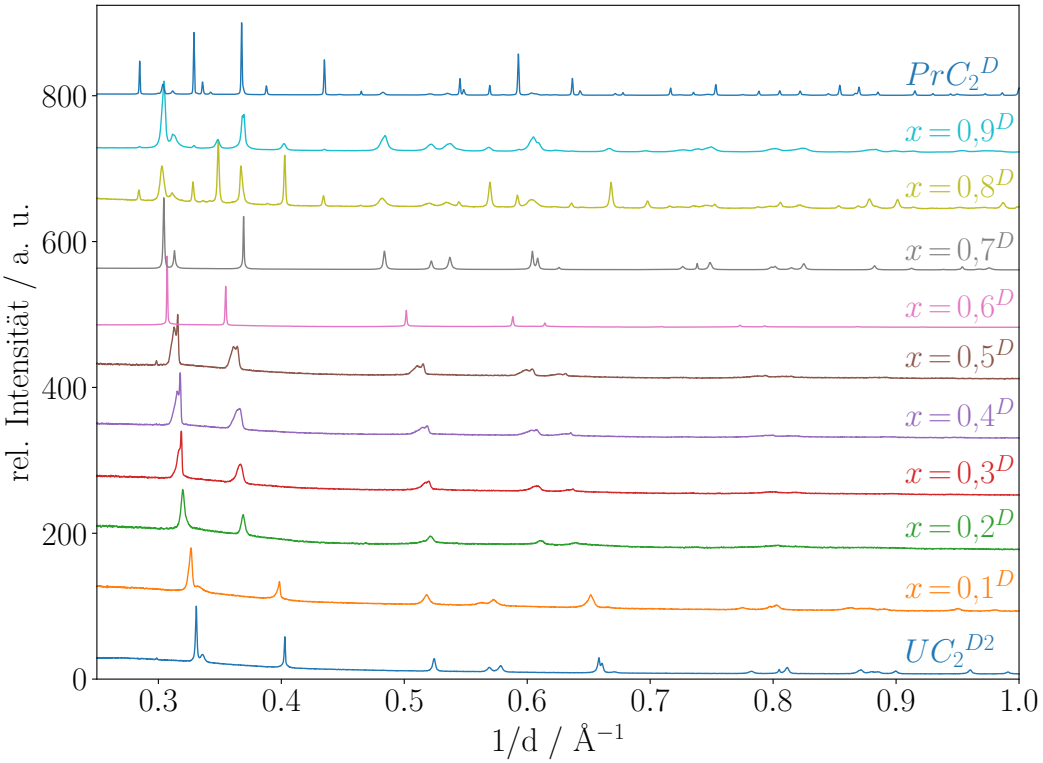


Abbildung 6.26: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Pr_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959\,Å$ (D) und $\lambda = 0{,}6199\,Å$ (D2)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

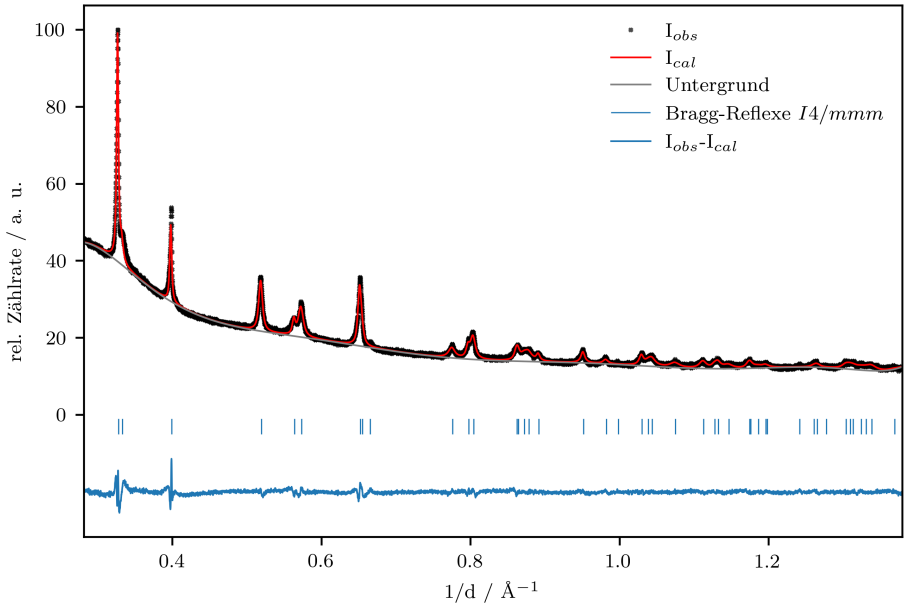


Abbildung 6.27: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959\,Å$.

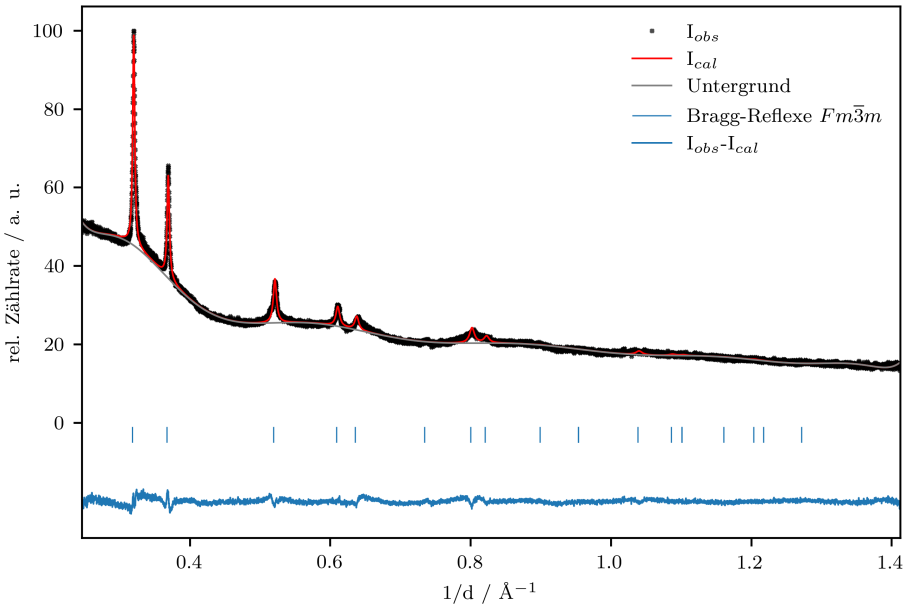


Abbildung 6.28: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}2$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

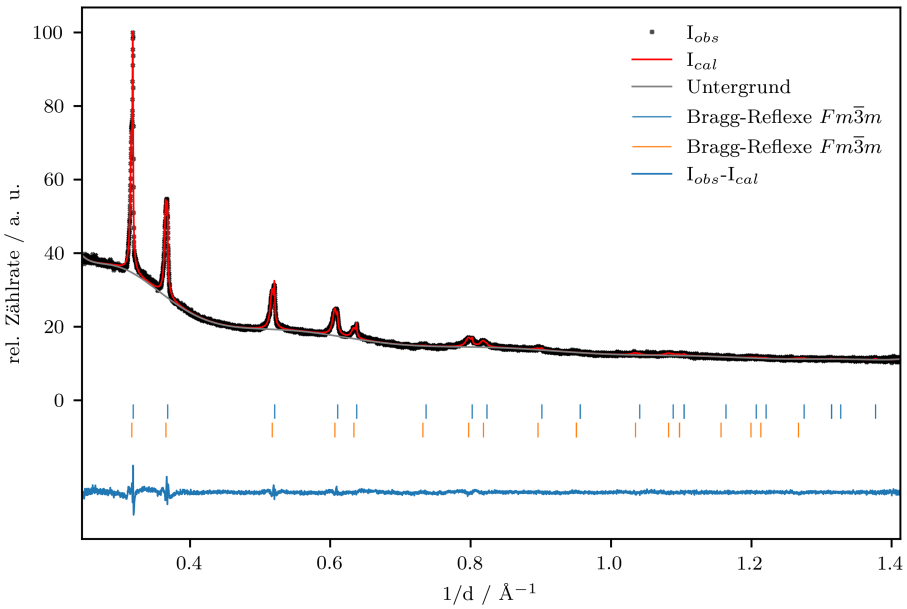


Abbildung 6.29: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

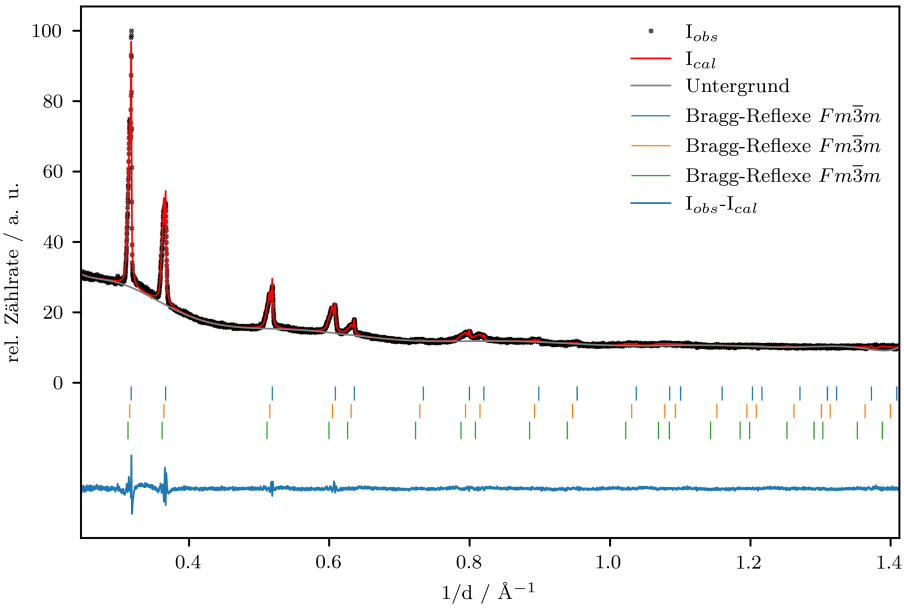


Abbildung 6.30: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}4$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

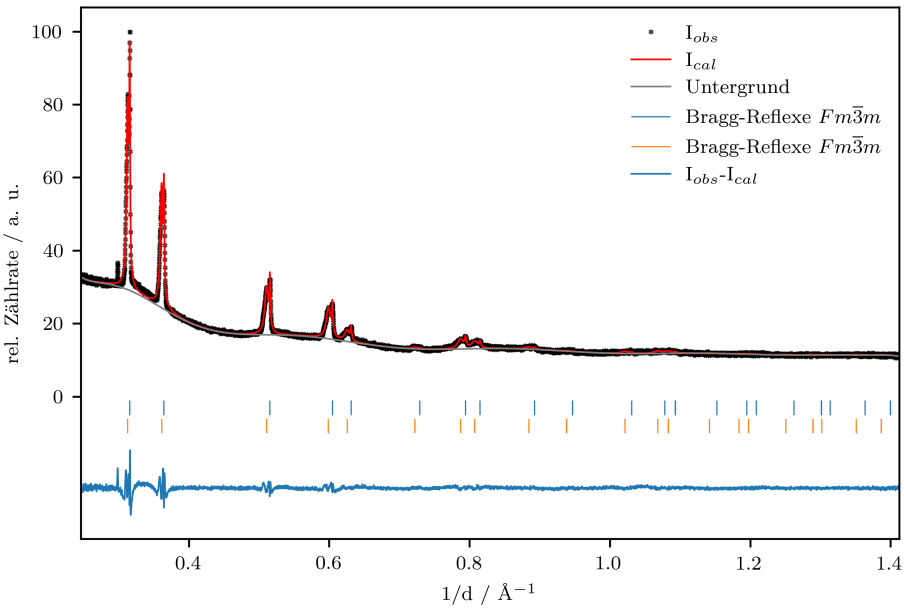


Abbildung 6.31: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

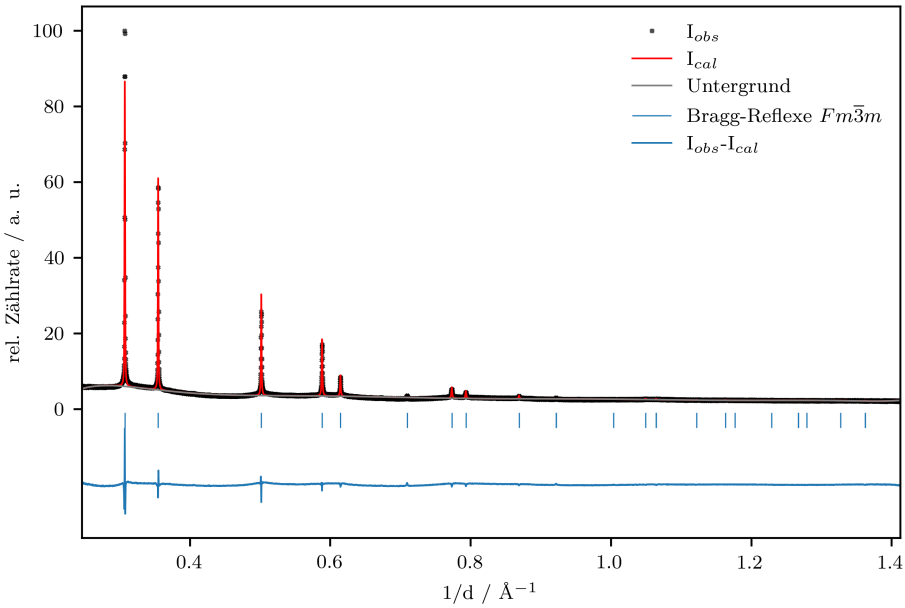


Abbildung 6.32: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}6$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

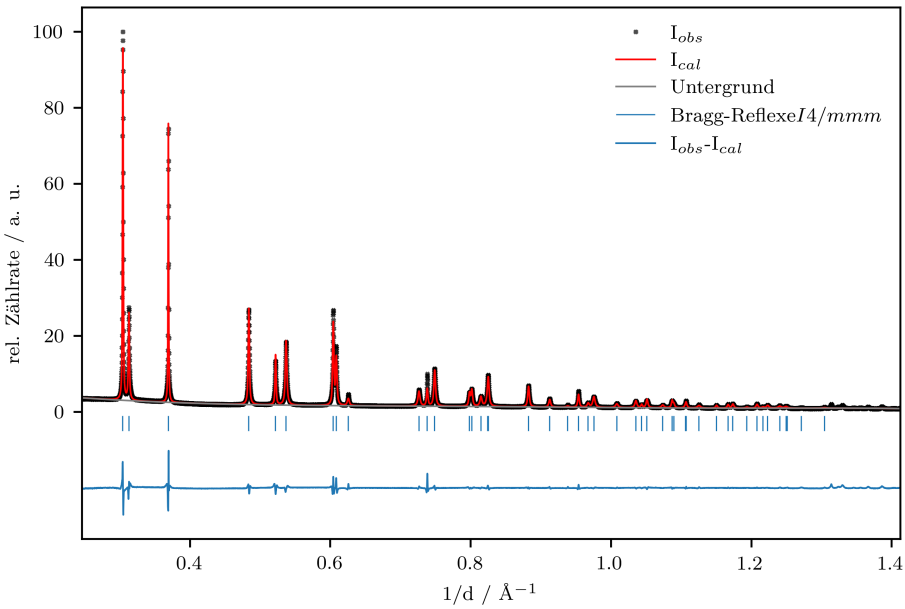


Abbildung 6.33: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

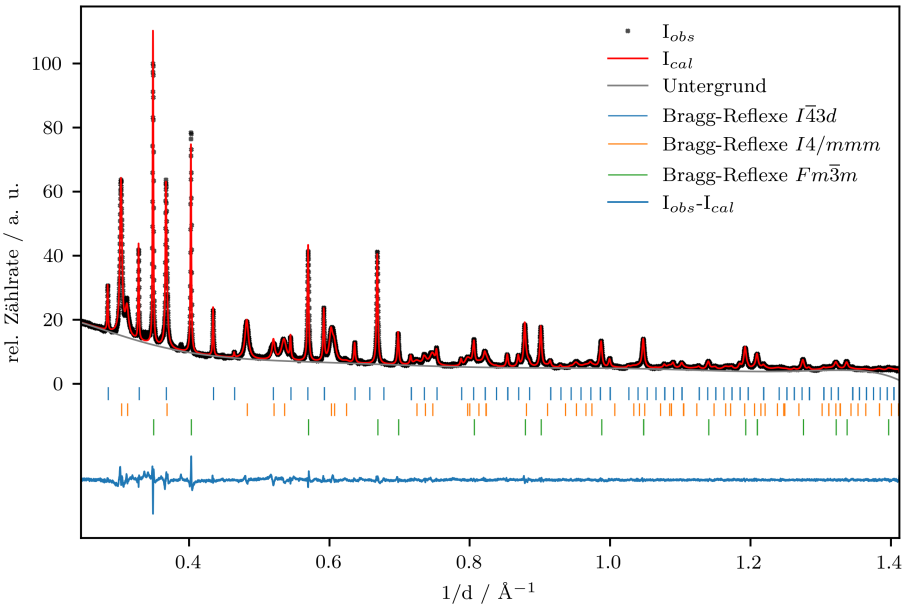


Abbildung 6.34: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}8$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

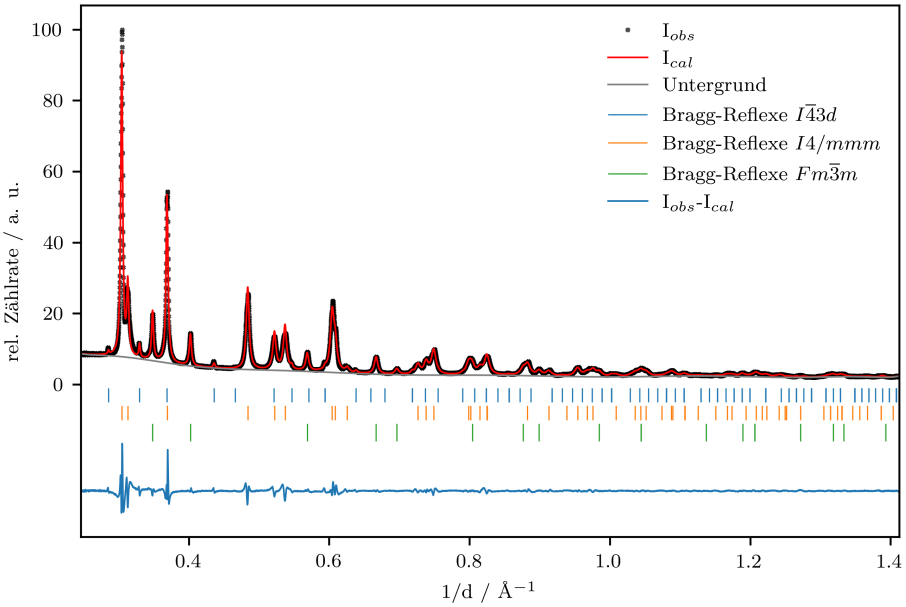


Abbildung 6.35: *Le Bail*-Fit von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

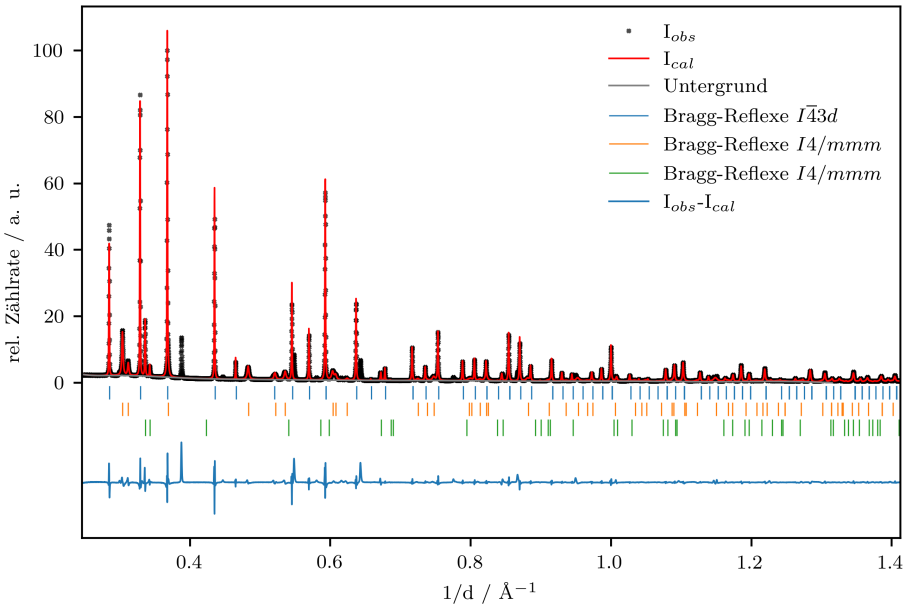


Abbildung 6.36: *Le Baïl*-Fit von PrC_2; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

Tabelle 6.5: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Pr_xU_{1-x}C_2$.

x	0,1	0,2	0,3		0,4		
RG	I4/mmm	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a / Å	3,54706(17)	5,4498(6)	5,4348(3)	5,4685(3)	5,4533(3)	5,4900(3)	5,5343(7)
c / Å	6,0117(5)	-	-	-	-	-	-
V / Å^3	75,637(10)	161,86(6)	160,53(3)	163,53(3)	162,17(2)	165,47(3)	169,50(7)
λ / Å	0,4959						
Beamline	BL09 (DELTA)						
Untergrund	9	12	13		12		
R_{exp}	43,74	53,32	51,65		49,69		
R_{wp}	2,38	2,22	1,97		2,41		
R_p	1,76	1,76	1,49		1,69		
GOF	0,05	0,04	0,04		0,05		

Tabelle 6.6: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Pr_xU_{1-x}C_2$.

x	0,5		0,6	0,7	0,8		
RG	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$I4/mmm$	$I\bar{4}3d$	$I4/mmm$	$Fm\bar{3}m$
a / Å	5,4900(3)	5,5412(3)	5,63819(11)	3,83378(4)	8,60455(12)	3,84018(9)	4,95947(5)
c / Å	-	-	-	6,39661(10)	-	6,40678(18)	
V / Å^3	165,47(3)	170,15(3)	179,234(10)	94,016(3)	637,07(3)	94,480(5)	121,985(4)
λ / Å	0,4959						
Beamline	BL09 (DELTA)						
Untergrund	14		9	6	8		
R_{exp}	49,33		43,81	43,3	41,01		
R_{wp}	2,74		6,39	7,20	4,07		
R_p	1,91		5,13	5,11	3,02		
GOF	0,06		0,15	0,17	0,1		

Tabelle 6.7: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Pr_xU_{1-x}C_2$.

x	0,9			PrC_2		
RG	$I\bar{4}3d$	$I4/mmm$	$Fm\bar{3}m$	$I\bar{4}3d$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a / Å	8,5843(5)	6,3939(3)	4,9753(2)	8,59031(18)	3,83260(19)	3,34281(17)
c / Å	-	3,83273(15)	-	-	6,4101(5)	5,94700(19)
V / Å^3	632,57(12)	93,926(9)	123,157(17)	633,91(4)	94,157(12)	66,454(7)
λ / Å	0,4959					
Beamline	BL09 (DELTA)					
Untergrund	12			13		
R_{exp}	43,69			42,00		
R_{wp}	6,15			16,56		
R_p	4,34			9,45		
GOF	0,14			0,39		

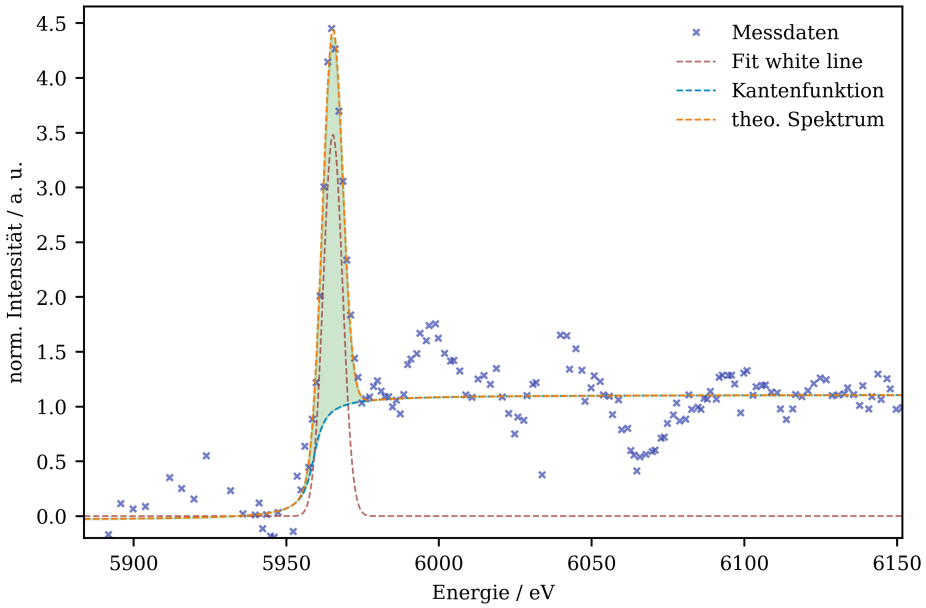


Abbildung 6.37: *Least-Squares*-Anpassung des Pr-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

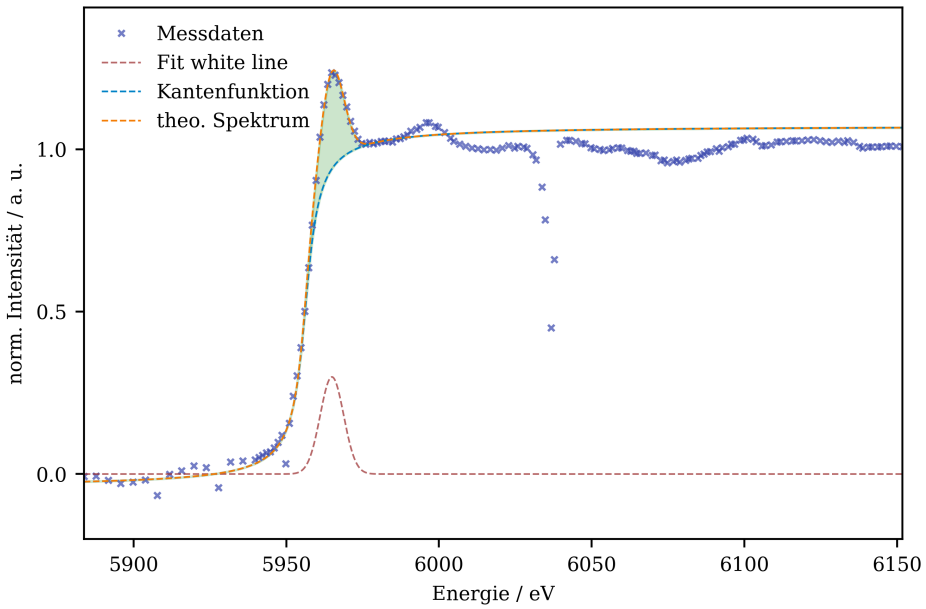


Abbildung 6.38: *Least-Squares*-Anpassung des Pr-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

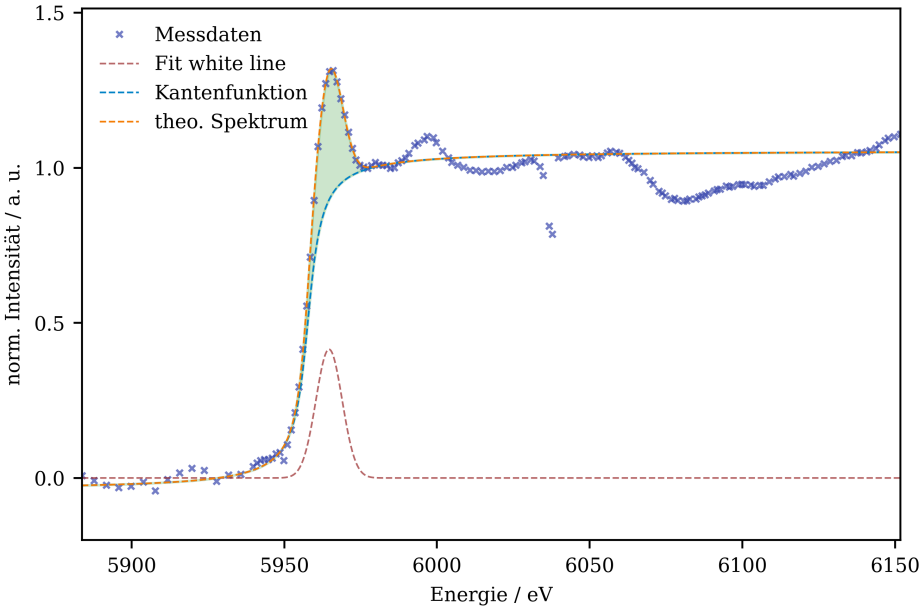


Abbildung 6.39: *Least-Squares*-Anpassung des Pr-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

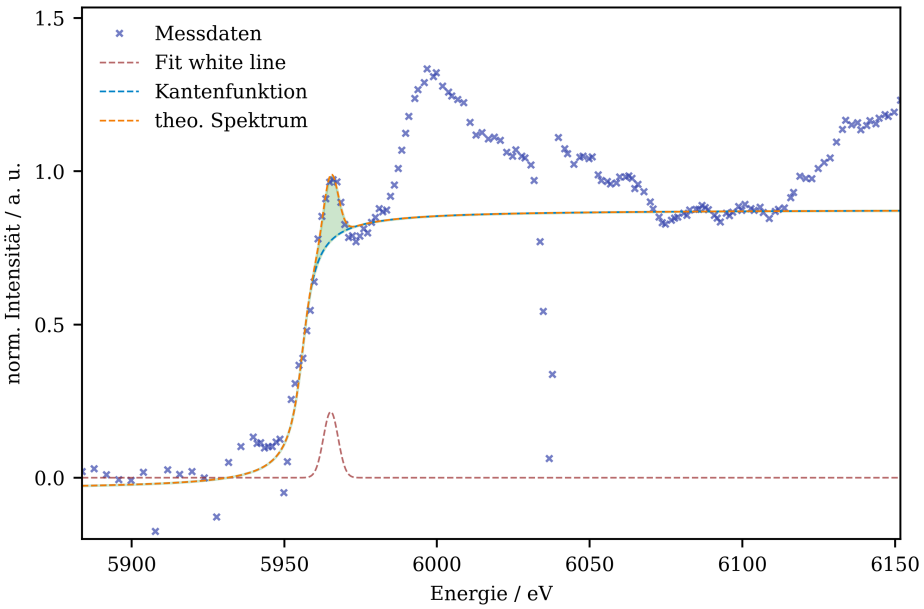


Abbildung 6.40: *Least-Squares*-Anpassung des Pr-L_{III}-XANES-Spektrums von PrC_2. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

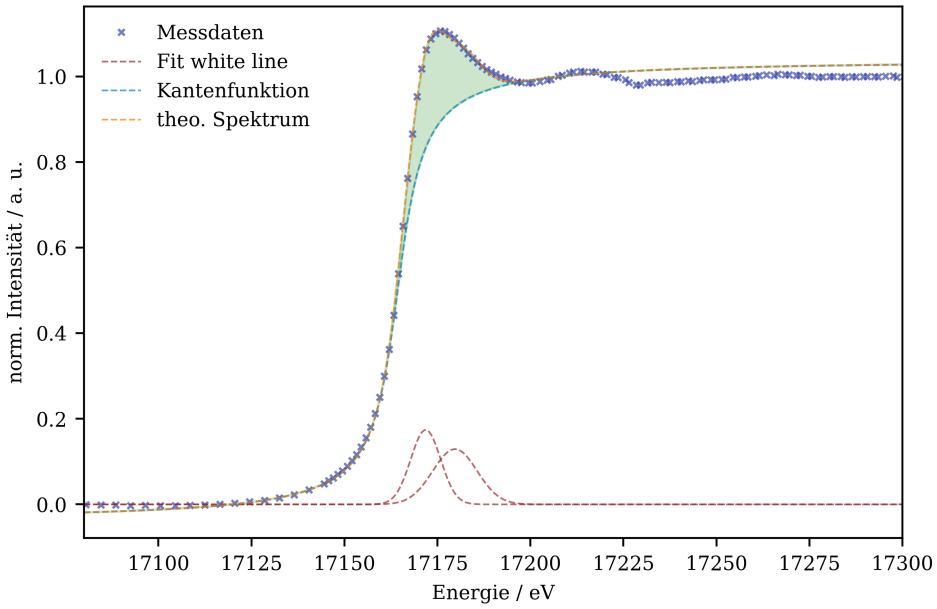


Abbildung 6.41: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

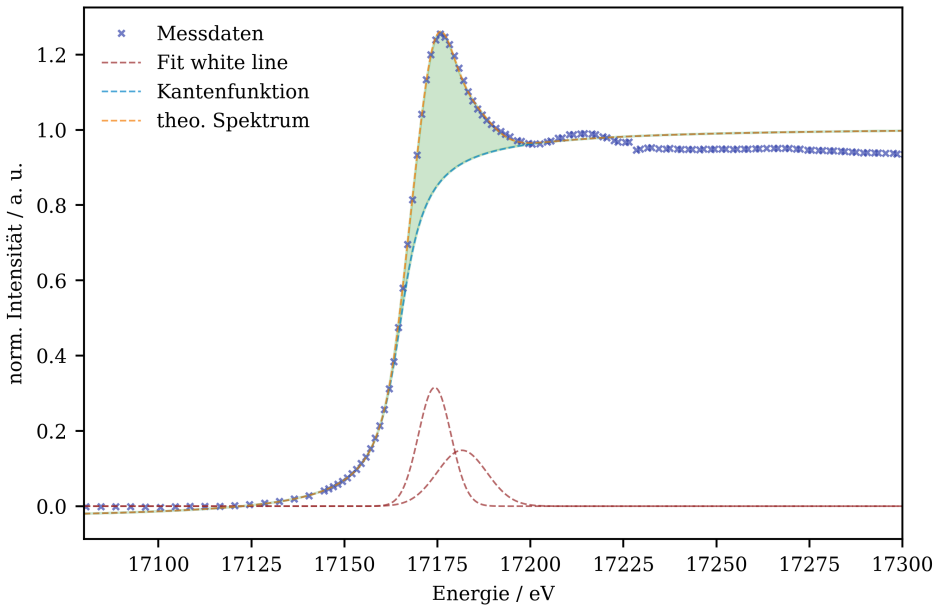


Abbildung 6.42: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}2$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

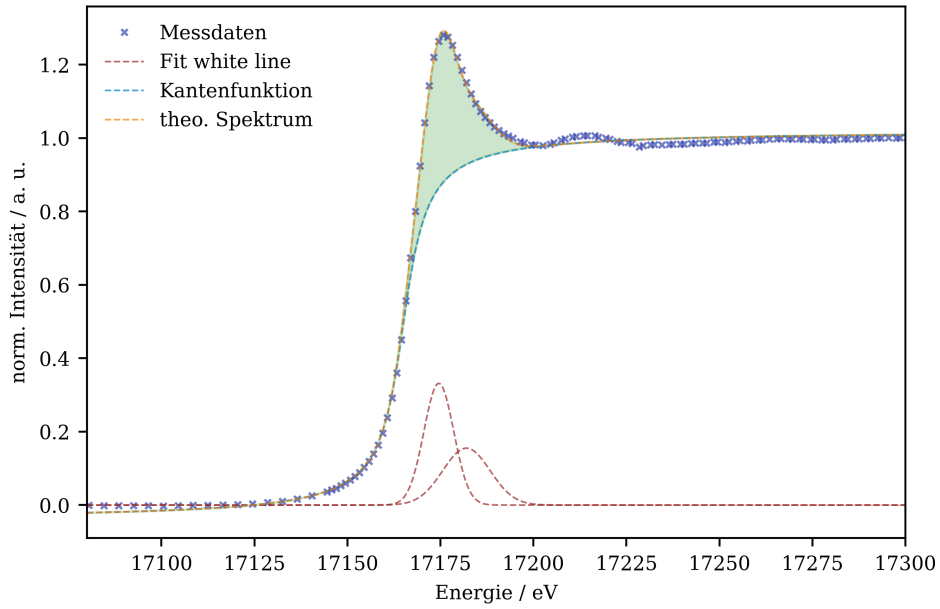


Abbildung 6.43: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

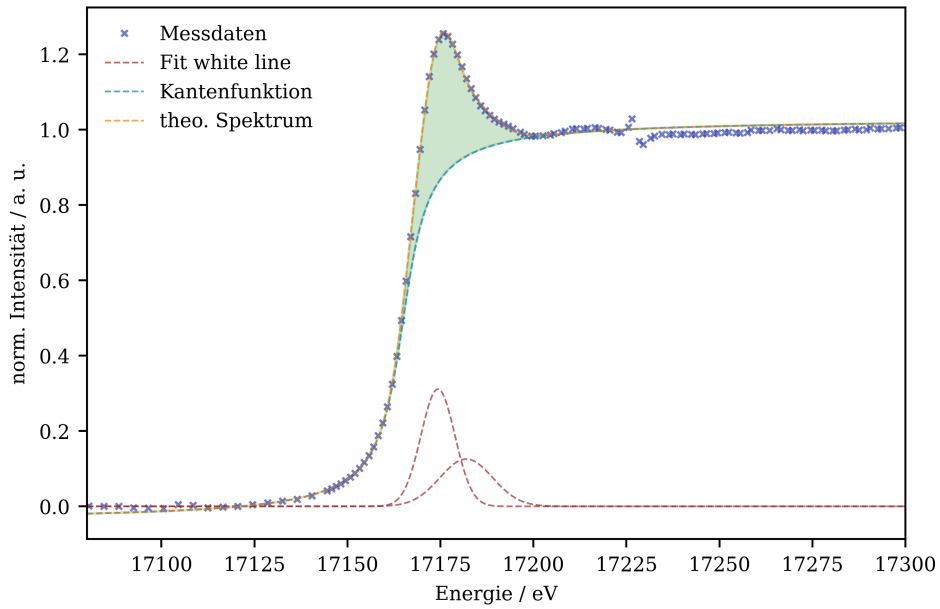


Abbildung 6.44: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

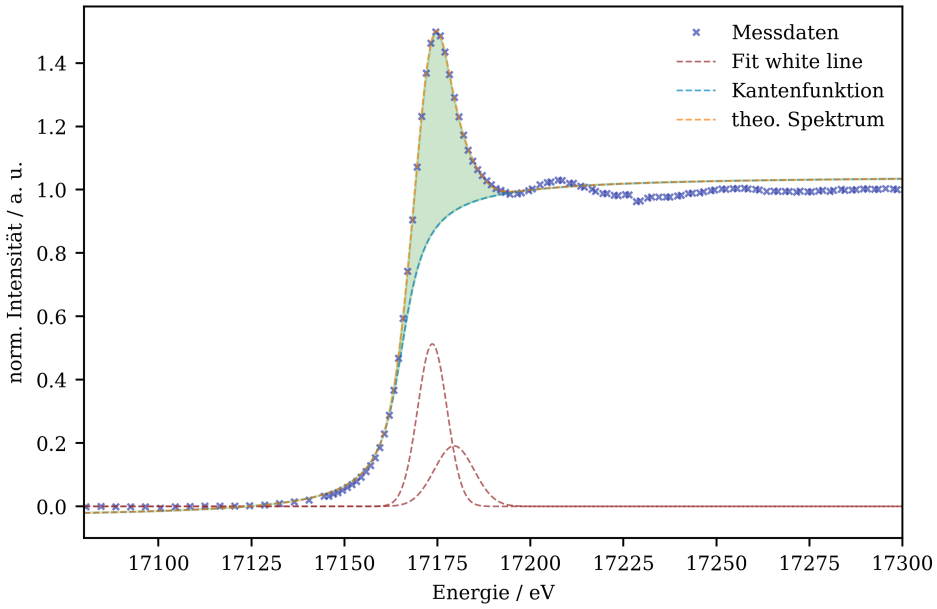


Abbildung 6.45: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

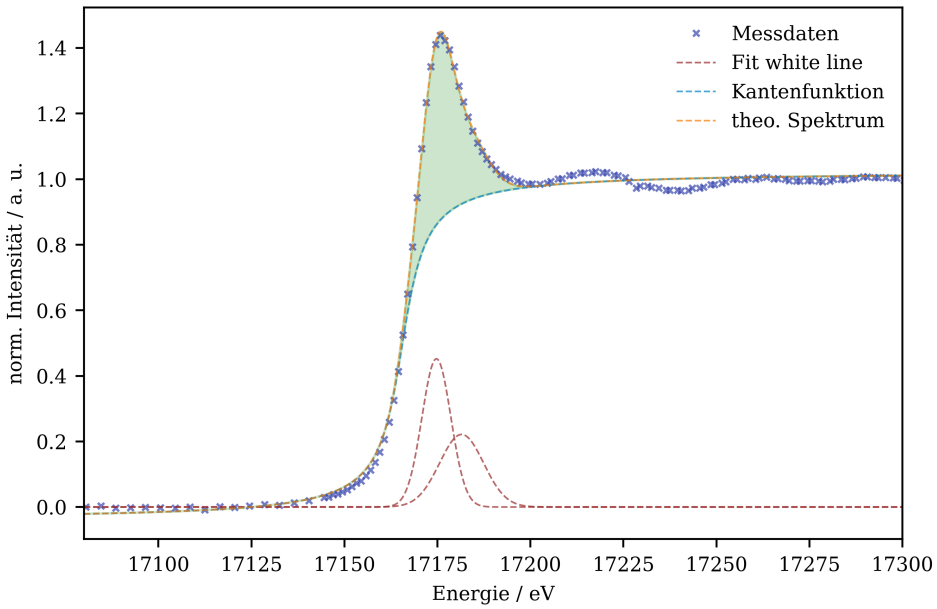


Abbildung 6.46: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Pr_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.8: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die U-L_{III} Kante in $Pr_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,1	atan	1,081(3)	17164,331(135)	5,2(1)
	gauß1	0,174(49)	17171,853(431)	4,737(485)
	gauß2	0,129(24)	17179,723(2015)	7,0(11)
0,2	atan	1,050(3)	17165,0(1)	5,1(1)
	gauß1	0,315(73)	17174,281(196)	5,131(299)
	gauß2	0,148(38)	17181,596(2755)	7,86(145)
0,3	atan	1,061(6)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,331(103)	17174,576(296)	4,722(430)
	gauß2	0,155(50)	17182,0(36)	7,486(2107)
0,5	atan	1,070(3)	17165,0(1)	5,1(1)
	gauß1	0,311(64)	17174,338(162)	5,366(278)
	gauß2	0,126(34)	17181,953(3047)	8,346(1646)
0,7	atan	1,087(3)	17165,5(1)	4,8(1)
	gauß1	0,513(177)	17173,634(355)	4,614(326)
	gauß2	0,191(108)	17179,49(4005)	6,277(1686)
0,9	atan	1,063(7)	17165,5(1)	4,8(2)
	gauß1	0,452(199)	17174,735(410)	4,577(537)
	gauß2	0,221(103)	17181,501(4544)	6,956(2378)

6.3 $Nd_xU_{1-x}C_2$

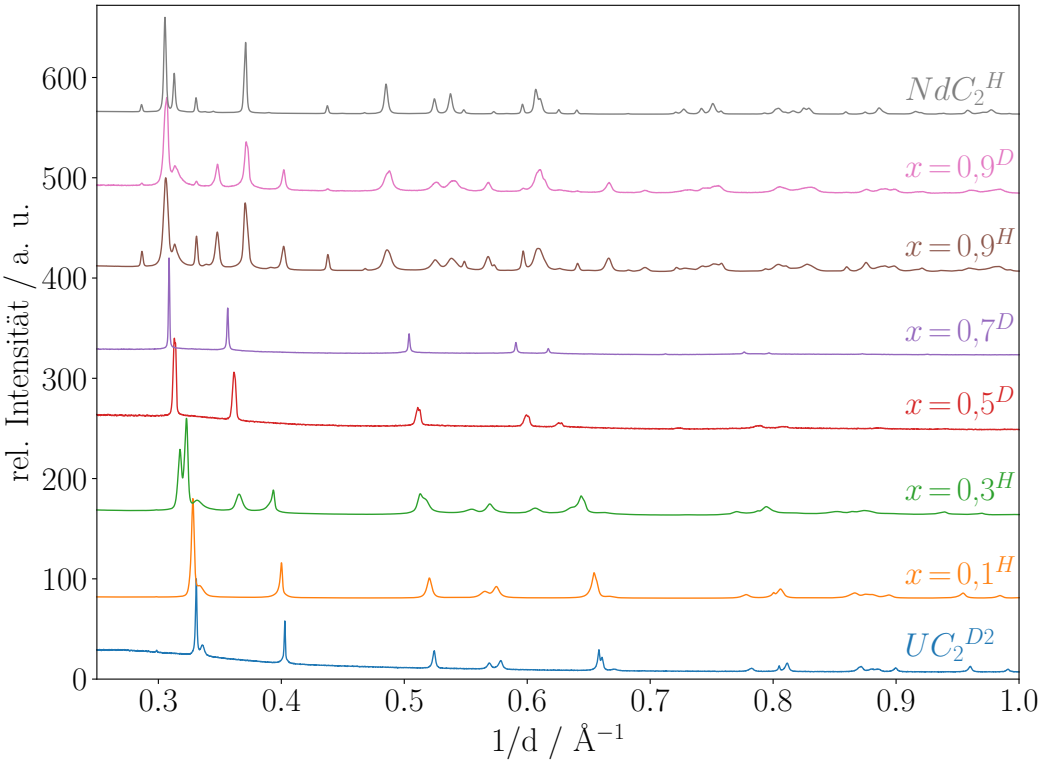


Abbildung 6.47: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Nd_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959\,$Å (D), $\lambda = 0{,}6199\,$Å (D2) und $\lambda = 0{,}20735\,$Å (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

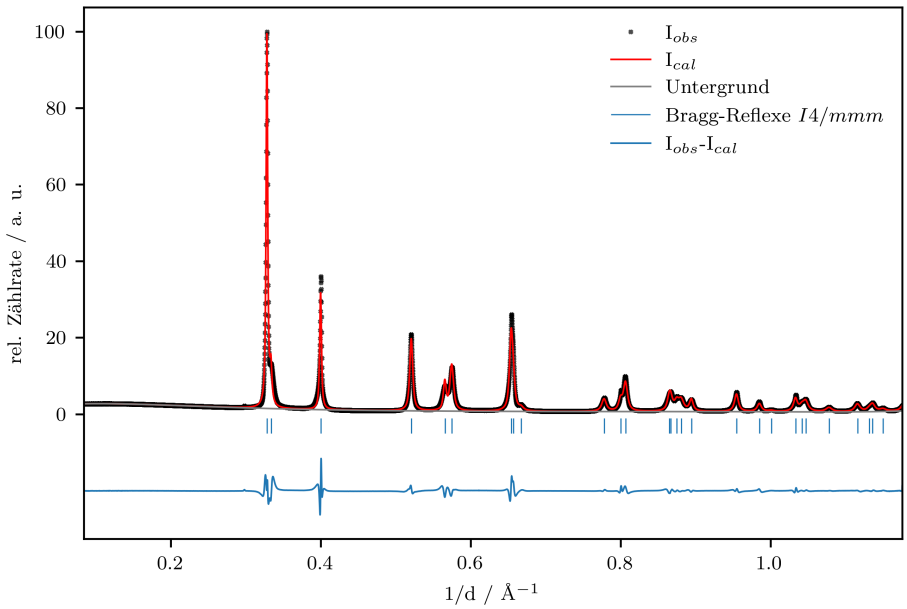


Abbildung 6.48: *Le Bail*-Fit von $Nd_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959\,$Å.

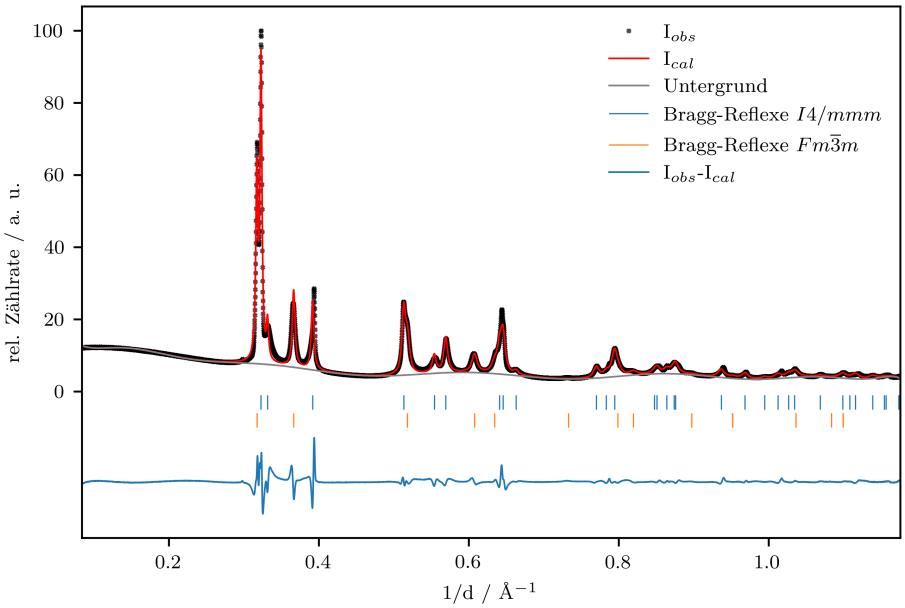


Abbildung 6.49: *Le Bail*-Fit von $Nd_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$.

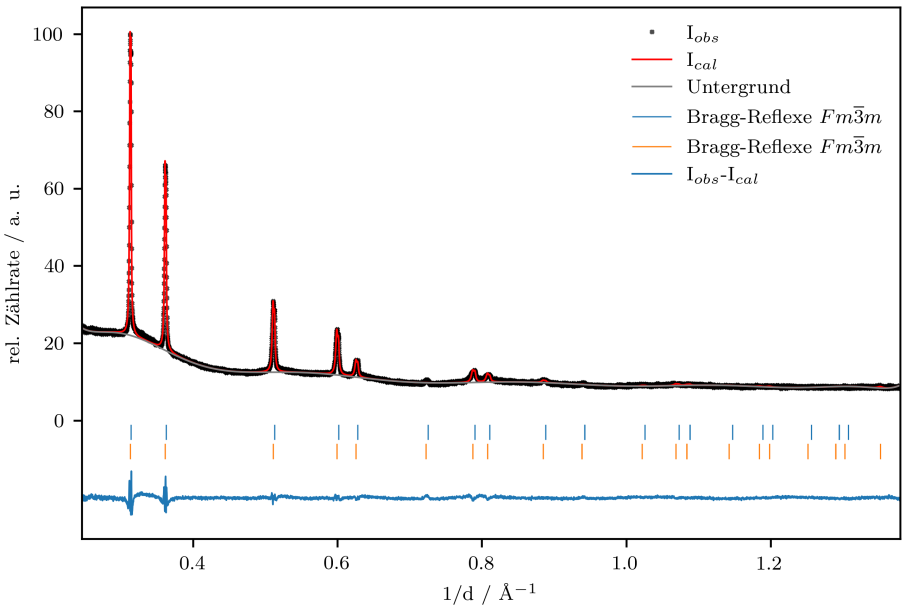


Abbildung 6.50: *Le Bail*-Fit von $Nd_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

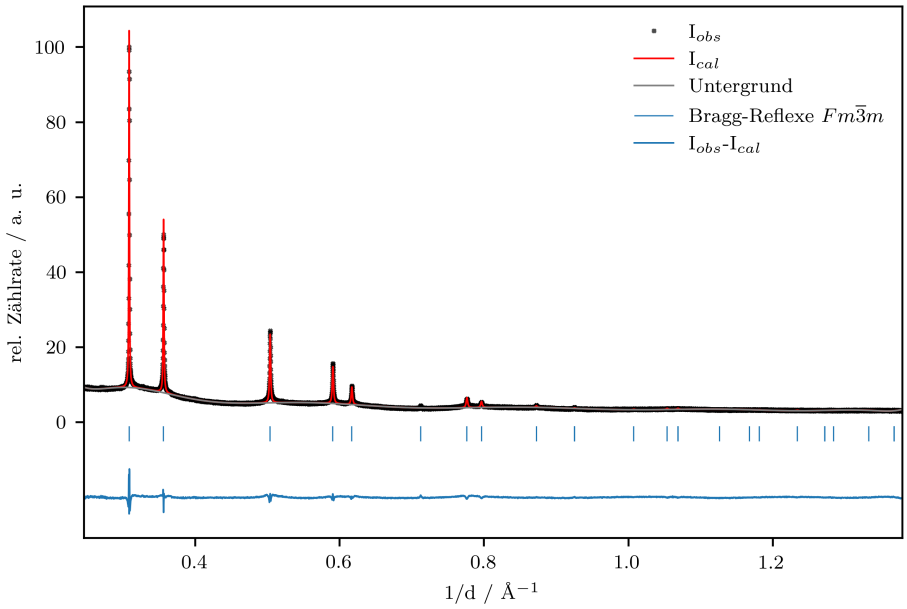


Abbildung 6.51: *Le Bail*-Fit von $Nd_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

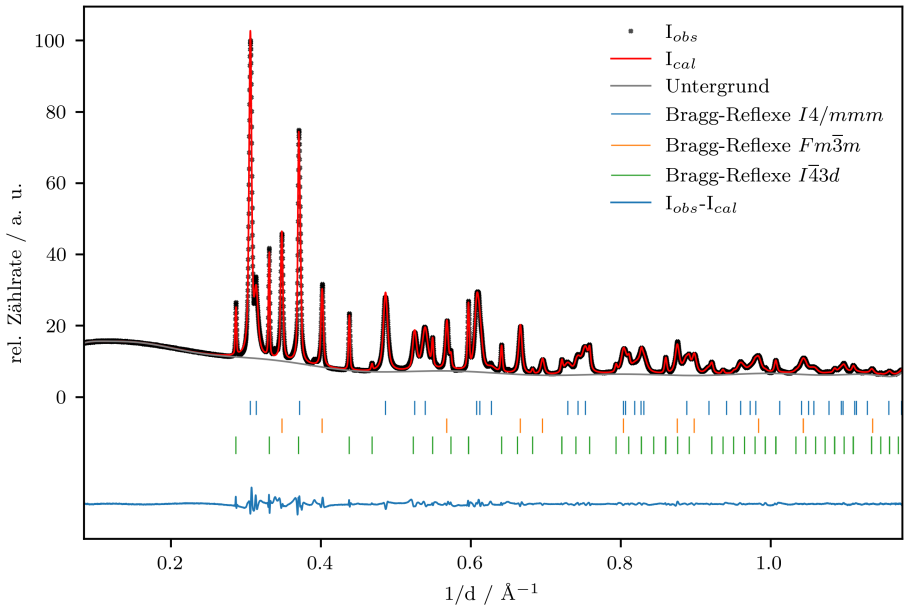


Abbildung 6.52: *Le Bail*-Fit von $Nd_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9^H$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

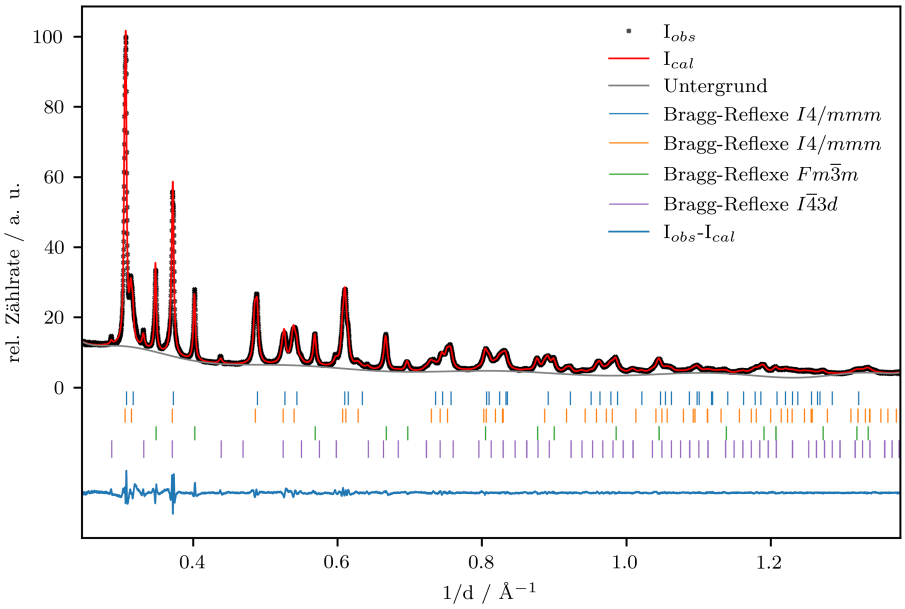


Abbildung 6.53: *Le Bail*-Fit von $Nd_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

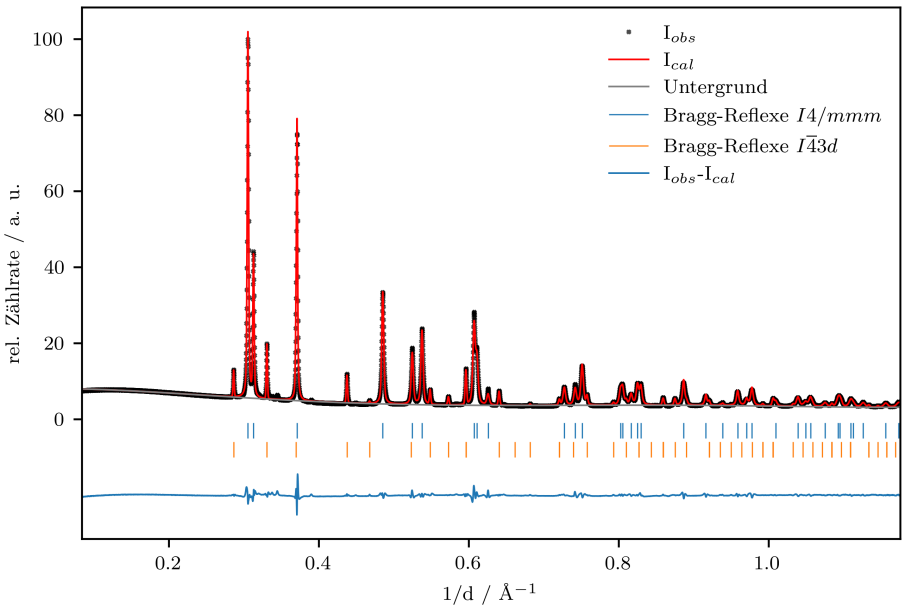


Abbildung 6.54: *Le Bail*-Fit von NdC_2; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

Tabelle 6.9: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Nd_xU_{1-x}C_2$.

x	0,1	0,3		0,5	
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$	$Fm\bar{3}m$
a / Å	3,53595(11)	3,61080(15)	5,4593(2)	5,5157(2)	5,5377(2)
c / Å	5,9941(3)	6,0339(5)	-	-	-
V / Å^3	74,944(6)	78,669(9)	162,71(2)	167,804(19)	169,823(19)
λ / Å	0,20735			0,4959	
Beamline	PETRA III (DESY)			BL09 (DELTA)	
Untergrund	7	14		12	
R_{exp}	0,62	0,7		50,04	
R_{wp}	10,74	7,86		2,61	
R_p	7,31	4,73		1,99	
GOF	17,42	11,15		0,05	

Tabelle 6.10: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Nd_xU_{1-x}C_2$.

x	0,7	$0,9^H$			NdC_2	
RG	$Fm\bar{3}m$	$I4/mmm$	$Fm\bar{3}m$	$I\bar{4}3d$	$I4/mmm$	$I\bar{4}3d$
a / Å	5,61649(3)	3,80860(10)	4,98093(10)	8,54772(17)	3,81263(2)	8,55346(9)
c / Å	-	6,3760(3)	-	-	6,39294(7)	-
V / Å^3	177,172(2)	92,487(6)	123,575(8)	624,53(4)	92,9286(16)	625,78(2)
λ / Å	0,4959	0,20735				
Beamline	BL09 (DELTA)	PETRA III (DESY)				
Untergrund	12	15			5	
R_{exp}	49,75	0,64			0,62	
R_{wp}	3,81	2,85			3,98	
R_p	3,02	1,99			3,02	
GOF	0,08	4,44			6,40	

6.4 $Sm_xU_{1-x}C_2$

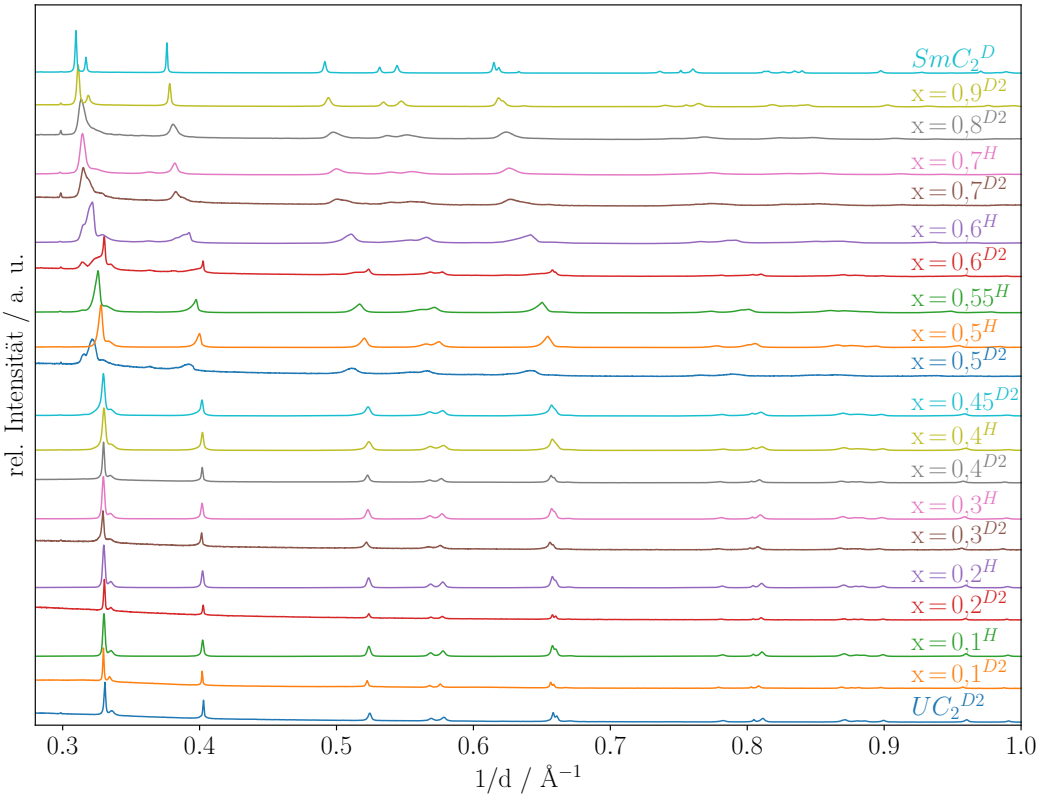


Abbildung 6.55: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Sm_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959\,Å$ (D), $\lambda = 0{,}6199\,Å$ (D2) und $\lambda = 0{,}20735\,Å$ (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

6.5 $Tb_xU_{1-x}C_2$

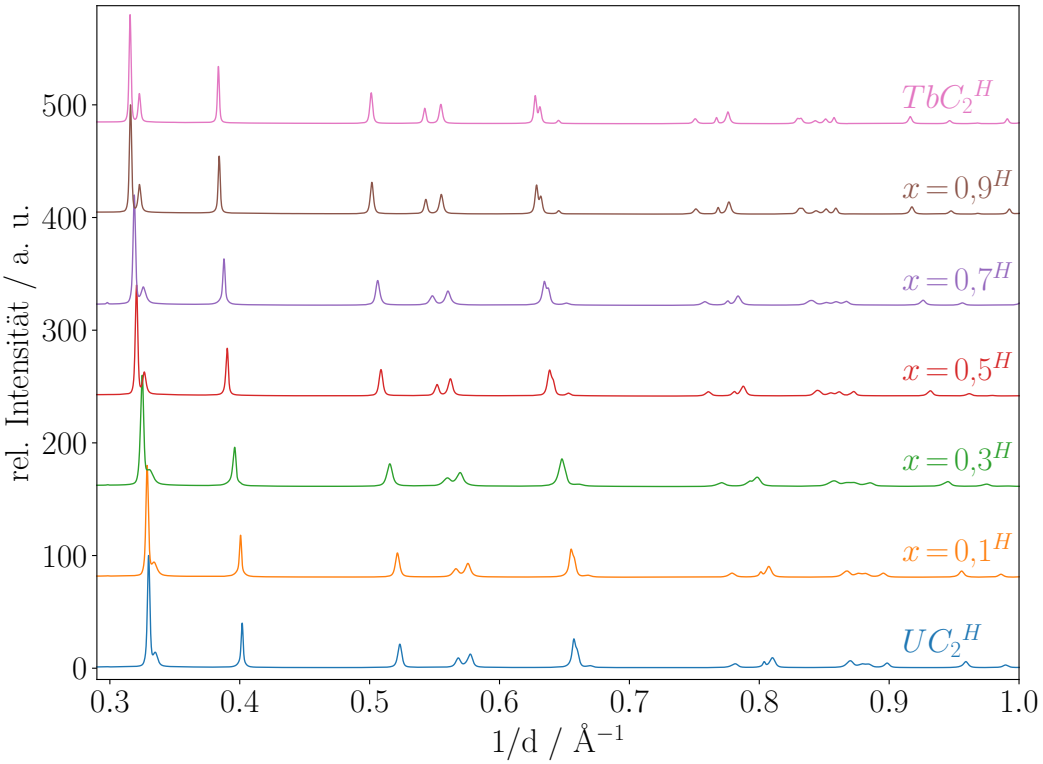


Abbildung 6.56: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Tb_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}20735\,Å$ (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

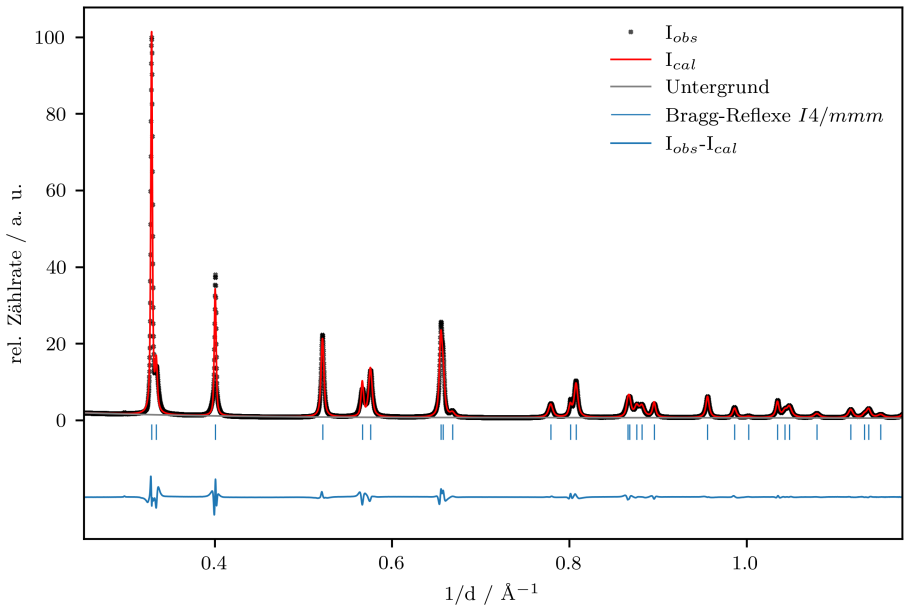


Abbildung 6.57: *Le Bail*-Fit von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735\,Å$.

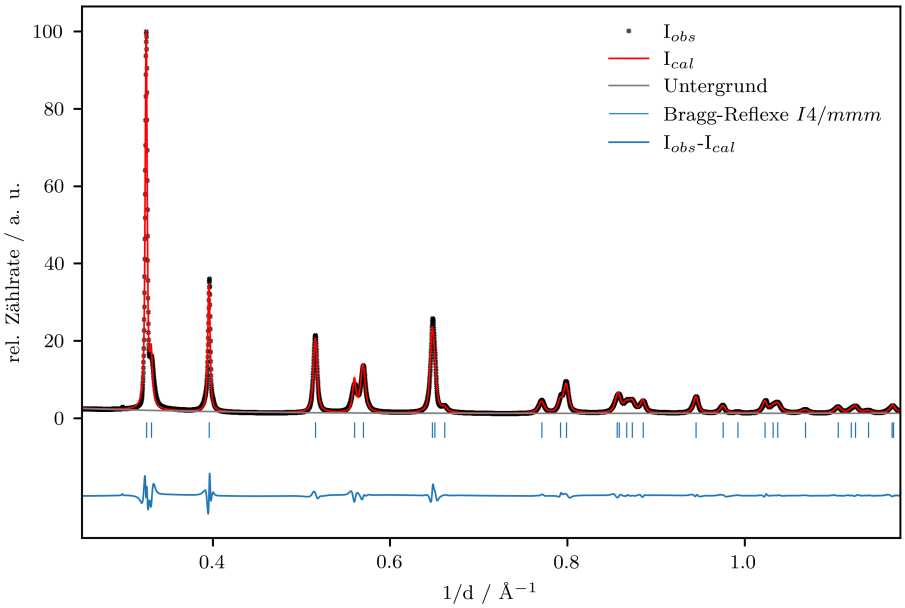


Abbildung 6.58: *Le Bail*-Fit von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

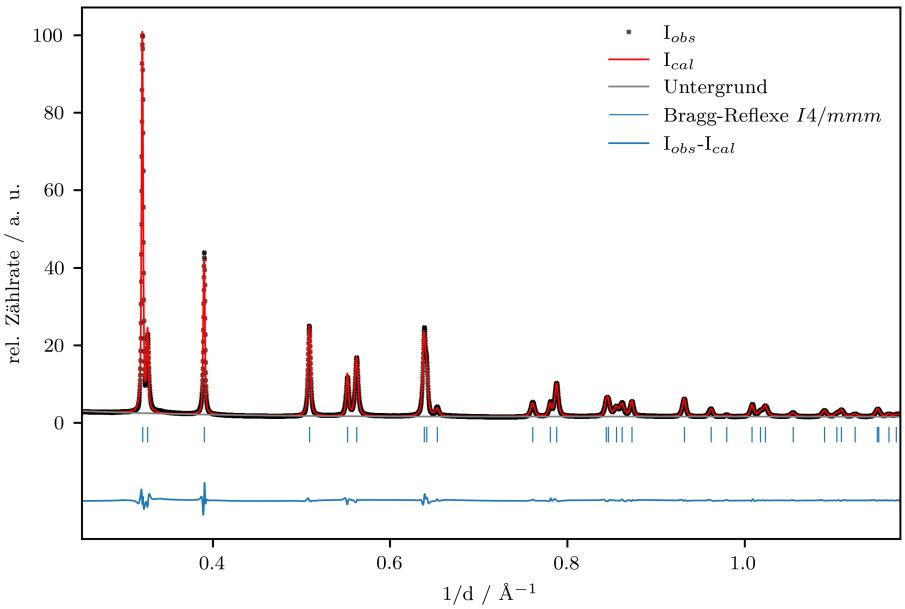


Abbildung 6.59: *Le Bail*-Fit von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

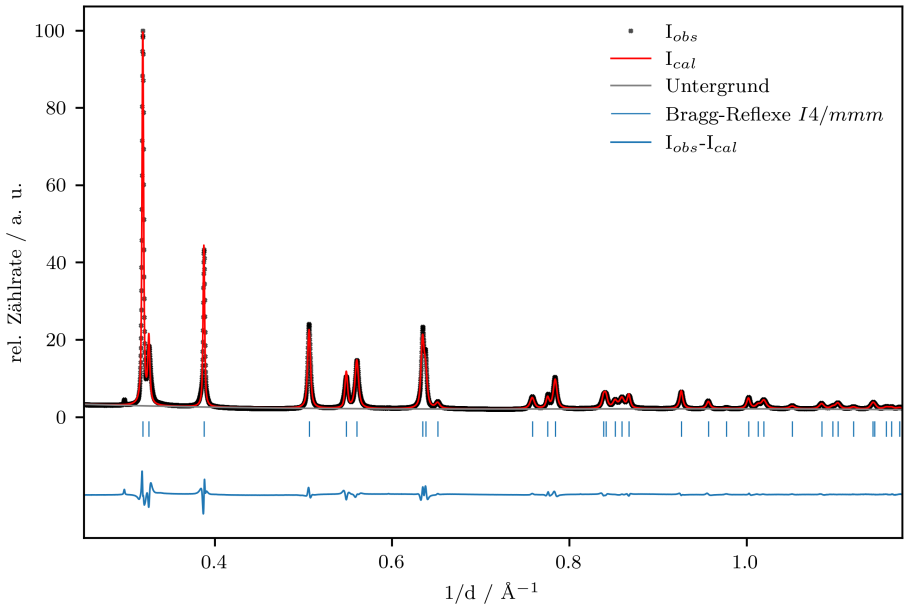


Abbildung 6.60: *Le Bail*-Fit von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

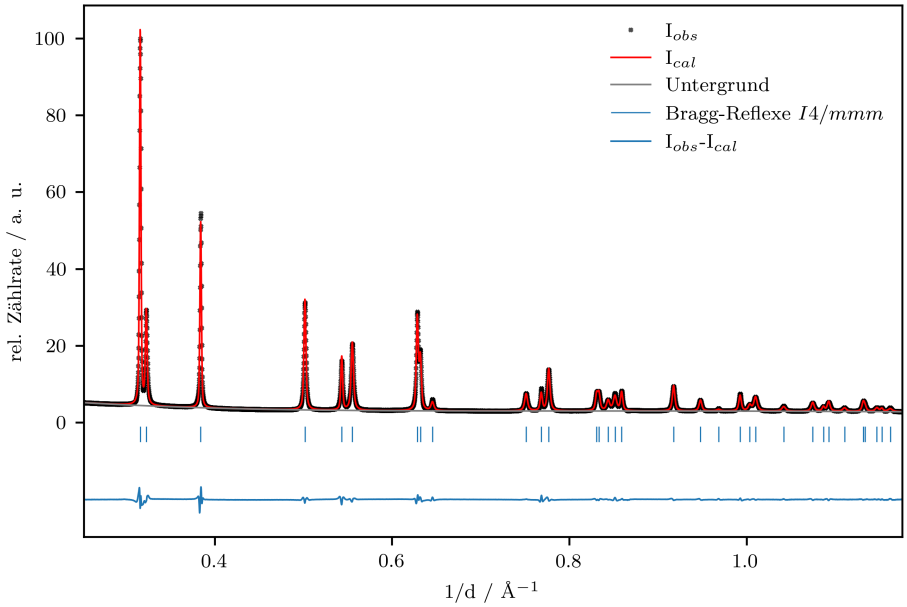


Abbildung 6.61: *Le Bail*-Fit von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

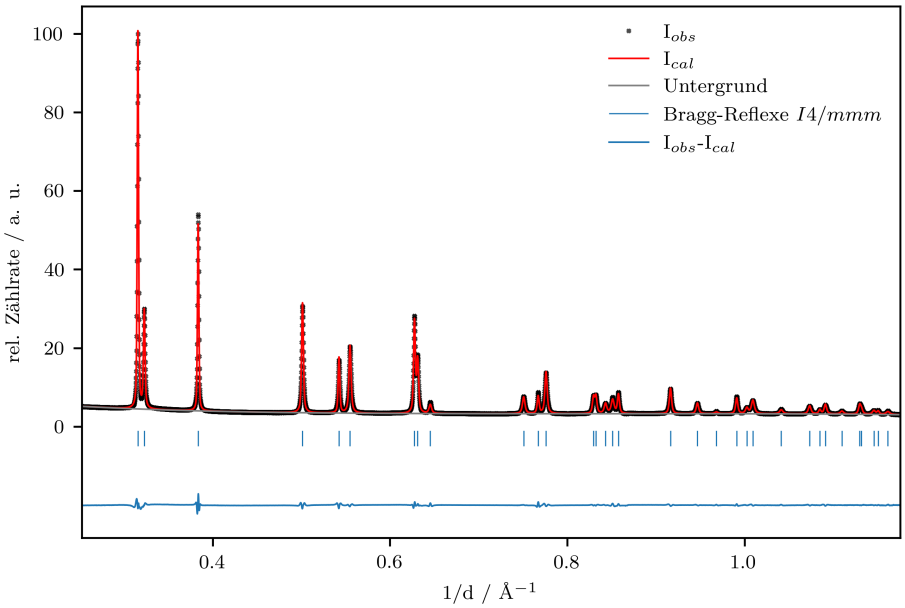


Abbildung 6.62: *Le Bail*-Fit von TbC_2; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

Tabelle 6.11: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Tb_xU_{1-x}C_2$.

x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	TbC_2
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a / Å	3,53110(6)	3,57187(11)	3,62402(6)	3,64713(9)	3,68172(3)	3,68785(3)
c / Å	5,98771(16)	6,0470(3)	6,12496(12)	6,1402(2)	6,19640(8)	6,19854(6)
V / Å^3	74,659(3)	77,150(6)	80,442(3)	81,674(5)	83,9928(19)	84,3017(14)
λ / Å	0,20735					
Beamline	PETRA III (DESY)					
Untergrund	4	4	4	4	4	5
R_{exp}	0,64	0,59	0,64	0,57	0,64	0,60
R_{wp}	9,06	8,74	5,32	6,65	3,18	2,45
R_p	6,36	6,42	4,06	4,73	2,23	1,76
GOF	14,06	14,73	8,30	11,57	4,96	4,05

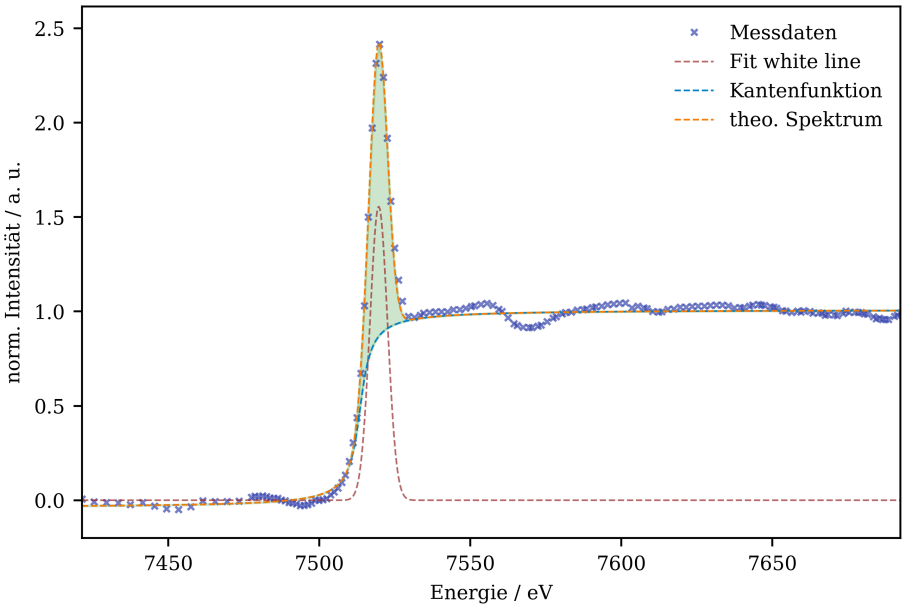


Abbildung 6.63: *Least-Squares*-Anpassung des Tb-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

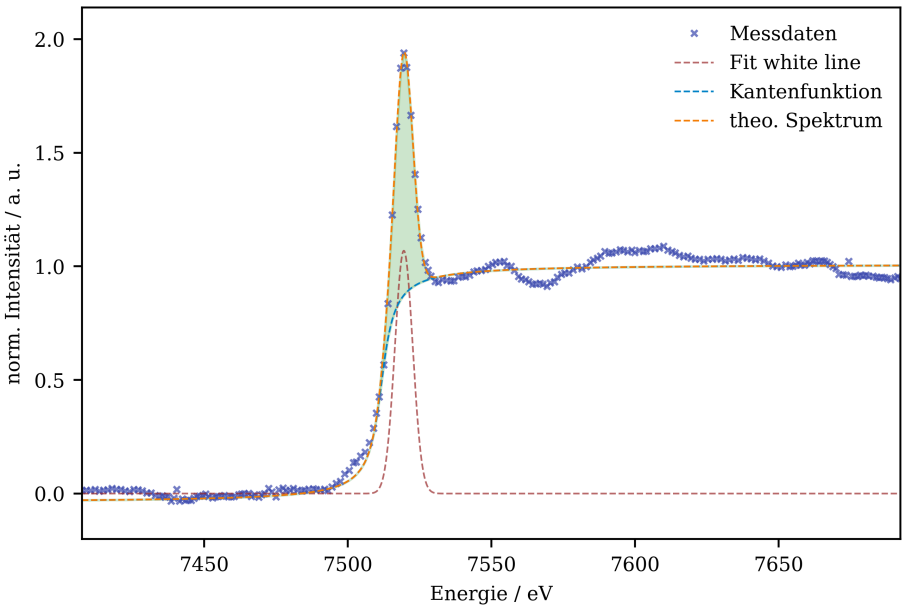


Abbildung 6.64: *Least-Squares*-Anpassung des Tb-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

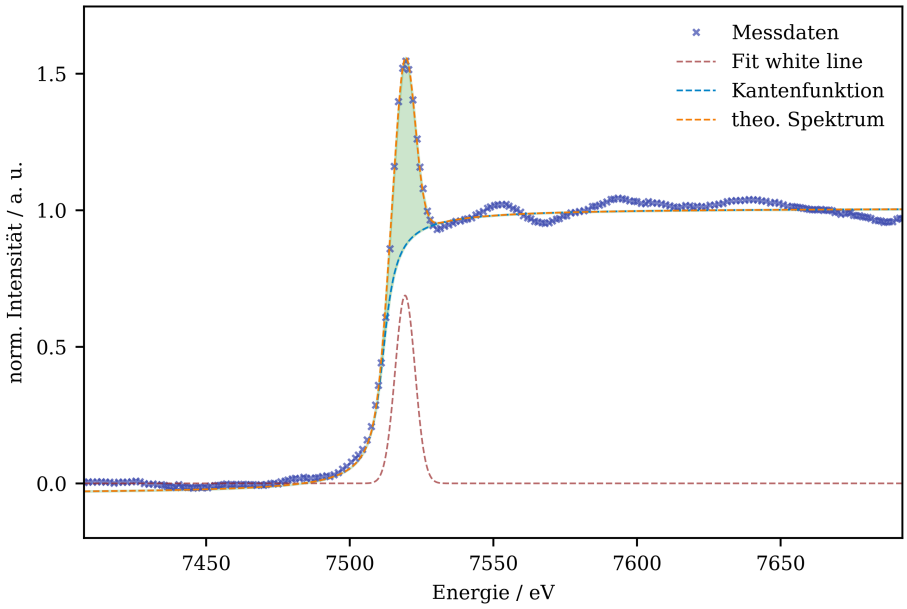


Abbildung 6.65: *Least-Squares*-Anpassung des Tb-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

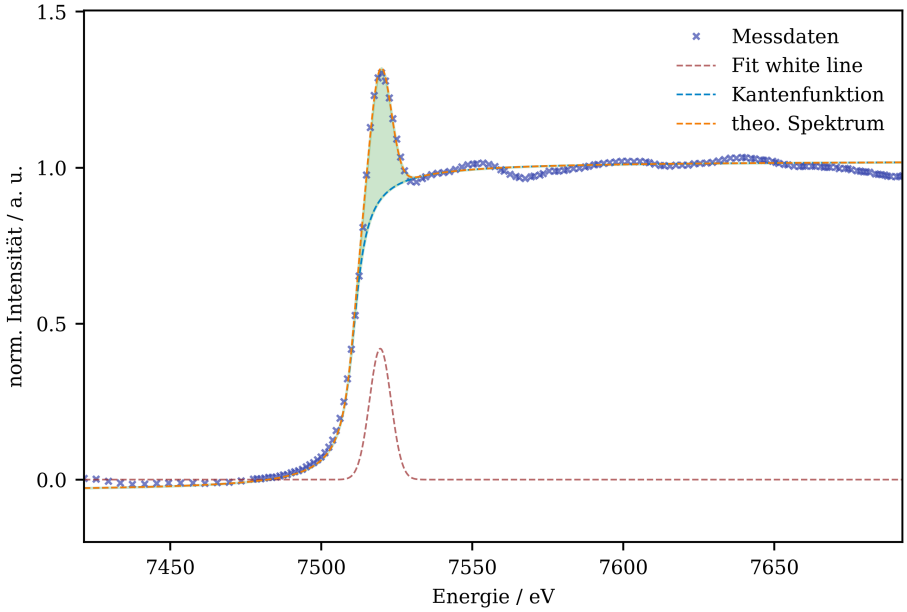


Abbildung 6.66: *Least-Squares*-Anpassung des Tb-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

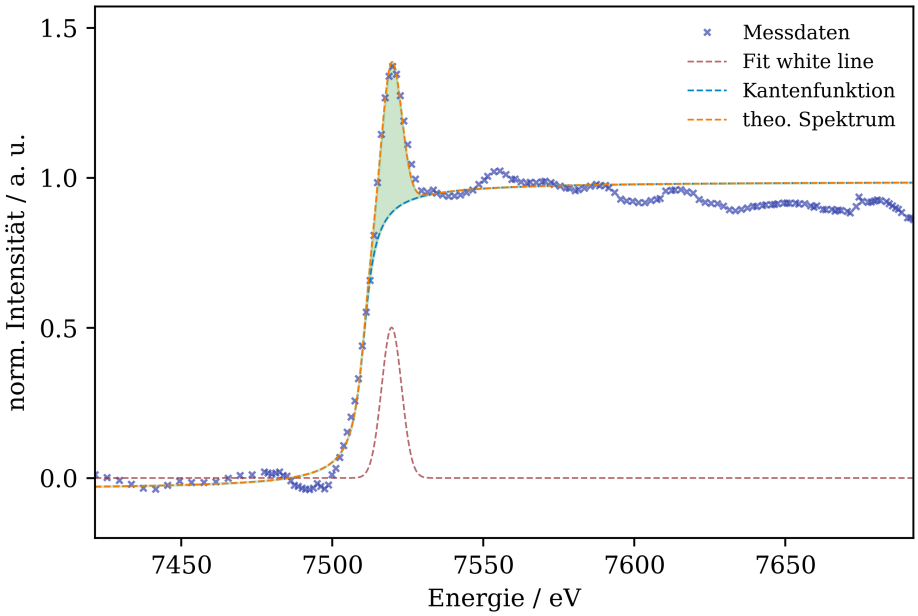


Abbildung 6.67: *Least-Squares*-Anpassung des Tb-L_{III}-XANES-Spektrums von TbC_2. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

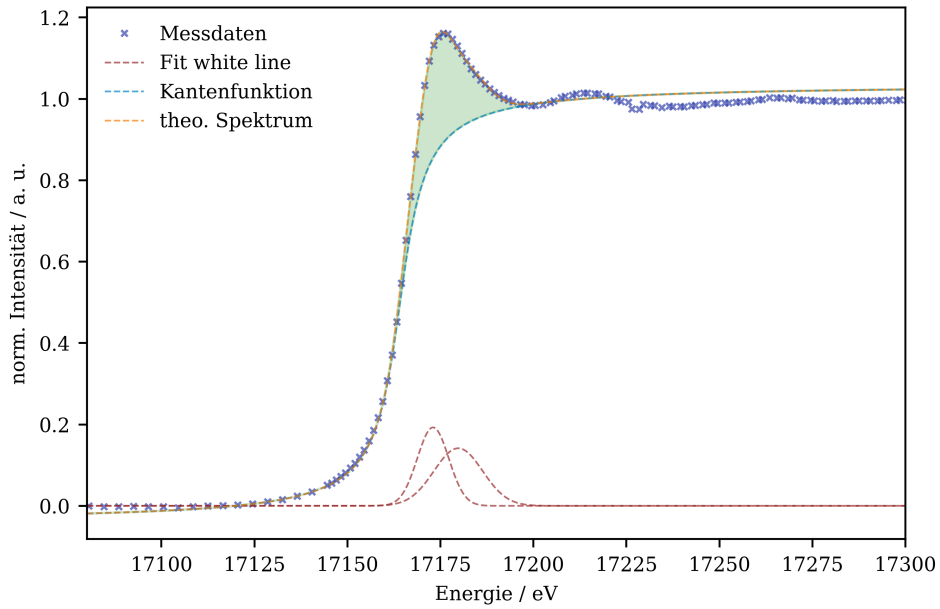


Abbildung 6.68: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

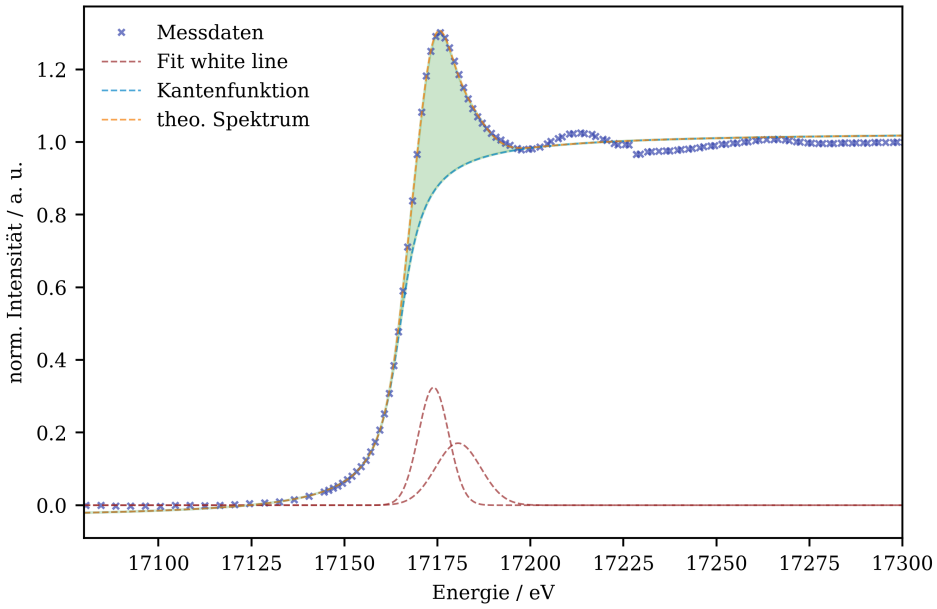


Abbildung 6.69: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

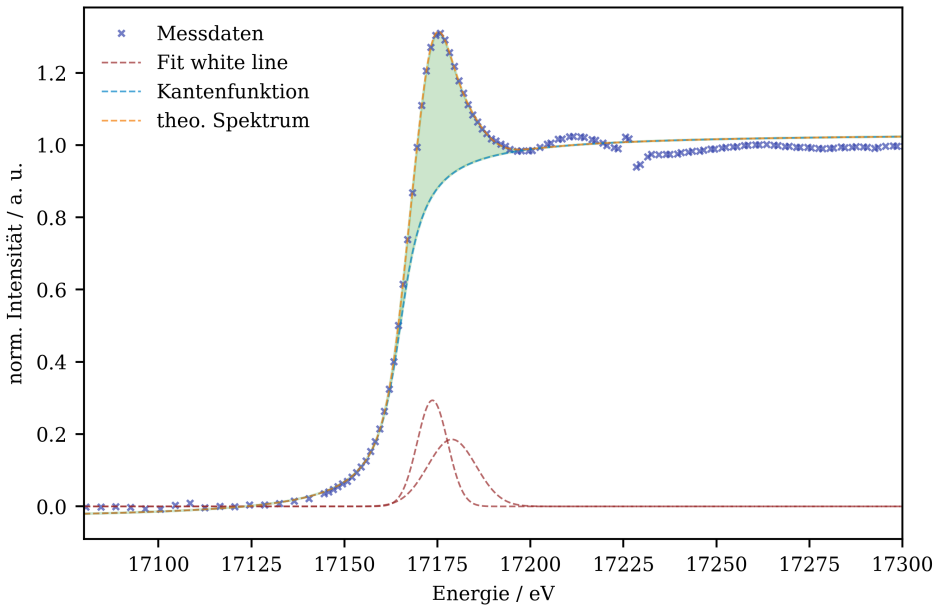


Abbildung 6.70: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

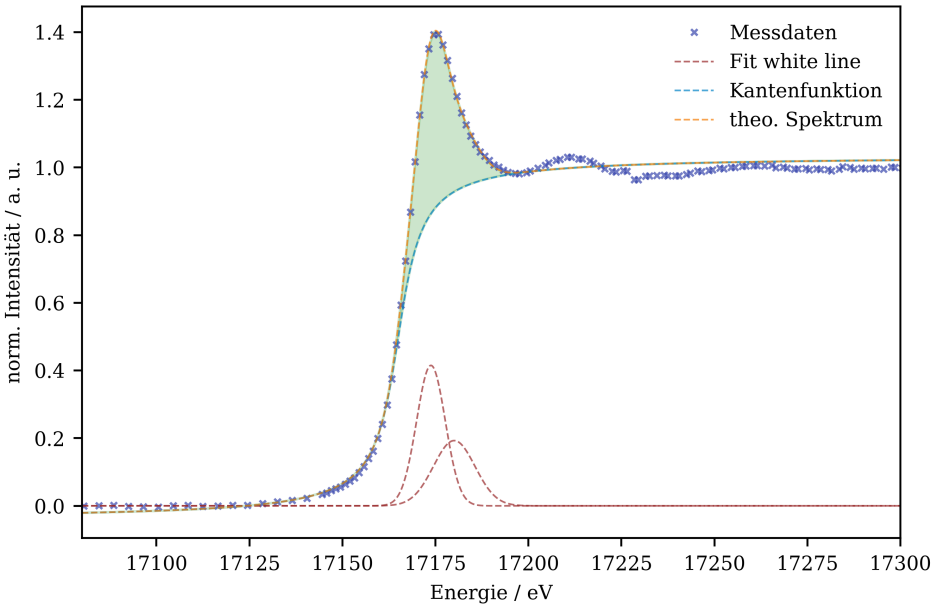


Abbildung 6.71: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

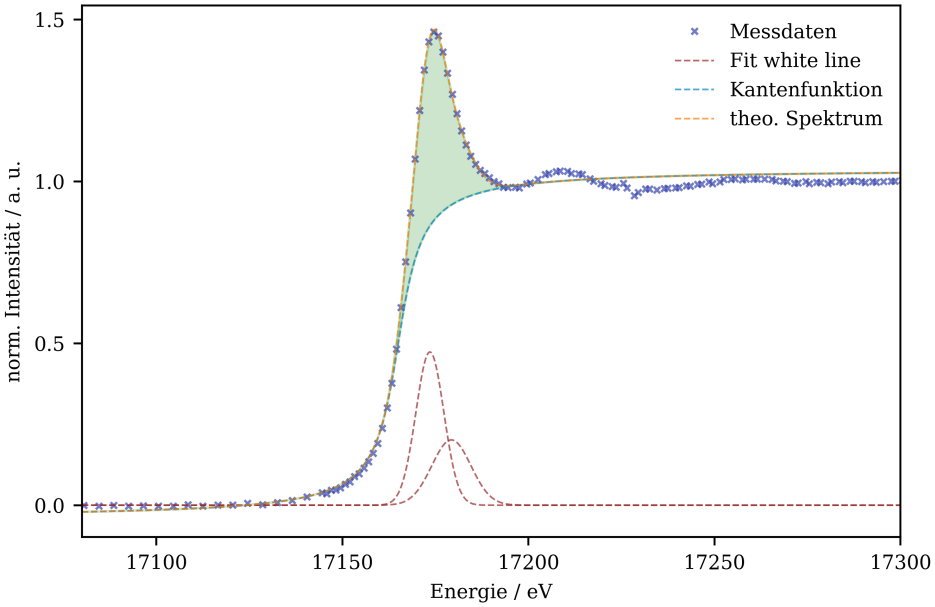


Abbildung 6.72: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tb_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.12: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die Tb-L_{III} Kante in $Tb_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,091(3)	atan	-	-	-
	gauß	-	-	-
0,307(4)	atan	1,05(42)	7513,5(5)	2,8(10)
	gauß	1,555(386)	7519,684(69)	3,424(543)
0,521(1)	atan	1,05(1)	7511,719(279)	3,4(3)
	gauß	1,069(21)	7519,517(83)	3,649(107)
0,672(4)	atan	1,05(1)	7511,701(202)	3,4(2)
	gauß	0,688(13)	7519,265(90)	4,058(115)
0,916(5)	atan	1,063(11)	7510,87(13)	3,4(1)
	gauß	0,42(1)	7519,541(104)	4,191(175)
1	atan	1,03(18)	7510,5(7)	3,058(337)
	gauß	0,502(153)	7519,647(224)	3,887(954)

Tabelle 6.13: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die U-L_{III} Kante in $Tb_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,091(3)	atan	1,076(3)	17164,133(123)	5,2(1)
	gauß1	0,193(91)	17173,019(323)	4,975(580)
	gauß2	0,141(49)	17179,806(3516)	7,688(1735)
0,307(4)	atan	1,070(2)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,324(78)	17173,977(194)	4,782(280)
	gauß2	0,171(42)	17180,566(2321)	7,17(113)
0,521(1)	atan	1,076(2)	17165,0(3)	4,892(90)
	gauß1	0,294(111)	17173,664(80)	4,811(401)
	gauß2	0,185(69)	17178,903(3186)	7,645(1347)
0,672(4)	atan	1,074(3)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,415(137)	17173,805(308)	4,535(355)
	gauß2	0,193(76)	17180,051(3314)	6,575(1563)
0,916(5)	atan	1,079(4)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,473(202)	17173,518(401)	4,429(404)
	gauß2	0,202(119)	17179,296(4308)	6,183(1885)

6.6 $Dy_xU_{1-x}C_2$

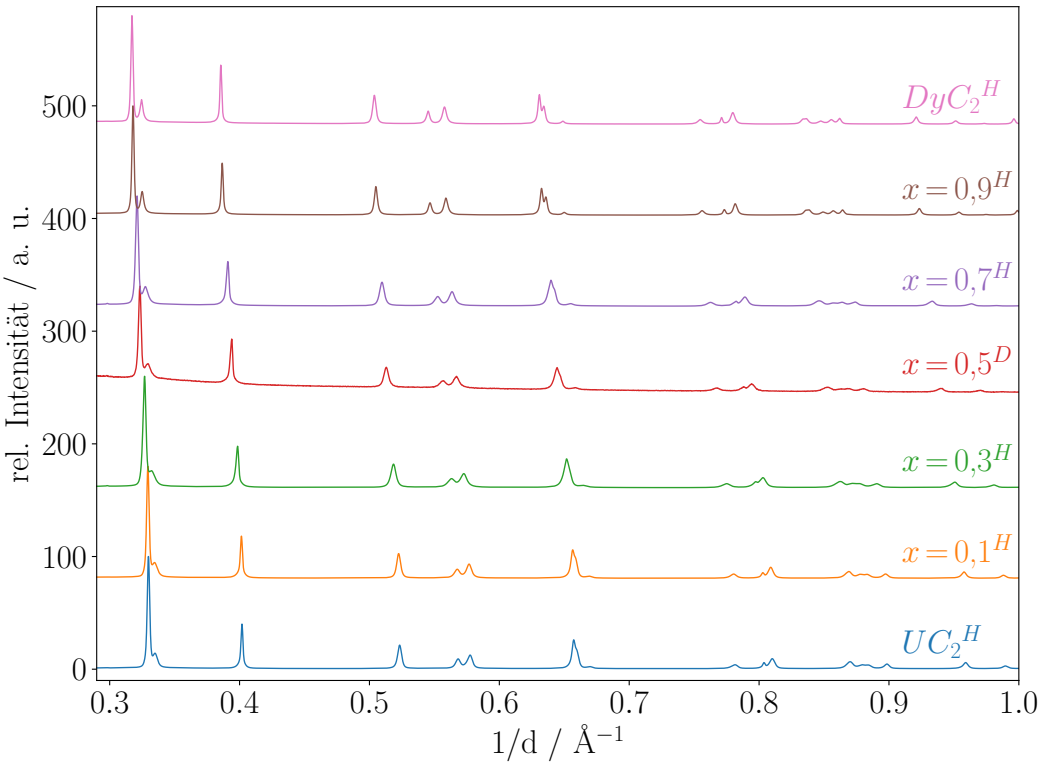


Abbildung 6.73: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Dy_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959$ Å (D) und $\lambda = 0{,}20735$ Å (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

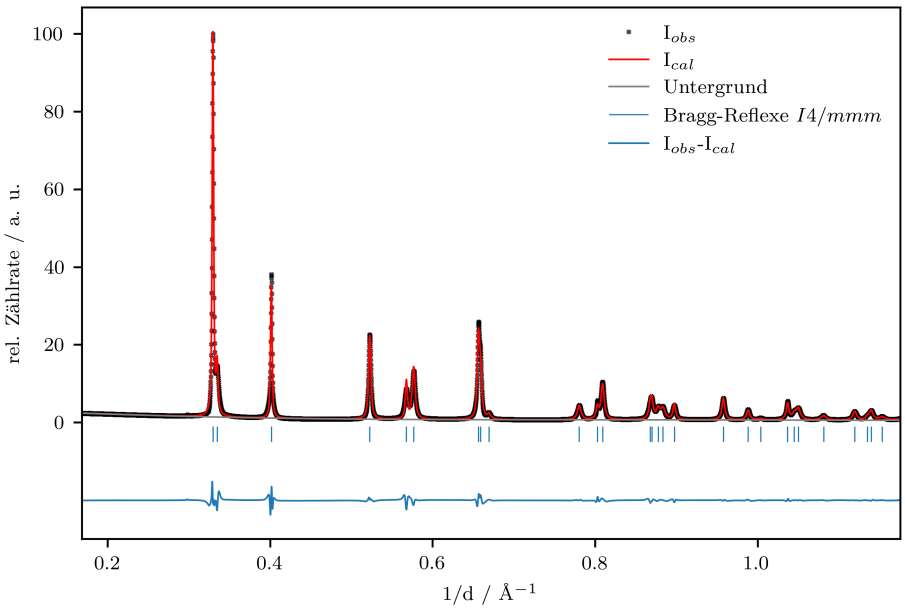


Abbildung 6.74: *Le Bail*-Fit von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

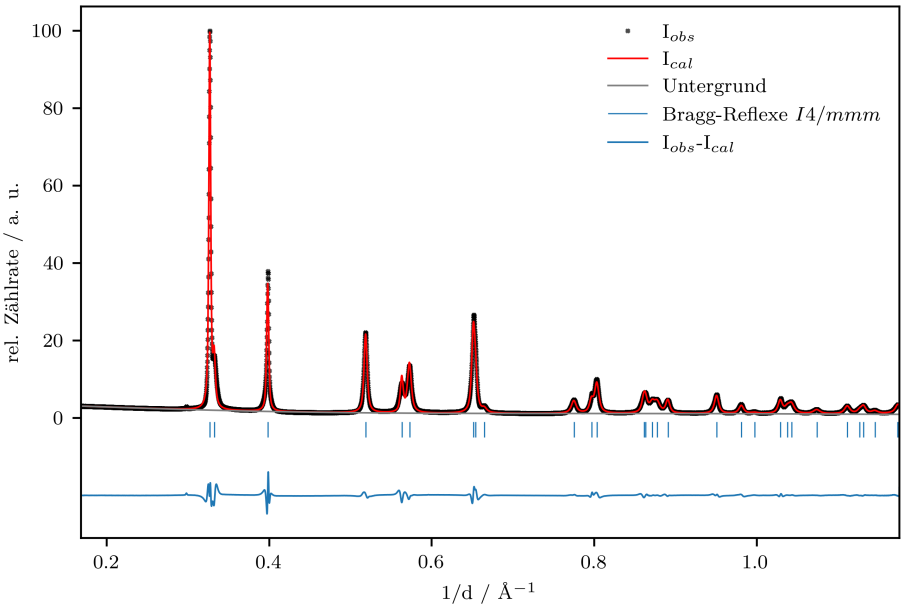


Abbildung 6.75: *Le Bail*-Fit von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

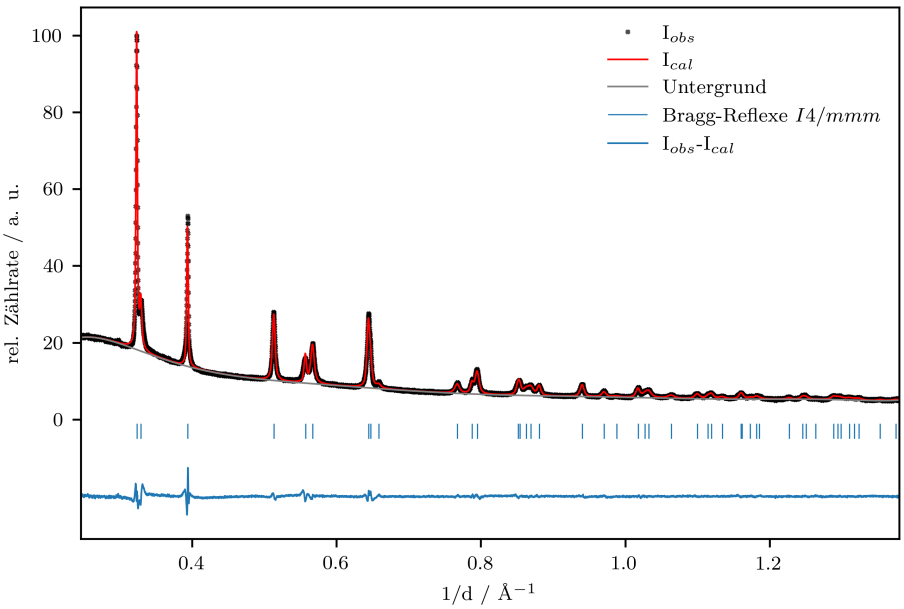


Abbildung 6.76: *Le Bail*-Fit von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

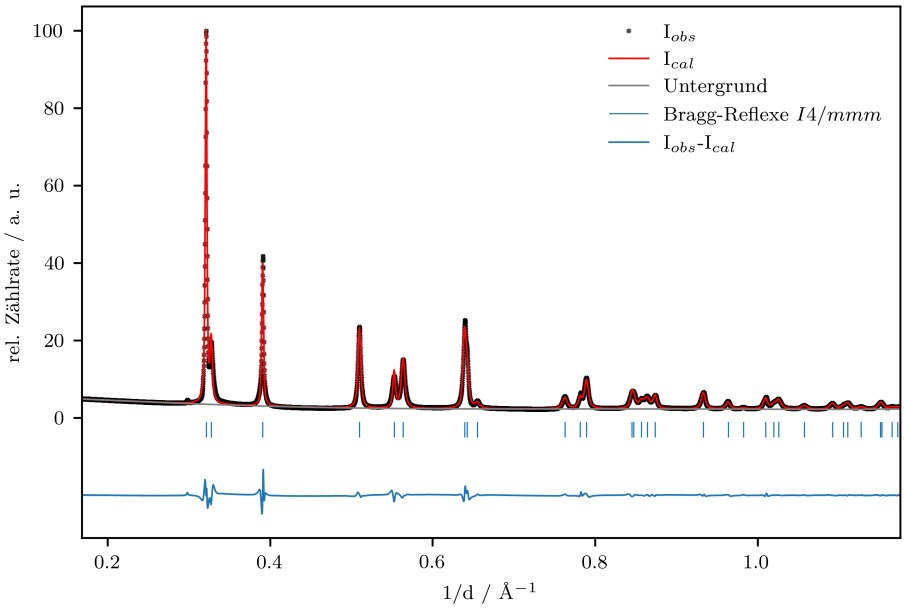


Abbildung 6.77: *Le Bail*-Fit von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

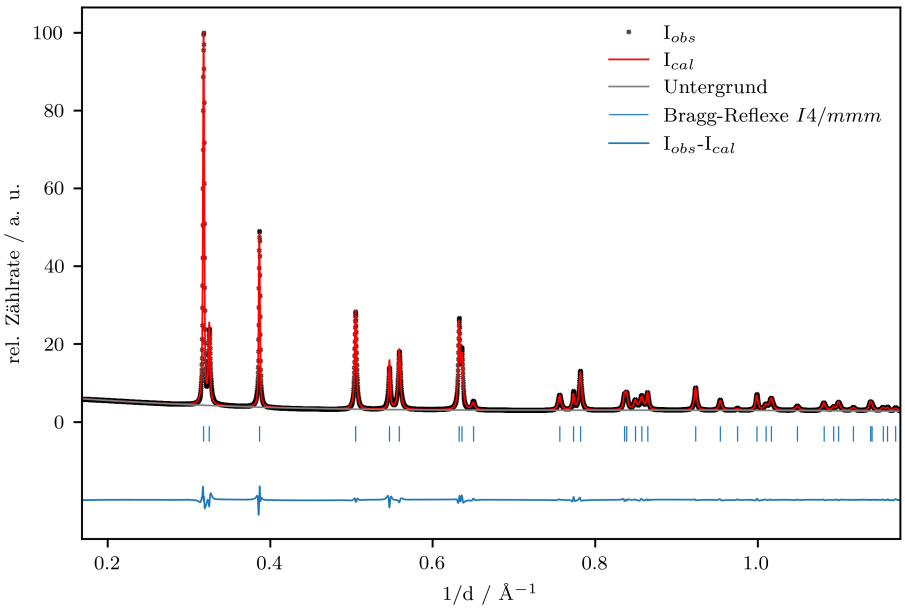


Abbildung 6.78: *Le Bail*-Fit von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

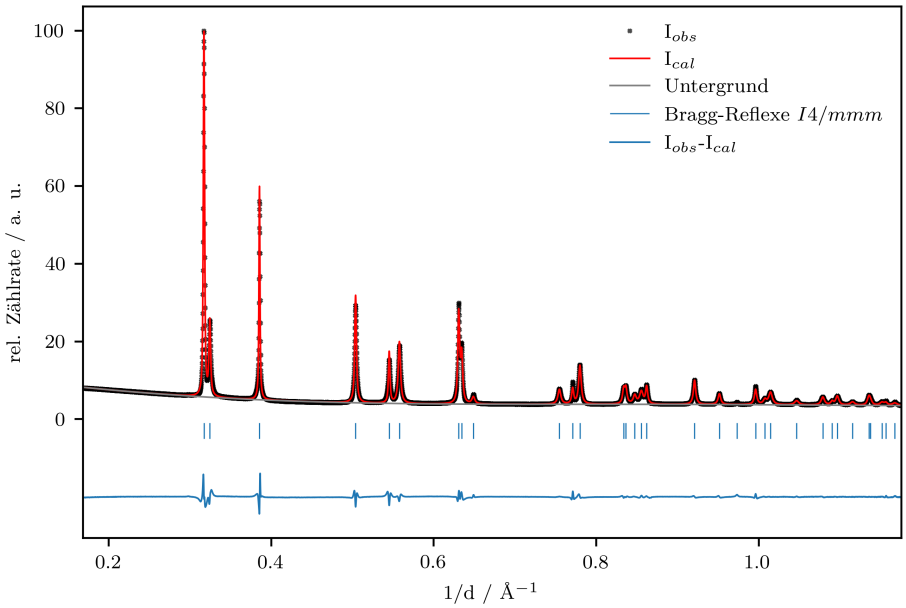


Abbildung 6.79: *Le Bail*-Fit von DyC_2; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

Tabelle 6.14: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Dy_xU_{1-x}C_2$.

x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	DyC_2
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a / Å	3,52426(5)	3,55001(5)	3,59061(9)	3,61932(10)	3,65875(7)	3,66855(5)
c / Å	5,97777(12)	6,01574(13)	6,0745(2)	6,1073(2)	6,15521(17)	6,16602(12)
V / Å^3	74,247(3)	75,814(3)	78,315(5)	80,003(5)	82,397(4)	82,984(3)
λ / Å	0,20735		0,4959	0,20735		
Beamline	PETRA III (DESY)		BL09 (DELTA)	PETRA III (DESY)		
Untergrund	5	5	9	5	5	5
R_{exp}	0,63	0,60	42,00	0,61	0,61	0,63
R_{wp}	8,12	8,03	2,83	5,97	3,35	3,76
R_p	5,48	5,60	1,99	4,19	2,17	2,43
GOF	12,86	13,3	0,07	9,73	5,53	5,93

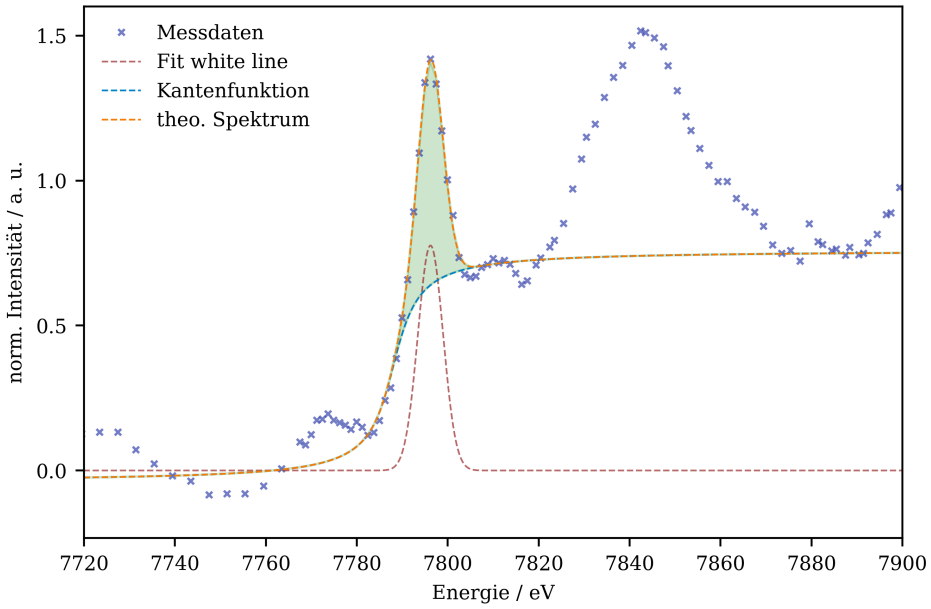


Abbildung 6.80: *Least-Squares*-Anpassung des Dy-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

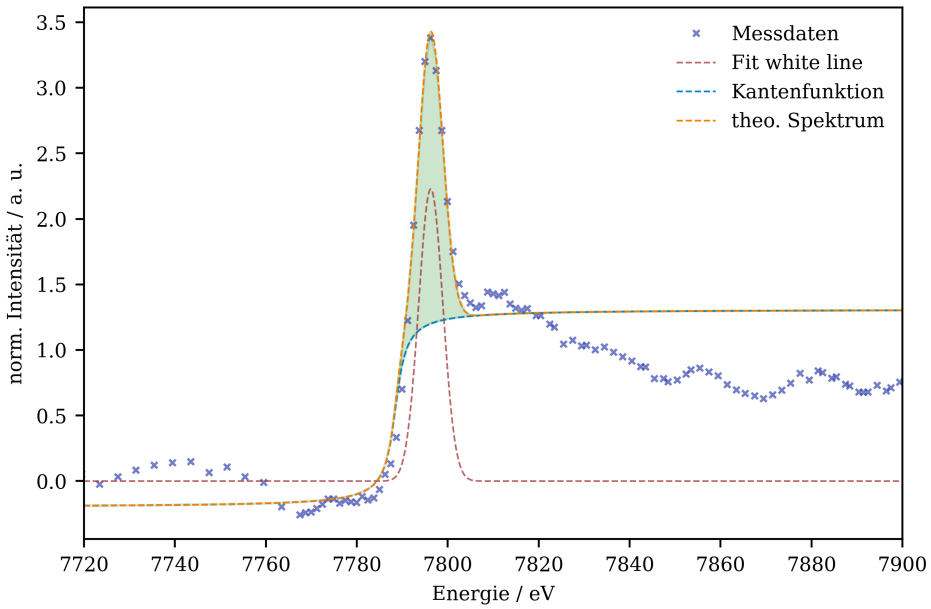


Abbildung 6.81: *Least-Squares*-Anpassung des Dy-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

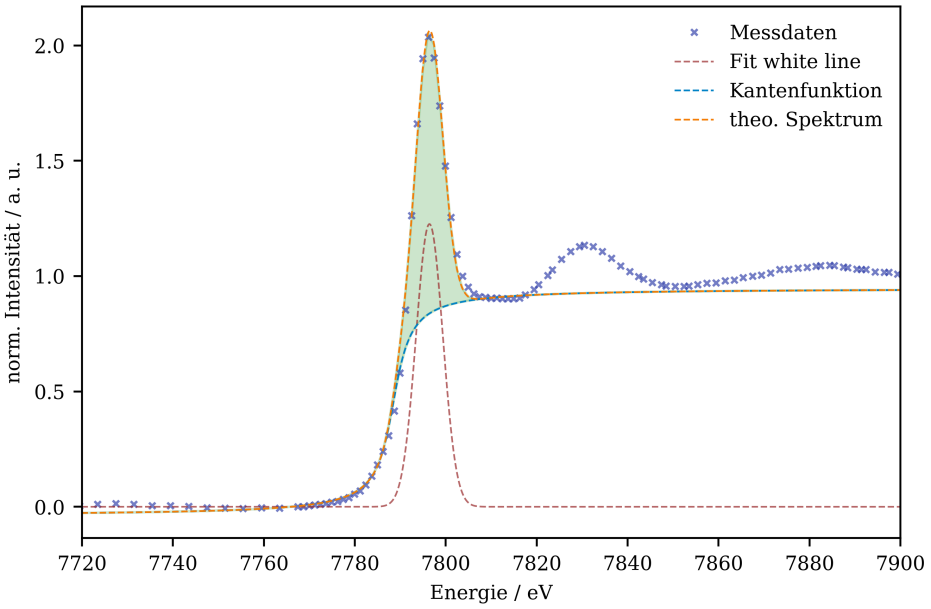


Abbildung 6.82: *Least-Squares*-Anpassung des Dy-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

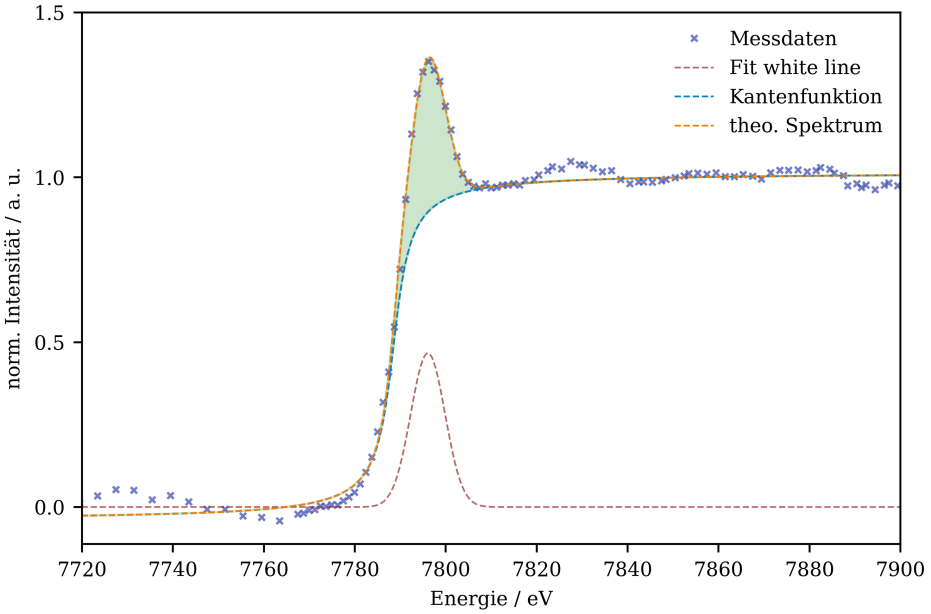


Abbildung 6.83: *Least-Squares*-Anpassung des Dy-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

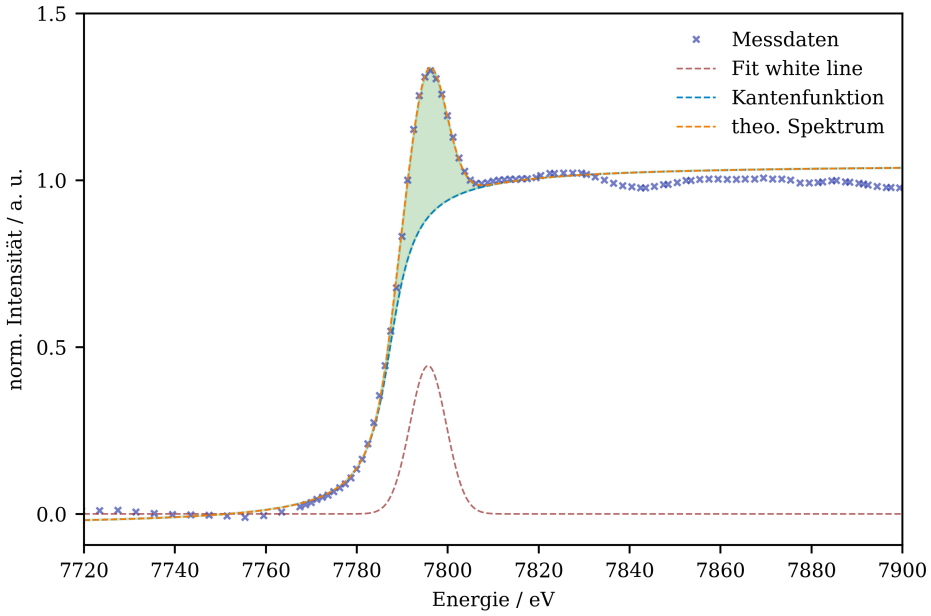


Abbildung 6.84: *Least-Squares*-Anpassung des Dy-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

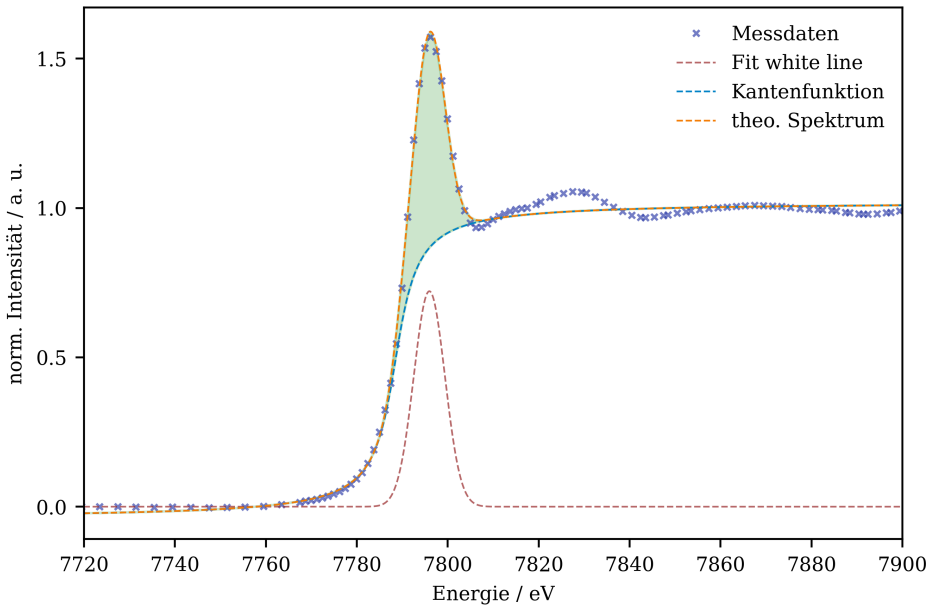


Abbildung 6.85: *Least-Squares*-Anpassung des Dy-L_{III}-XANES-Spektrums von DyC_2. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

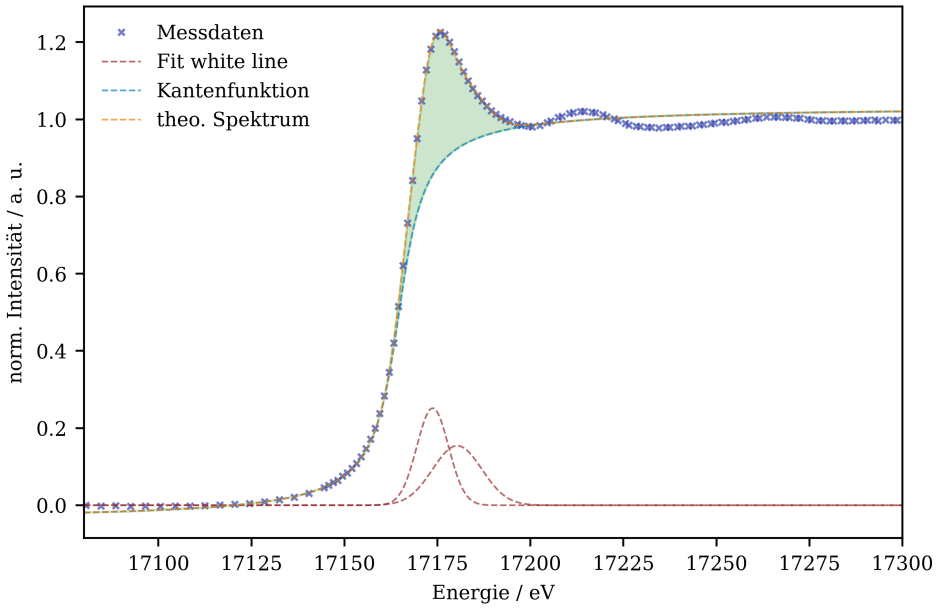


Abbildung 6.86: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

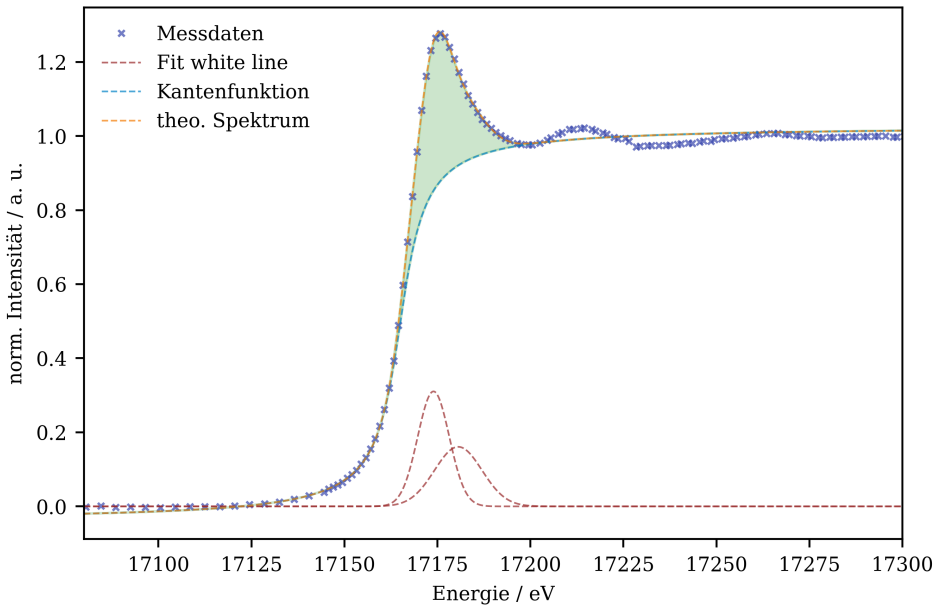


Abbildung 6.87: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

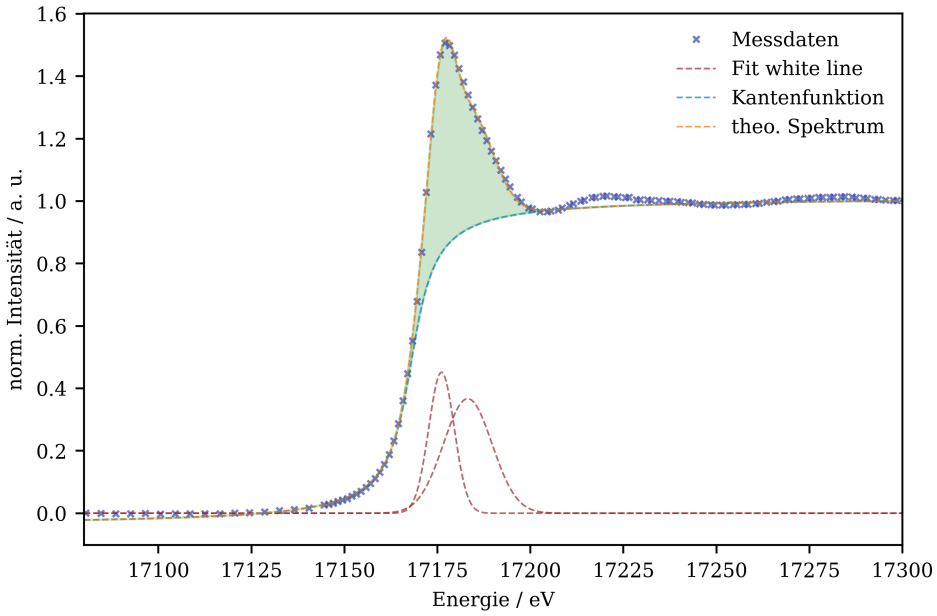


Abbildung 6.88: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

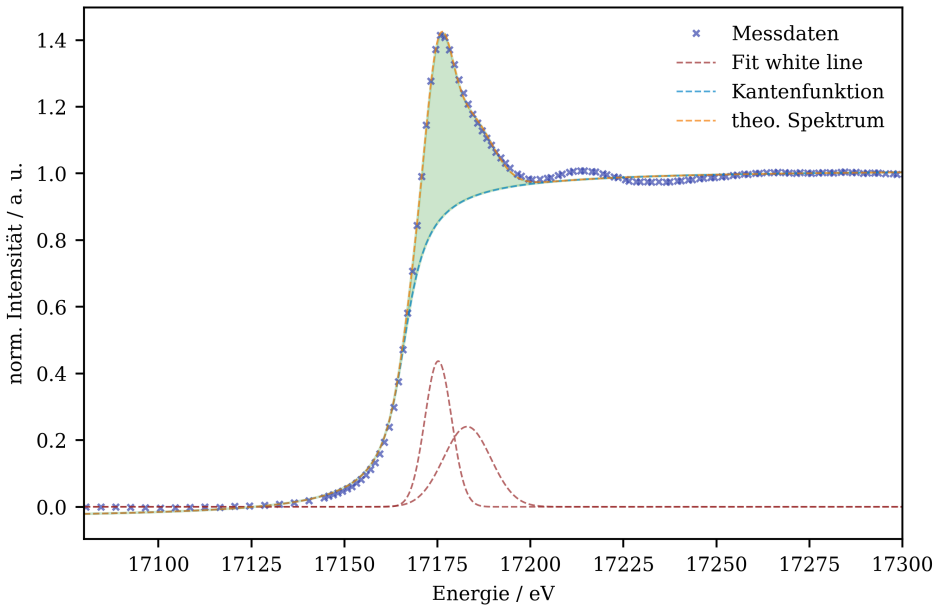


Abbildung 6.89: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

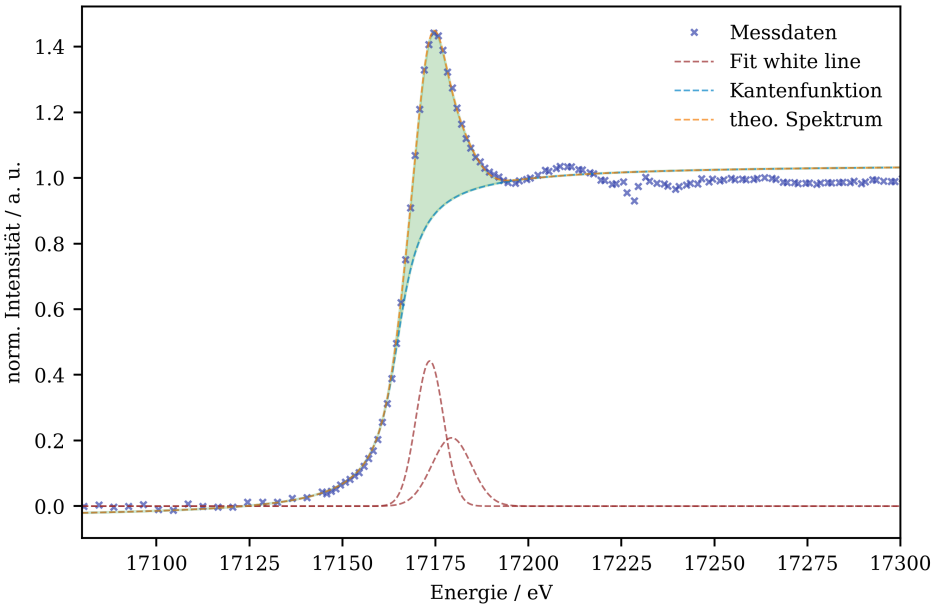


Abbildung 6.90: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Dy_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.15: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für Der Dy-L_{III} Kante in $Dy_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,061(4)	atan	0,80(3)	7788,018(872)	4,2(9)
	gauß	0,776(49)	7796,211(205)	3,26(28)
0,213(18)	atan	1,51(4)	7788,5(4)	1,8(4)
	gauß	2,227(82)	7796,266(113)	3,133(153)
0,488(15)	atan	0,988(13)	7788,5(3)	2,883(335)
	gauß	1,226(27)	7796,415(79)	3,463(109)
0,590(7)	atan	1,055(7)	7788,5(2)	2,829(186)
	gauß	0,466(14)	7796,075(164)	4,45(22)
0,919(7)	atan	1,09(0)	7787,389(149)	4,143(135)
	gauß	0,444(7)	7795,683(93)	4,699(124)
1	atan	1,06(1)	7788,5(2)	3,646(189)
	gauß	0,721(12)	7795,955(77)	4,031(104)

Tabelle 6.16: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für Der U-L_{III} Kante in $Dy_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,061(4)	atan	1,074(2)	17164,648(103)	5,2(1)
	gauß1	0,251(72)	17173,73(16)	5,02(34)
	gauß2	0,15(4)	17180,332(2568)	7,78(124)
0,213(18)	atan	1,067(2)	17165,0(1)	5,068(51)
	gauß1	0,31(7)	17173,955(158)	4,994(255)
	gauß2	0,161(38)	17180,607(2235)	7,513(1069)
0,488(15)	atan	1,053(6)	17168,0(2)	4,8(1)
	gauß1	0,45(7)	17176,11(9)	4,031(232)
	gauß2	0,367(31)	17183,154(1131)	7,69(78)
0,590(7)	atan	1,055(7)	17166,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,437(73)	17175,228(157)	4,23(27)
	gauß2	0,24(3)	17182,991(1729)	7,499(1223)
0,919(7)	atan	1,084(4)	17164,8(1)	4,8(1)
	gauß1	0,442(171)	17173,48(36)	4,389(381)
	gauß2	0,208(98)	17179,359(3607)	6,23(163)

6.7 $Ho_xU_{1-x}C_2$

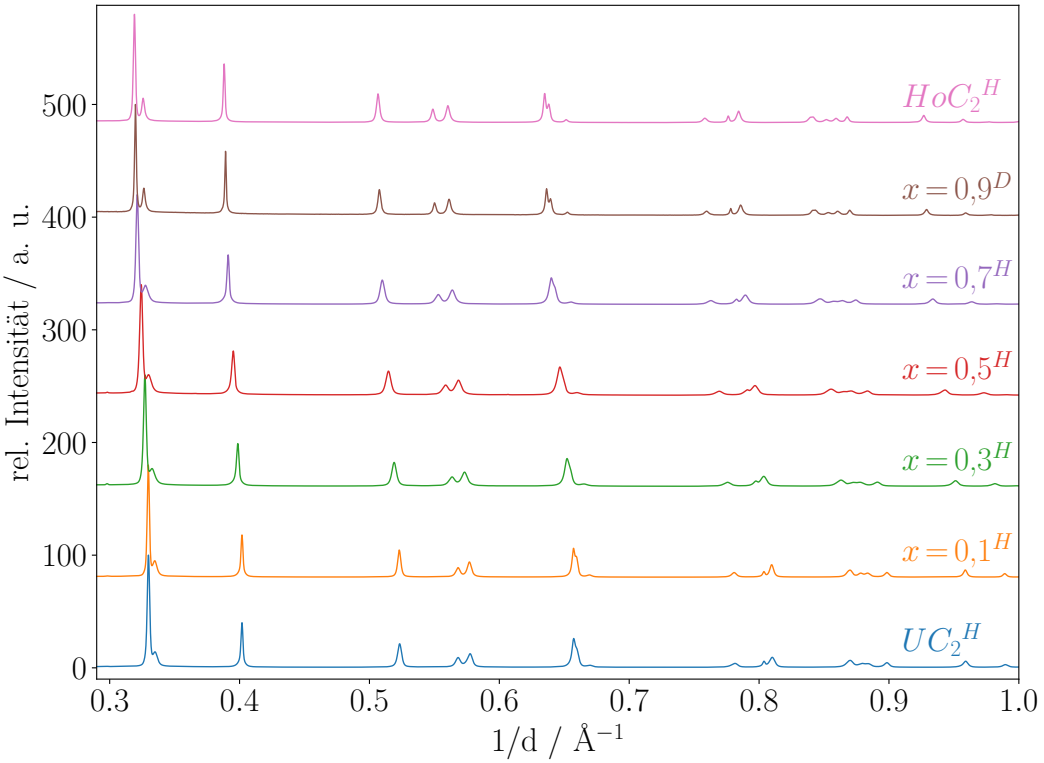


Abbildung 6.91: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Ho_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959\,$Å (D) und $\lambda = 0{,}20735\,$Å (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

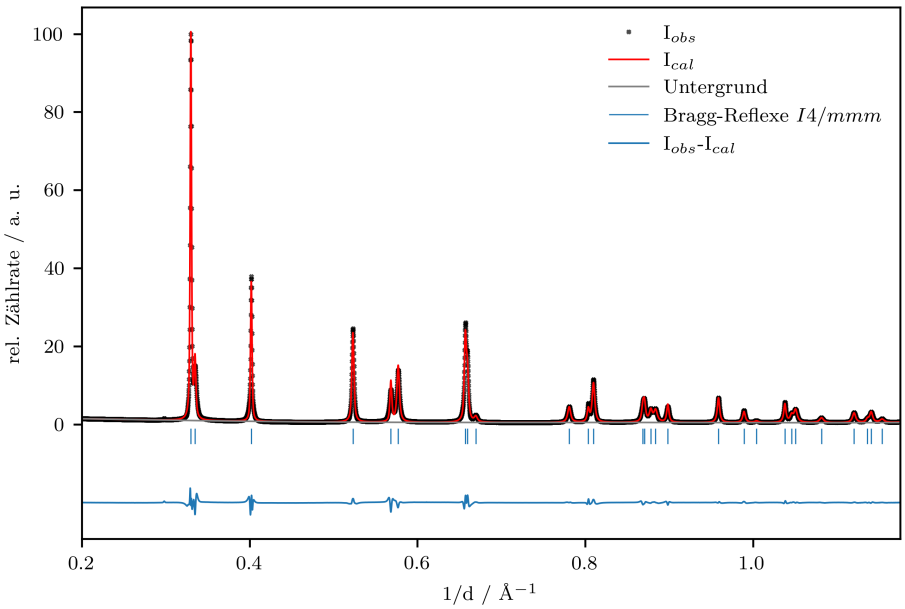


Abbildung 6.92: *Le Bail*-Fit von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735\,$Å.

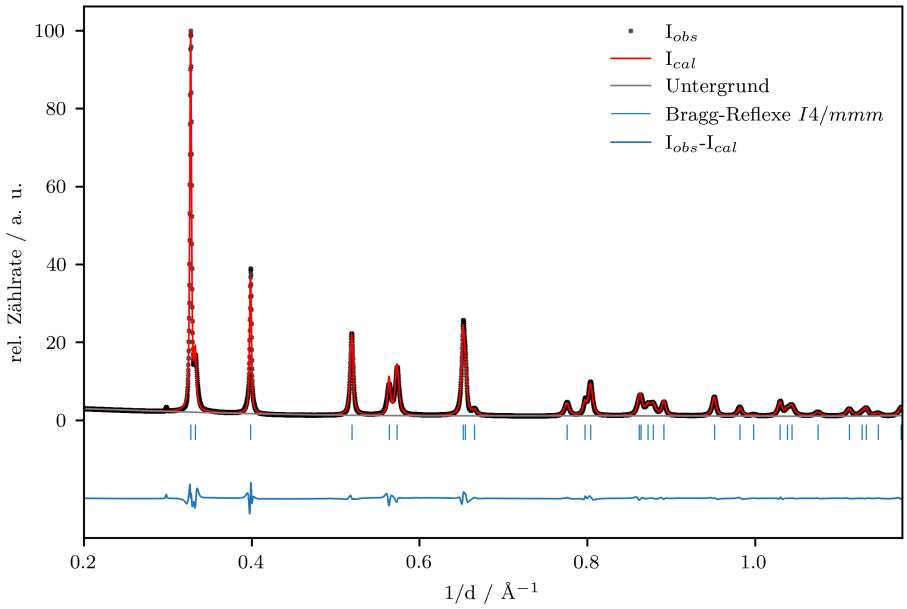


Abbildung 6.93: *Le Bail*-Fit von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

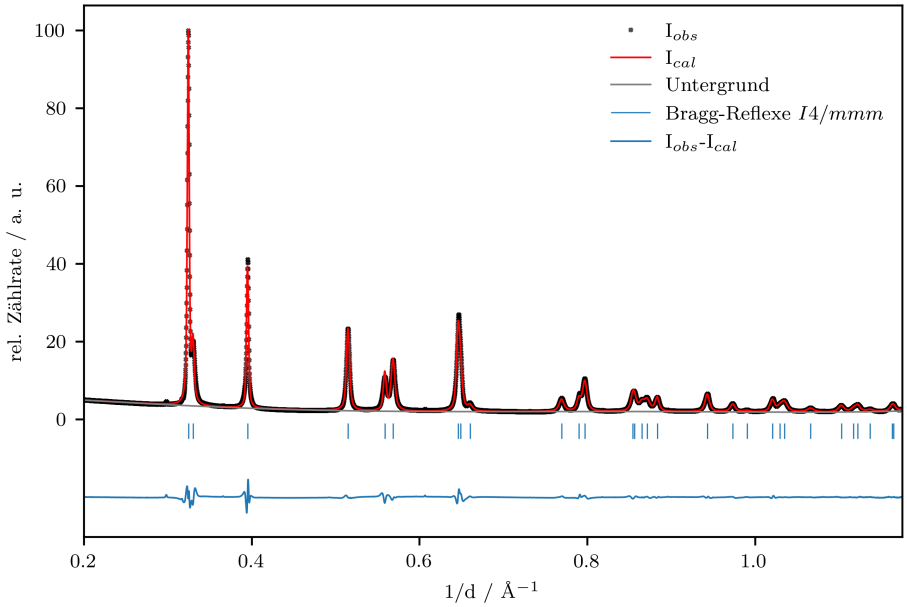


Abbildung 6.94: *Le Bail*-Fit von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

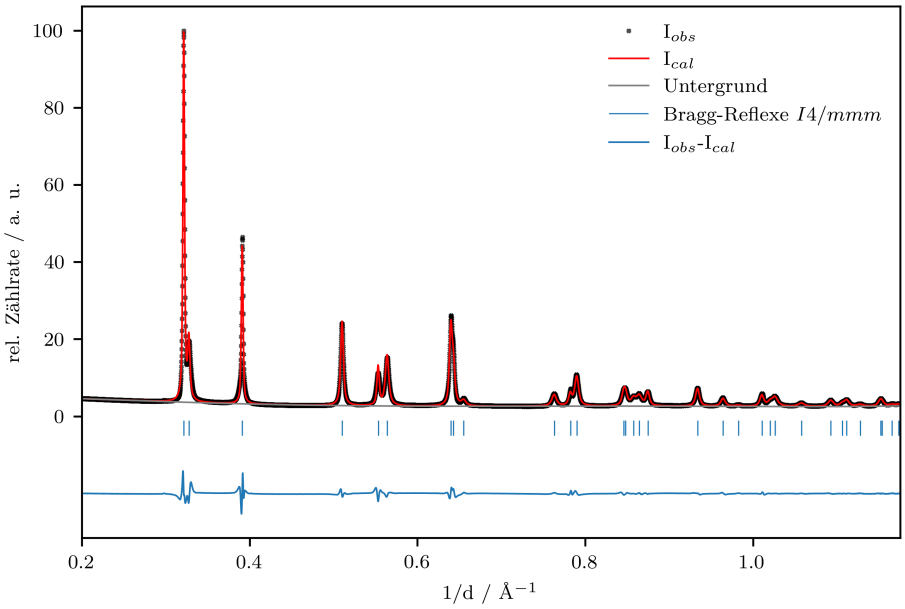


Abbildung 6.95: *Le Bail*-Fit von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

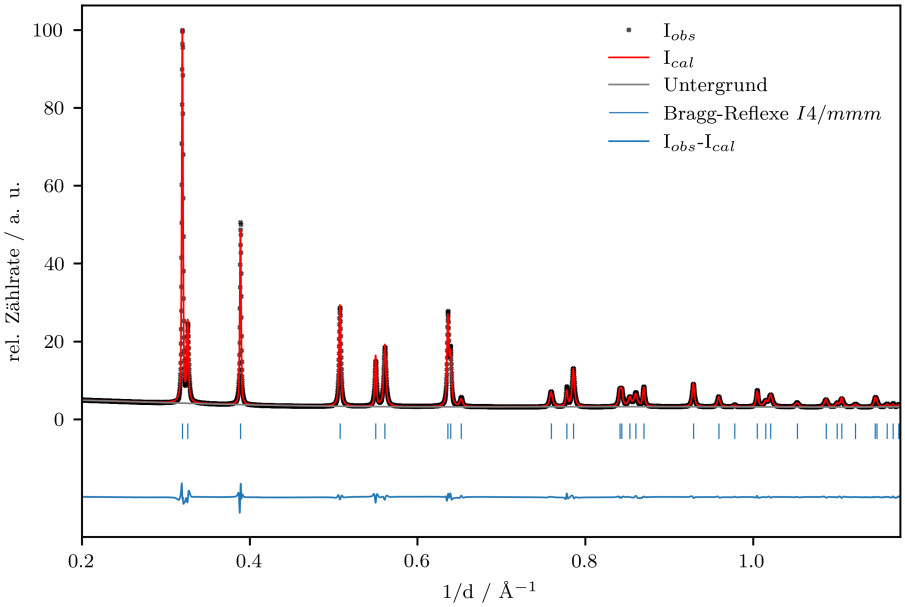


Abbildung 6.96: *Le Bail*-Fit von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

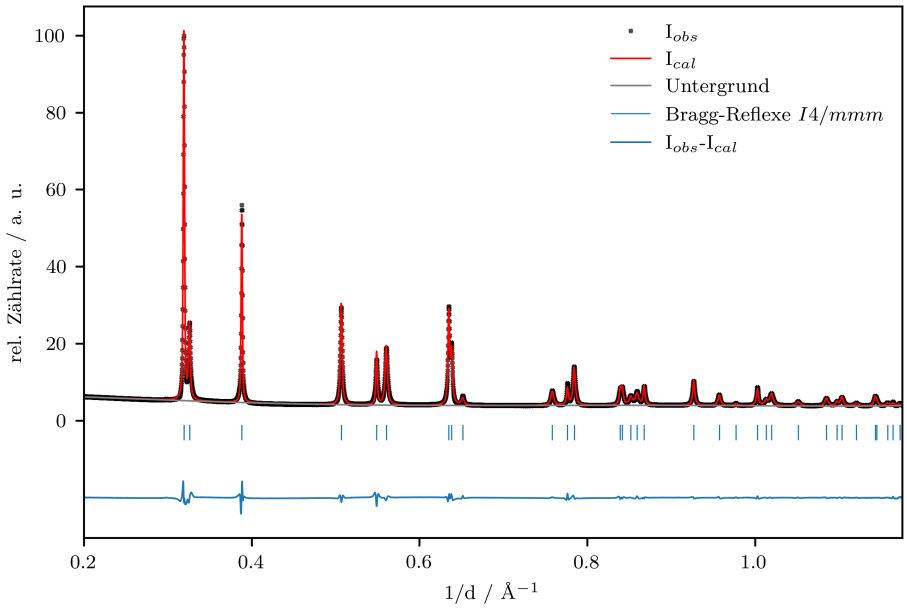


Abbildung 6.97: *Le Bail*-Fit von HoC_2; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

Tabelle 6.17: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Ho_xU_{1-x}C_2$.

x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	HoC_2
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a / Å	3,52025(5)	3,54817(5)	3,57982(7)	3,61598(8)	3,63608(4)	3,64411(4)
c / Å	5,97541(11)	6,01040(17)	6,05869(17)	6,10664(19)	6,13339(9)	6,14054(10)
V / Å^3	74,048(2)	75,668(3)	77,643(4)	79,846(4)	81,090(2)	81,543(2)
λ / Å	0,20735				0,4959	0,20735
Beamline	PETRA III (DESY)				BL09 (DELTA)	PETRA II (DESY)
Untergrund	5	5	5	5	5	5
R_{exp}	0,59	0,62	0,66	0,58	48,68	0,55
R_{wp}	8,29	6,63	4,99	5,28	4,83	3,19
R_p	5,68	4,55	3,57	3,47	3,61	2,19
GOF	14,01	10,73	7,61	9,07	0,10	5,77

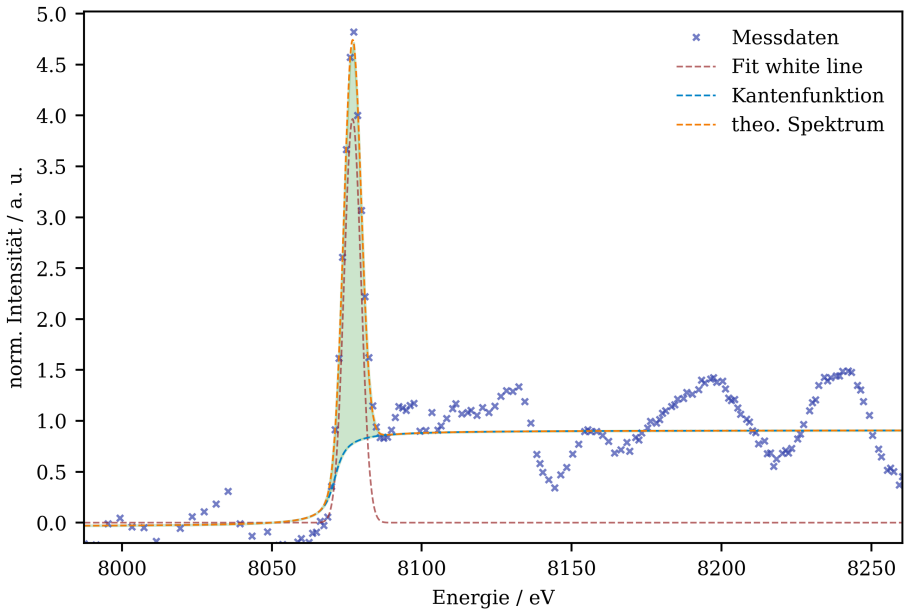


Abbildung 6.98: *Least-Squares*-Anpassung des Ho-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

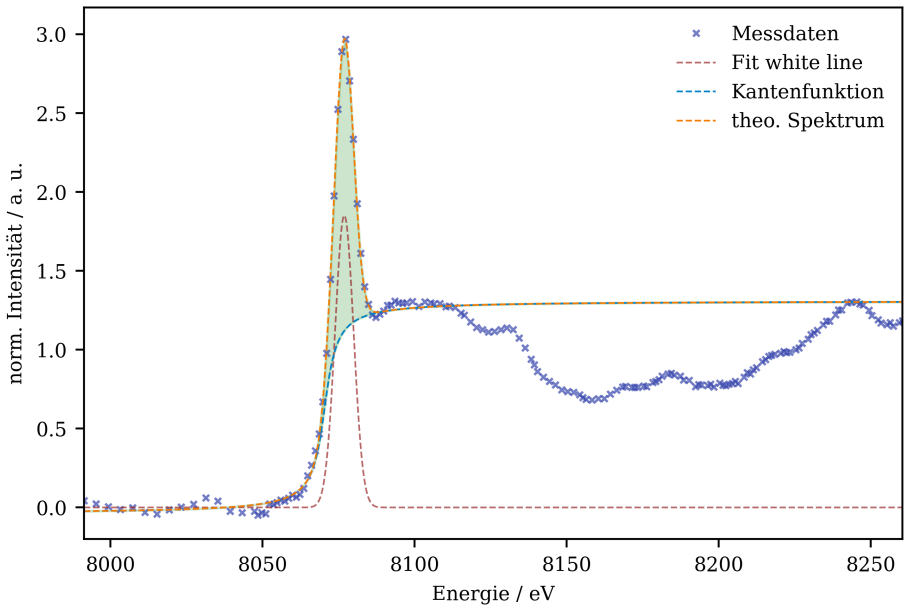


Abbildung 6.99: *Least-Squares*-Anpassung des Ho-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

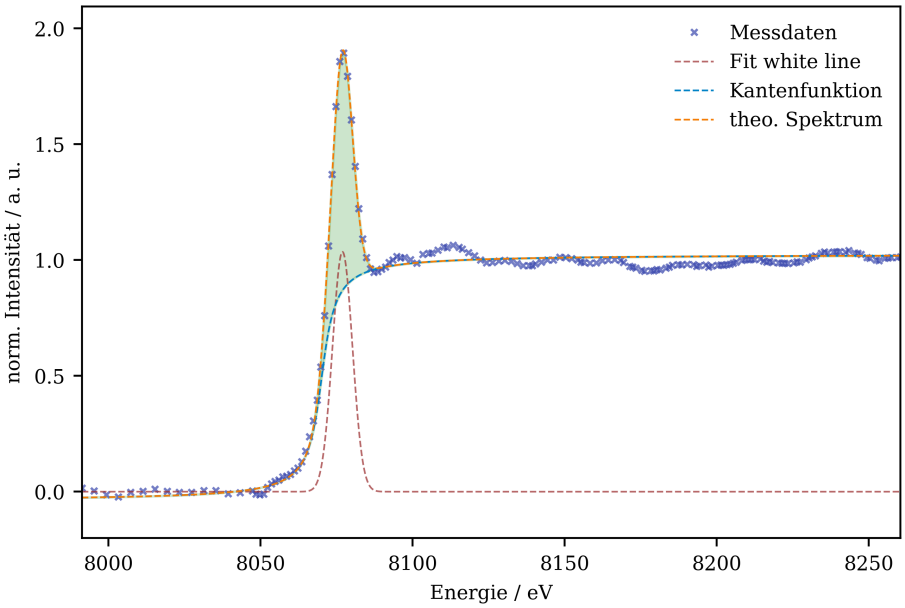


Abbildung 6.100: *Least-Squares*-Anpassung des Ho-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

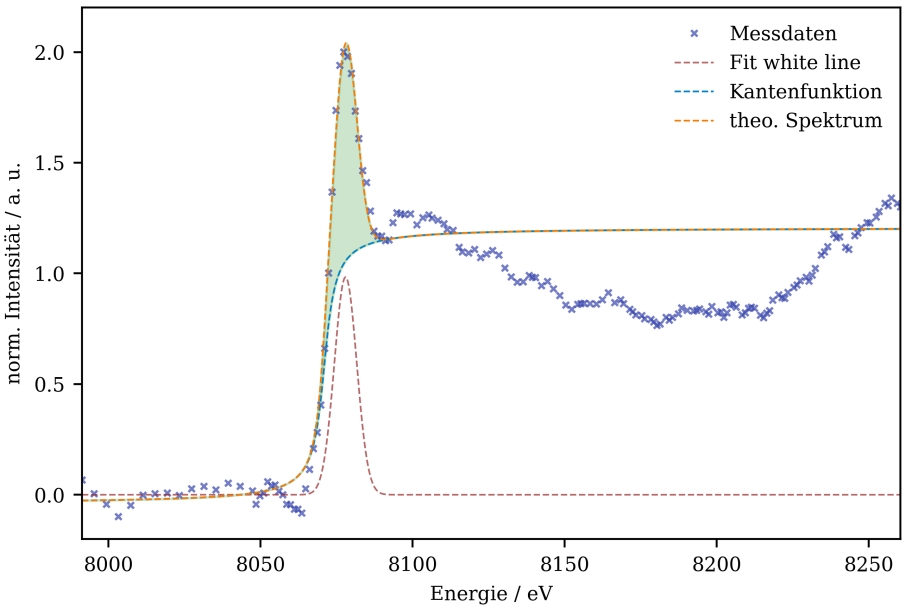


Abbildung 6.101: *Least-Squares*-Anpassung des Ho-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

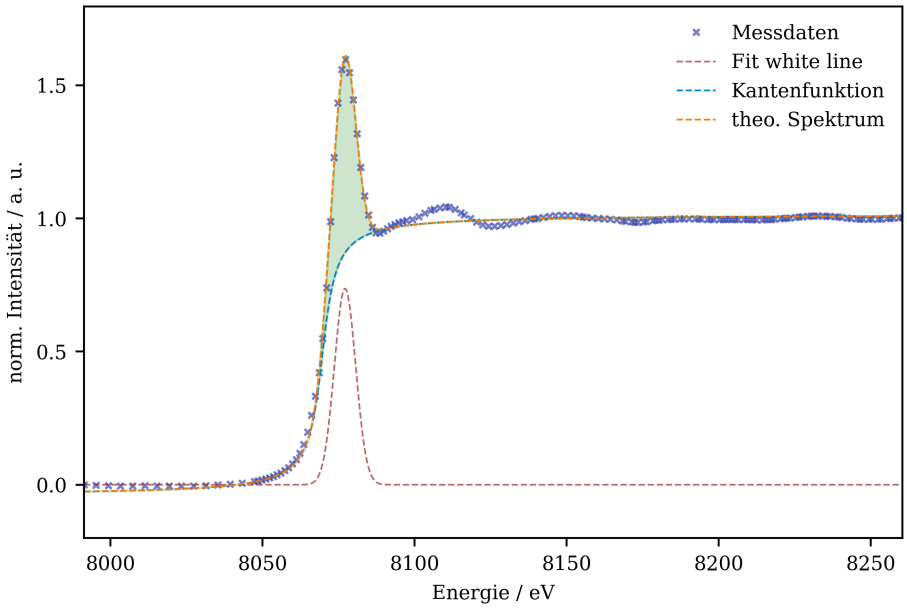


Abbildung 6.102: *Least-Squares*-Anpassung des Ho-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

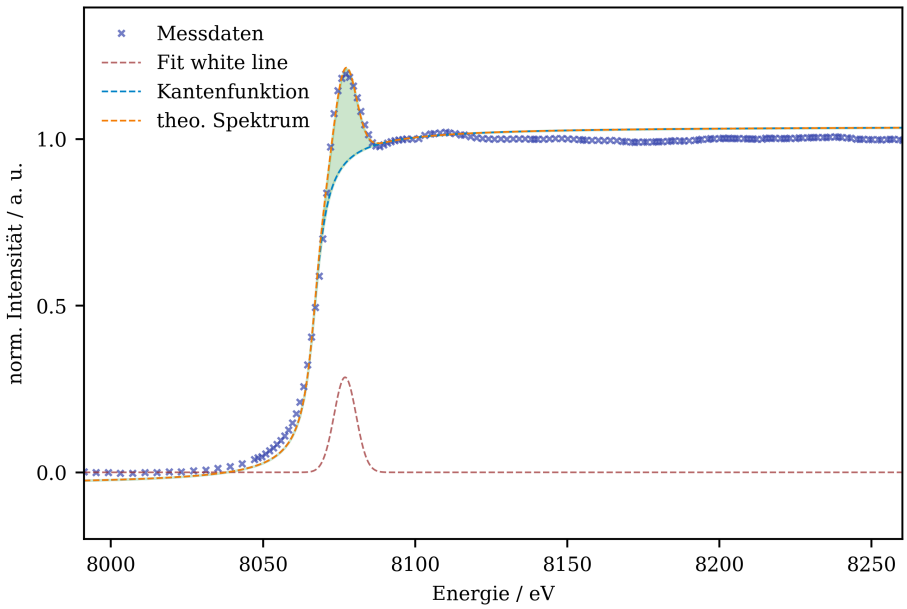


Abbildung 6.103: *Least-Squares*-Anpassung des Ho-L_{III}-XANES-Spektrums von HoC_2. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

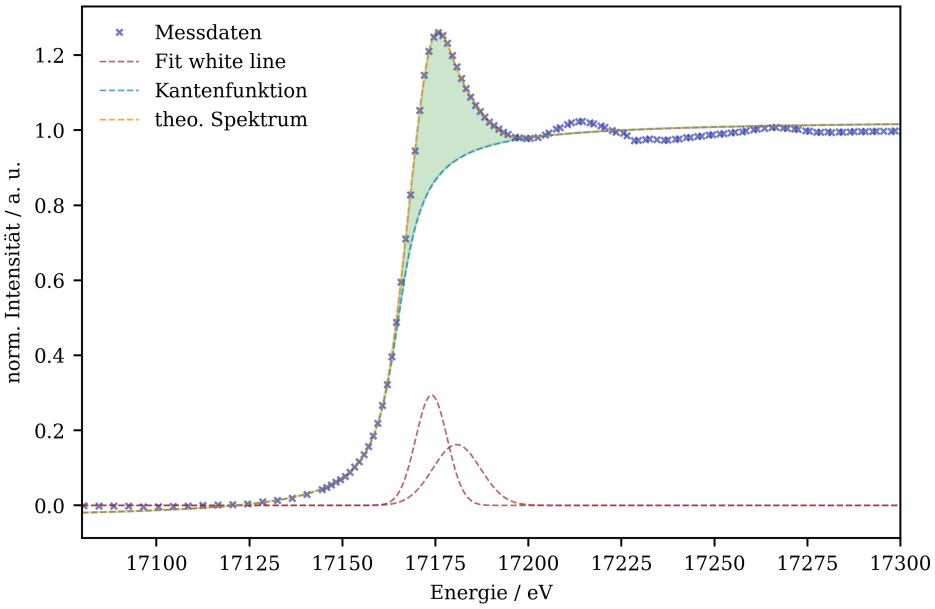


Abbildung 6.104: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

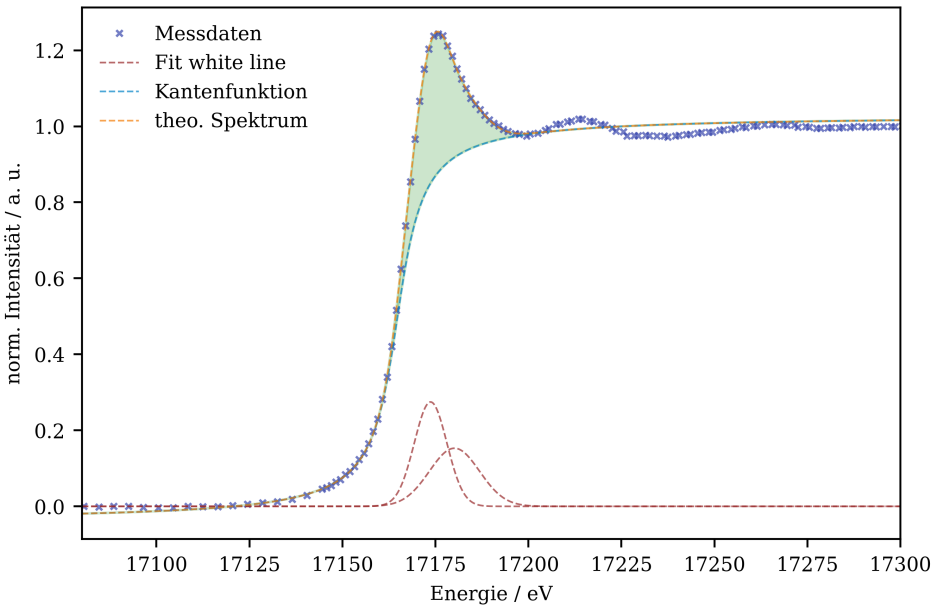


Abbildung 6.105: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

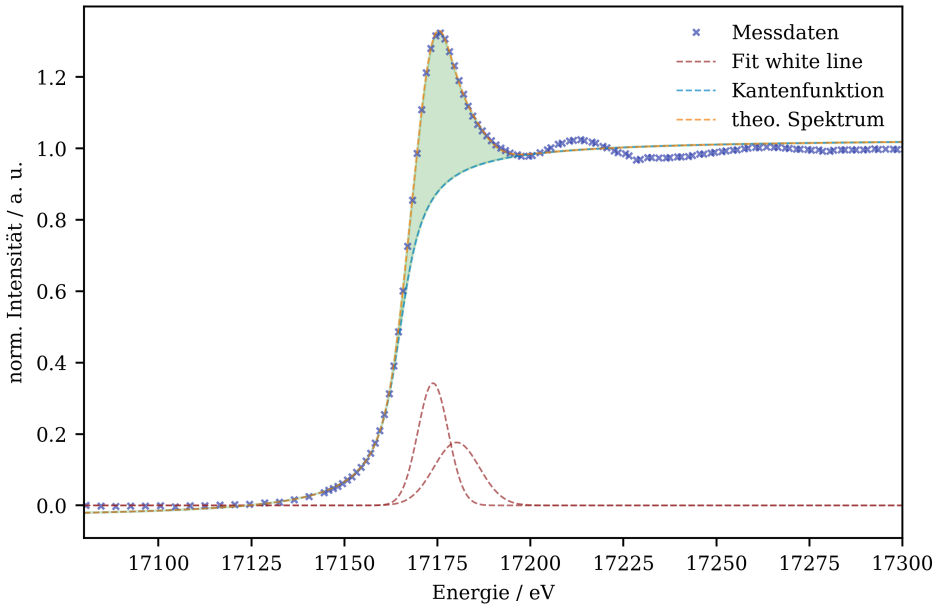


Abbildung 6.106: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

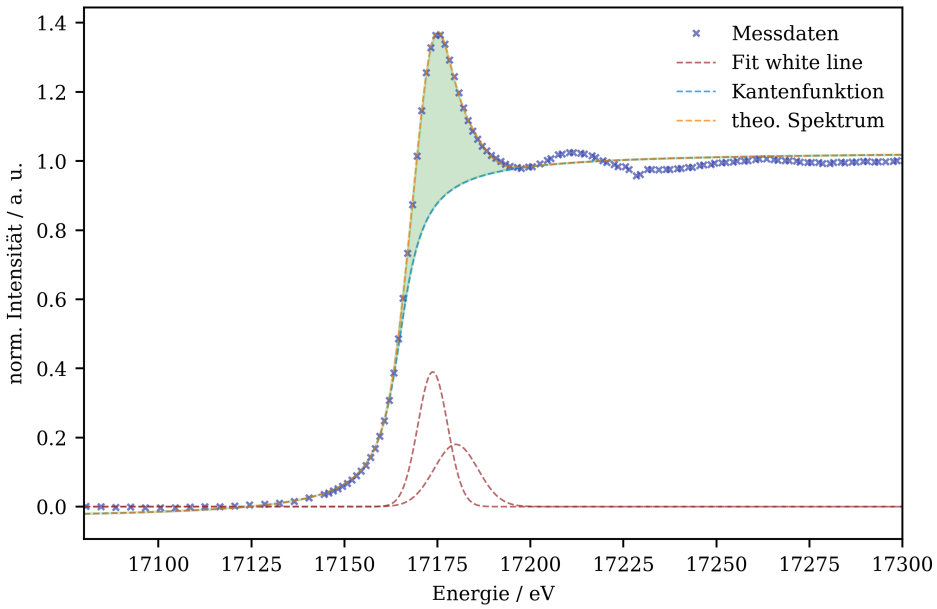


Abbildung 6.107: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

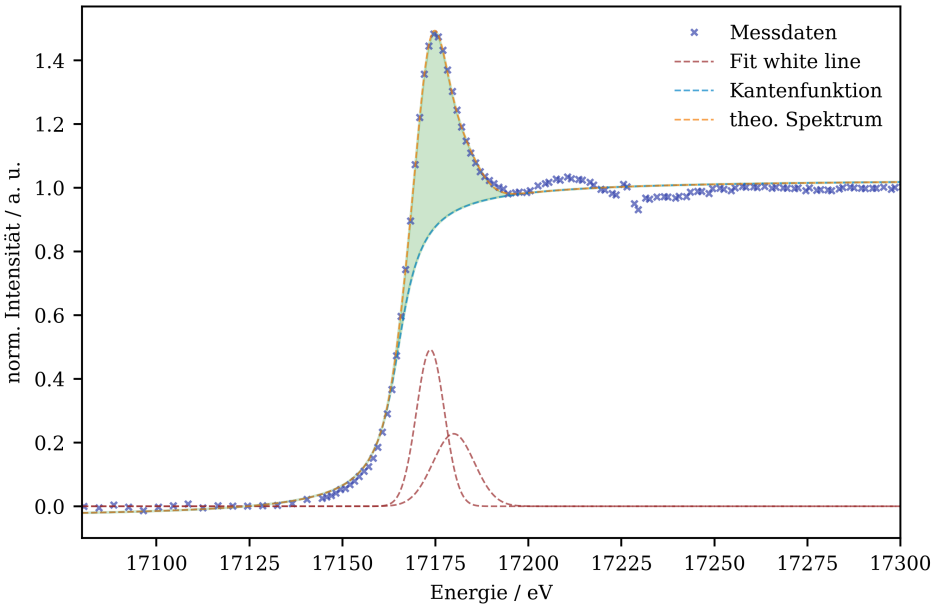


Abbildung 6.108: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Ho_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.18: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die Ho-L_{III} Kante in $Ho_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,043(2)	atan	0,95(10)	8071,0(26)	2,8(23)
	gauß	3,97(18)	8076,945(172)	3,313(234)
0,243(3)	atan	1,35(1)	8070,48(28)	3,056(252)
	gauß	1,851(25)	8076,932(55)	3,579(76)
0,455(4)	atan	1,065(8)	8070,131(224)	3,4(2)
	gauß	1,035(14)	8076,99(6)	3,855(82)
0,664(3)	atan	1,247(39)	8071,0(8)	2,8(6)
	gauß	0,983(59)	8078,0(2)	4,323(426)
0,907(2)	atan	1,055(9)	8069,693(217)	3,4(2)
	gauß	0,736(14)	8077,173(87)	4,12(12)
1	atan	1,08(1)	8067,037(203)	3,4(2)
	gauß	0,285(20)	8076,978(275)	4,242(409)

Tabelle 6.19: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die U-L_{III} Kante in $Ho_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,043(2)	atan	1,069(2)	17165,0(1)	5,17(5)
	gauß1	0,294(55)	17173,955(142)	4,999(224)
	gauß2	0,16(3)	17180,715(1822)	7,539(886)
0,243(3)	atan	1,069(2)	17164,75(12)	5,2(1)
	gauß1	0,275(76)	17173,706(134)	5,169(314)
	gauß2	0,153(44)	17180,122(2737)	7,911(1261)
0,455(4)	atan	1,070(2)	17165,0(1)	4,835(56)
	gauß1	0,342(83)	17173,83(17)	4,811(271)
	gauß2	0,176(47)	17180,162(2375)	7,183(1105)
0,664(3)	atan	1,070(2)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,39(10)	17173,747(201)	4,71(28)
	gauß2	0,18(6)	17179,992(2718)	6,925(1254)
0,907(2)	atan	1,07(1)	17165,0(2)	4,8(2)
	gauß1	0,491(211)	17173,665(394)	4,438(472)
	gauß2	0,228(115)	17179,908(4335)	6,527(2092)

6.8 $Er_xU_{1-x}C_2$

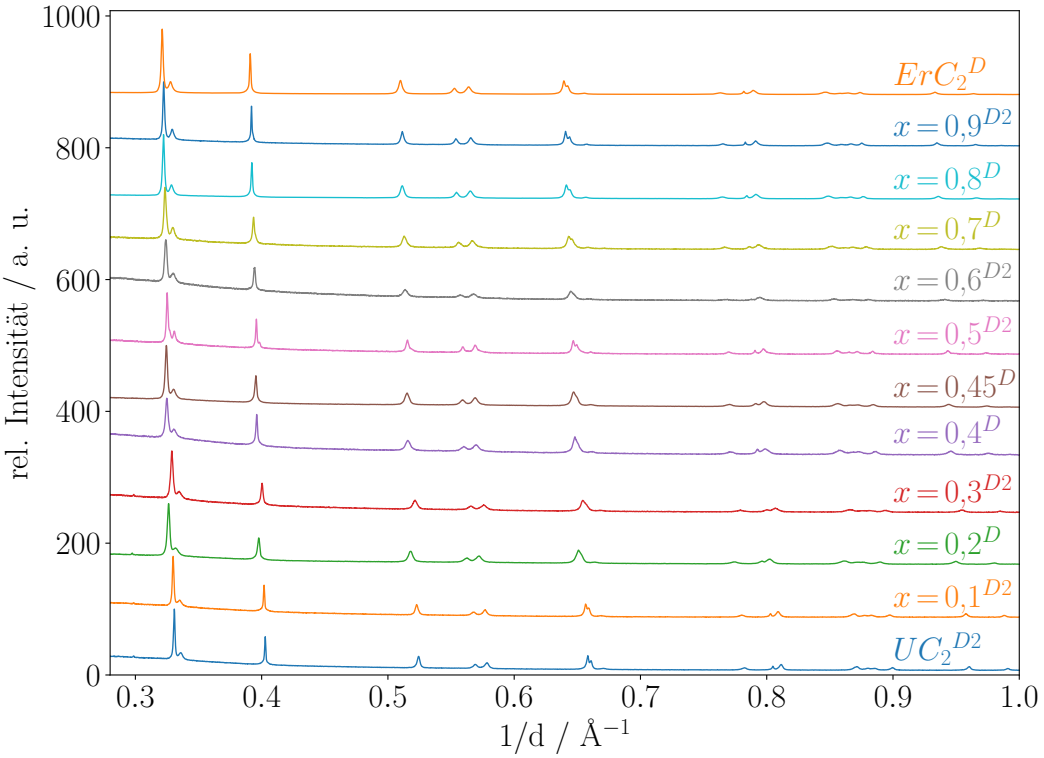


Abbildung 6.109: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Er_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959$ Å (D) und $\lambda = 0{,}6199$ Å (D2)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

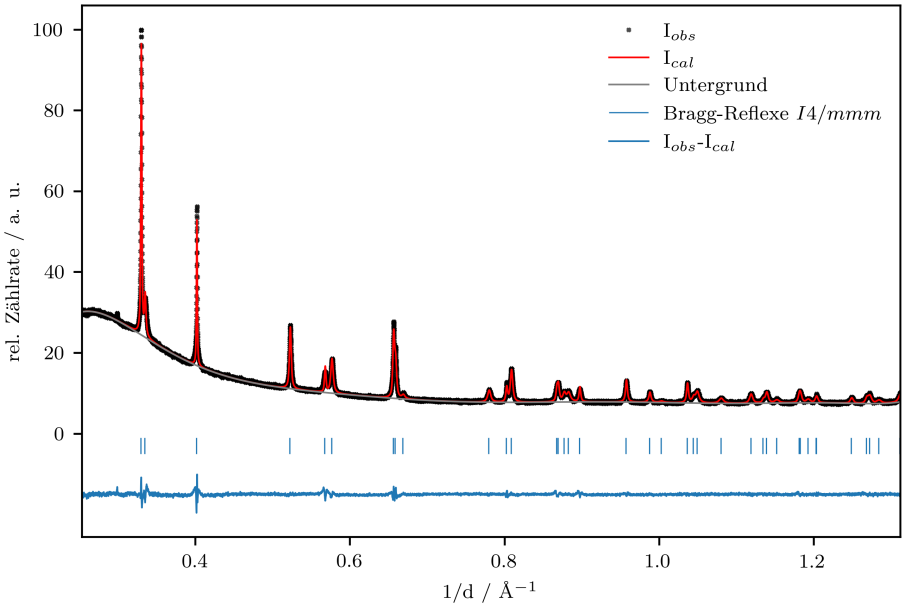


Abbildung 6.110: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}6199$ Å.

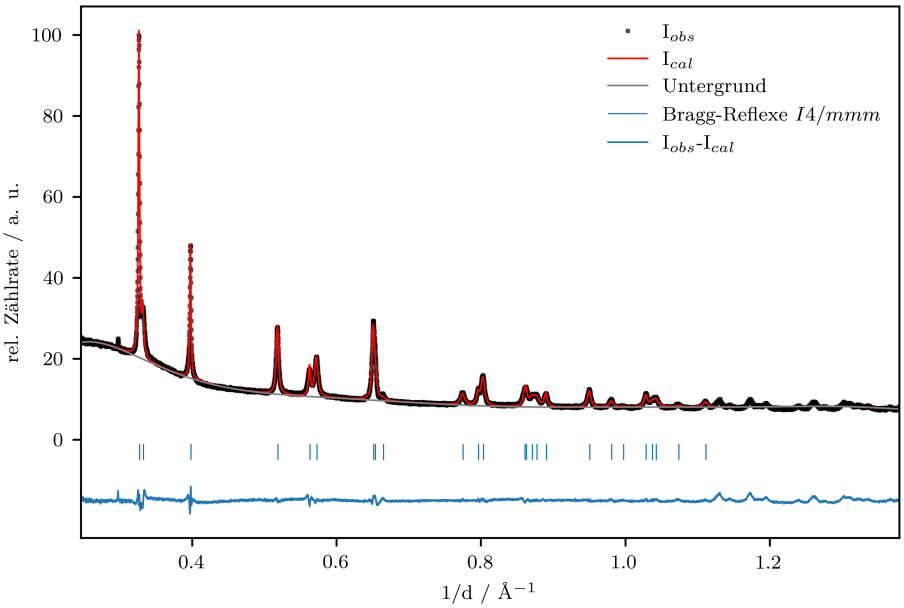


Abbildung 6.111: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}2$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

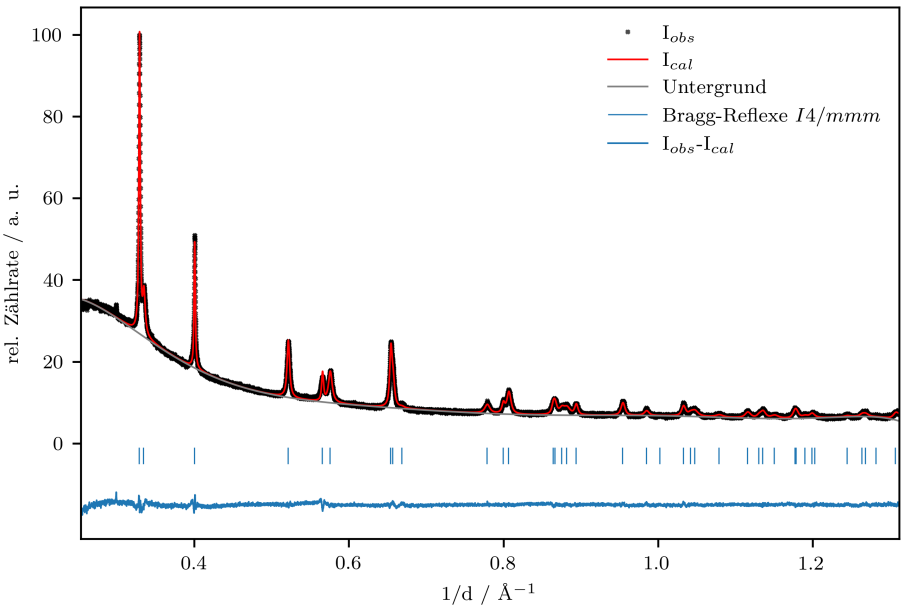


Abbildung 6.112: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}6199$ Å.

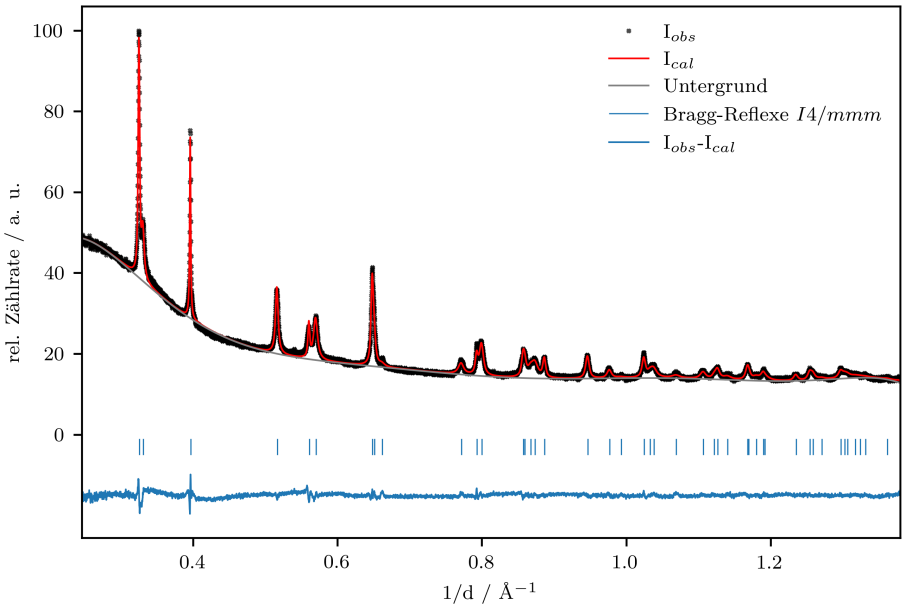


Abbildung 6.113: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}4$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

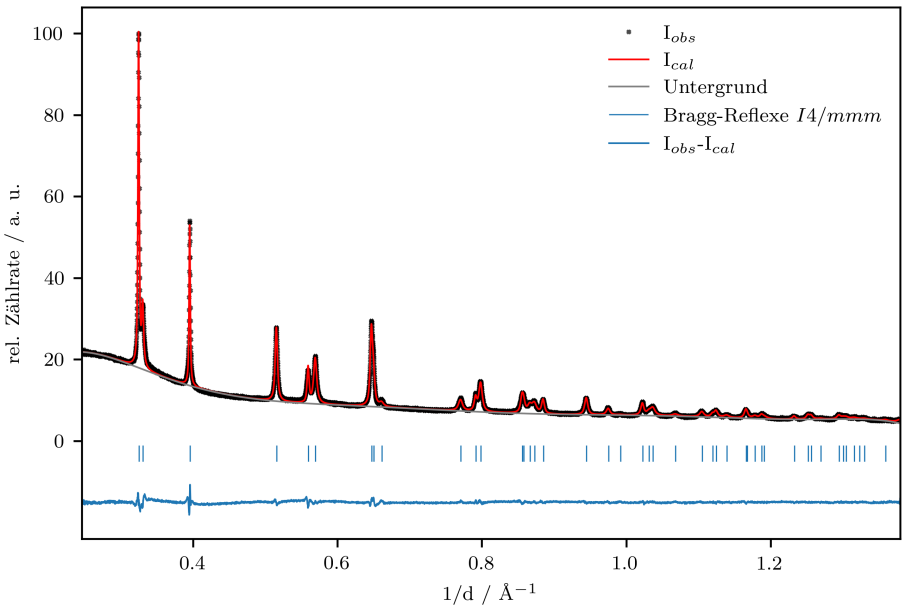


Abbildung 6.114: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}45$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

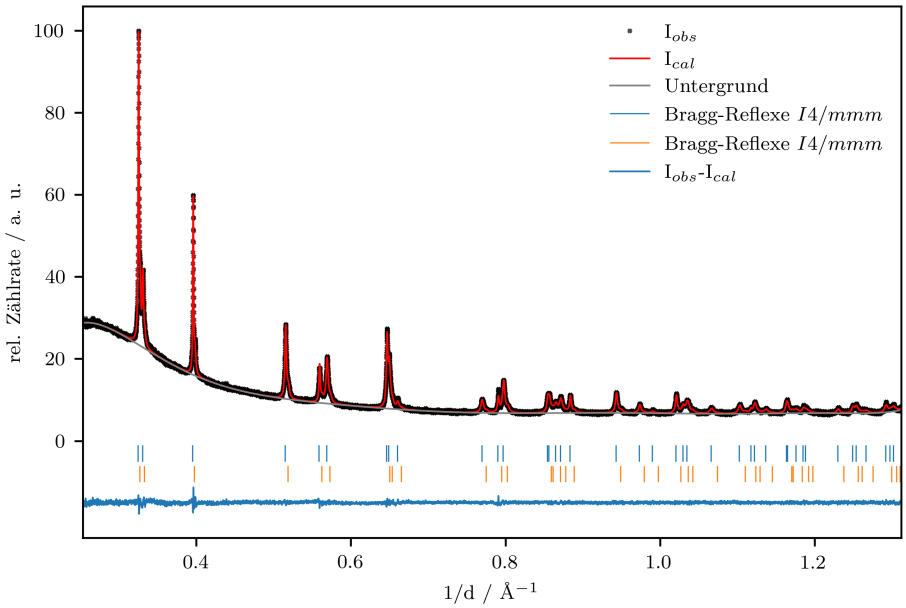


Abbildung 6.115: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}6199$ Å.

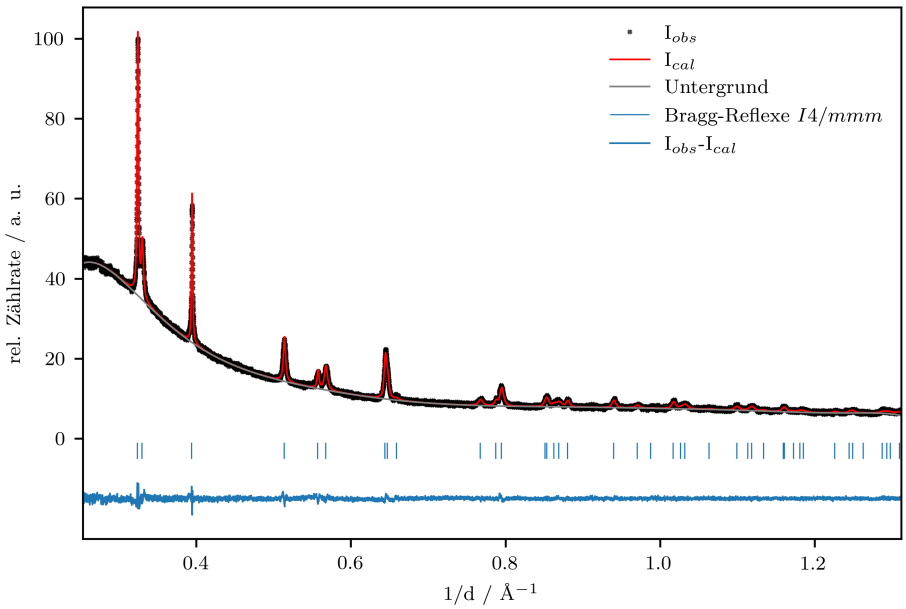


Abbildung 6.116: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}6$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}6199$ Å.

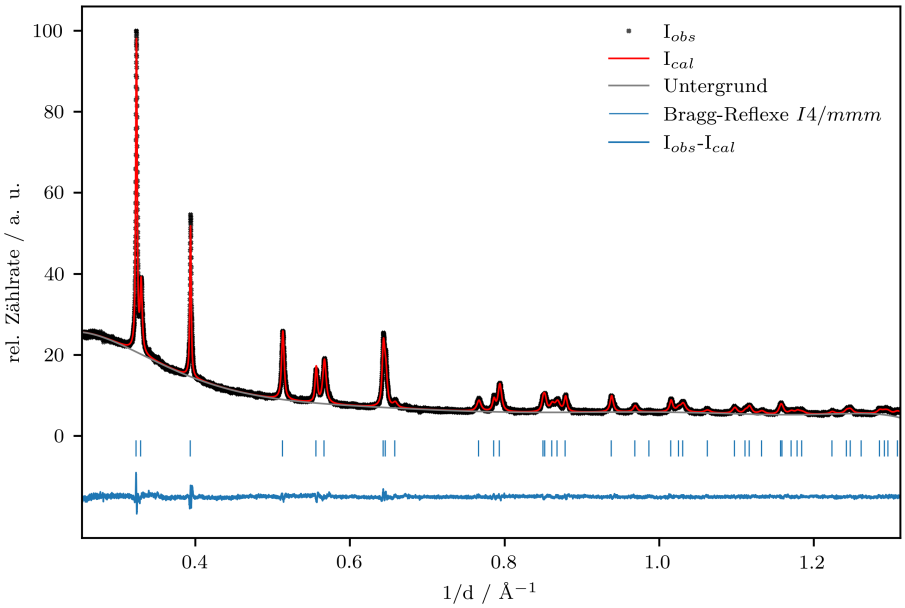


Abbildung 6.117: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}6199$ Å.

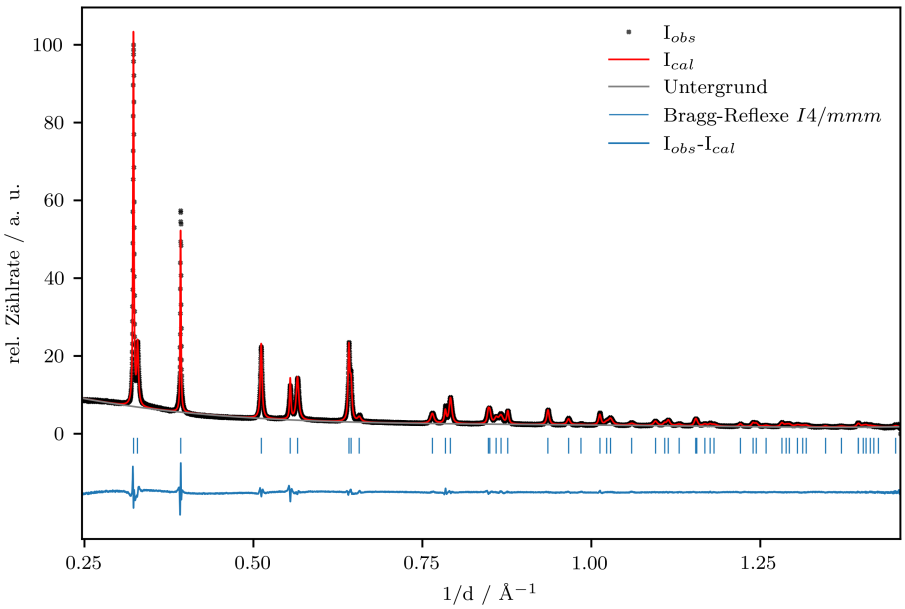


Abbildung 6.118: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}8$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

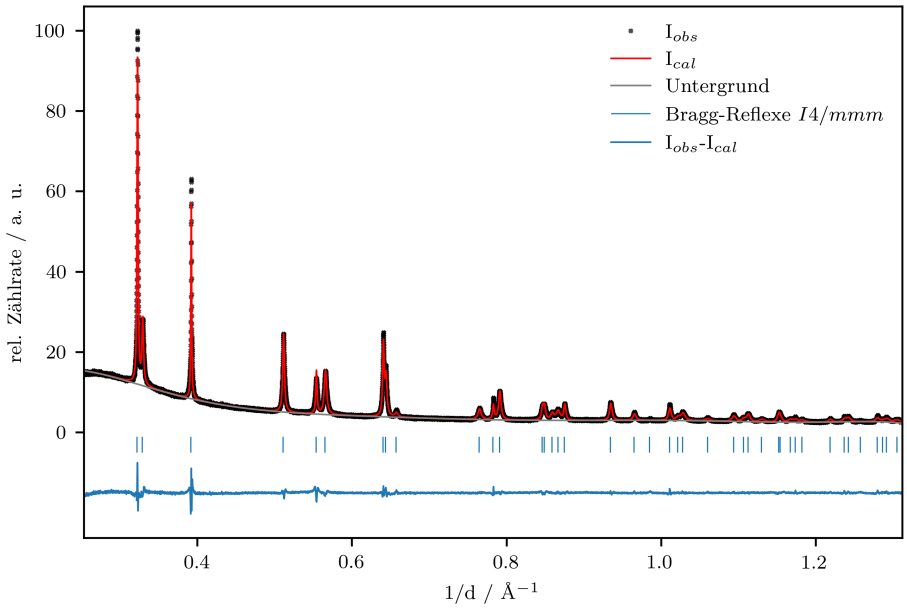


Abbildung 6.119: *Le Bail*-Fit von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}6199$ Å.

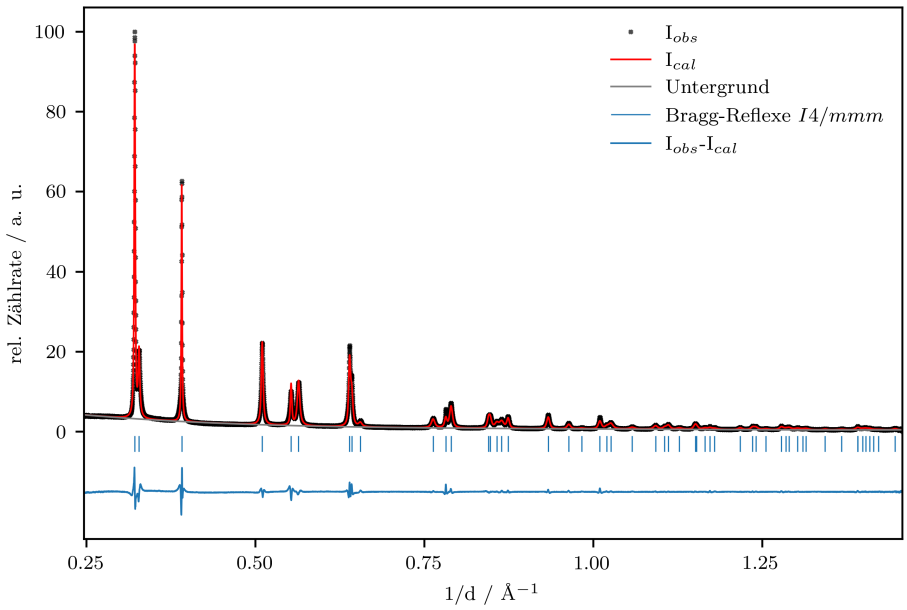


Abbildung 6.120: *Le Bail*-Fit von ErC_2; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

Tabelle 6.20: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Er_xU_{1-x}C_2$.

x	0,1	0,2	0,3	0,4	0,45
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a / Å	3,52634(3)	3,55182(12)	3,53924(6)	3,56610(10)	3,57335(7)
c / Å	5,98523(10)	6,0180(3)	5,98865(18)	6,0443(3)	6,04840(13)
V / Å^3	74,4267(18)	75,920(6)	75,015(3)	76,866(6)	77,231(3)
λ / Å	0,6199	0,4959	0,6199	0,4959	0,4959
Beamline	BL09 (DELTA)				
Untergrund	9	9	8	8	8
R_{exp}	9,23	38,7	9,20	44,24	40,92
R_{wp}	2,19	3,29	2,50	2,24	2,41
R_p	1,57	2,30	1,97	1,76	1,85
GOF	0,24	0,08	0,27	0,05	0,06

Tabelle 6.21: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Er_xU_{1-x}C_2$.

x	0,5		0,6	0,7	0,8	0,9	ErC_2
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a / Å	3,55963(11)	3,58089(3)	3,59355(9)	3,60049(5)	3,60906(6)	3,61595(3)	3,61872(6)
c / Å	6,0140(4)	6,06168(8)	6,0760(2)	6,08123(13)	6,09374(16)	6,09214(9)	6,10550(15)
V / Å^3	76,204(7)	77,7274(17)	78,463(5)	78,834(3)	79,373(3)	79,6552(19)	79,953(3)
λ / Å	0,6199	0,4959	0,6199	0,4959	0,4959	0,6199	0,4959
Beamline	BL09 (DELTA)						
Untergrund	9		10	8	4	8	4
R_{exp}	9,55		8,57	10,11	52,65	13,34	49,98
R_{wp}	2,13		2,30	2,80	4,81	3,71	7,25
R_p	1,66		1,76	2,17	3,64	2,70	5,49
GOF	0,22		0,27	0,28	0,09	0,28	0,14

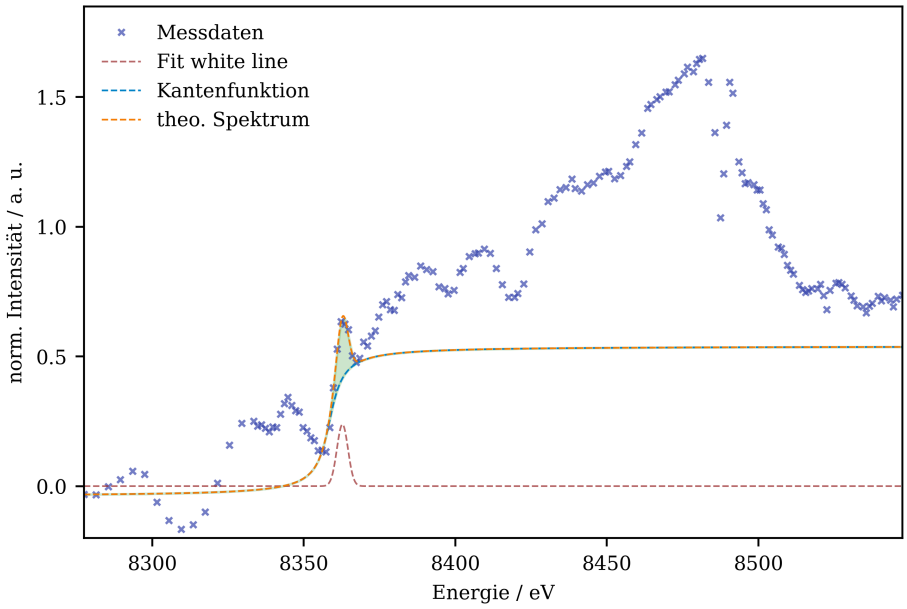


Abbildung 6.121: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

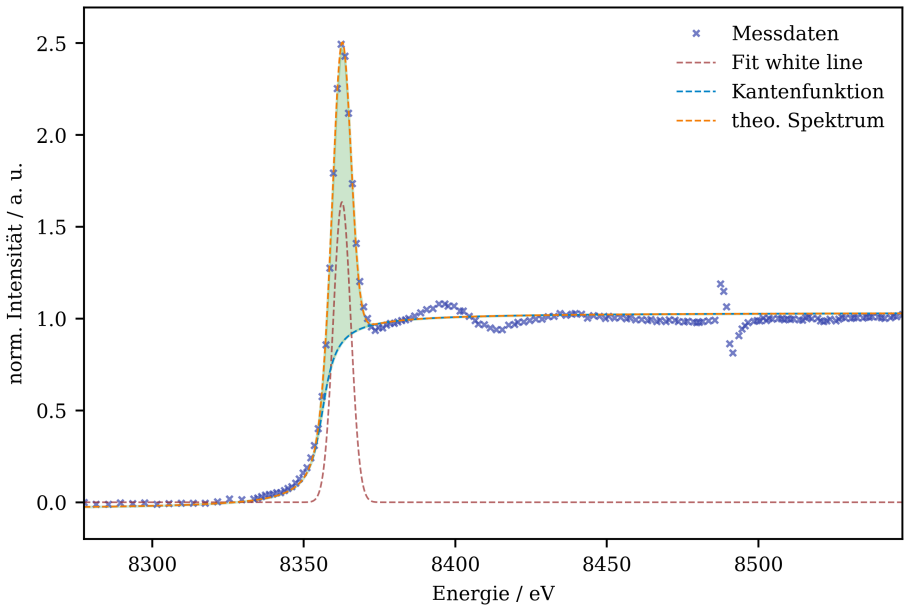


Abbildung 6.122: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}2$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

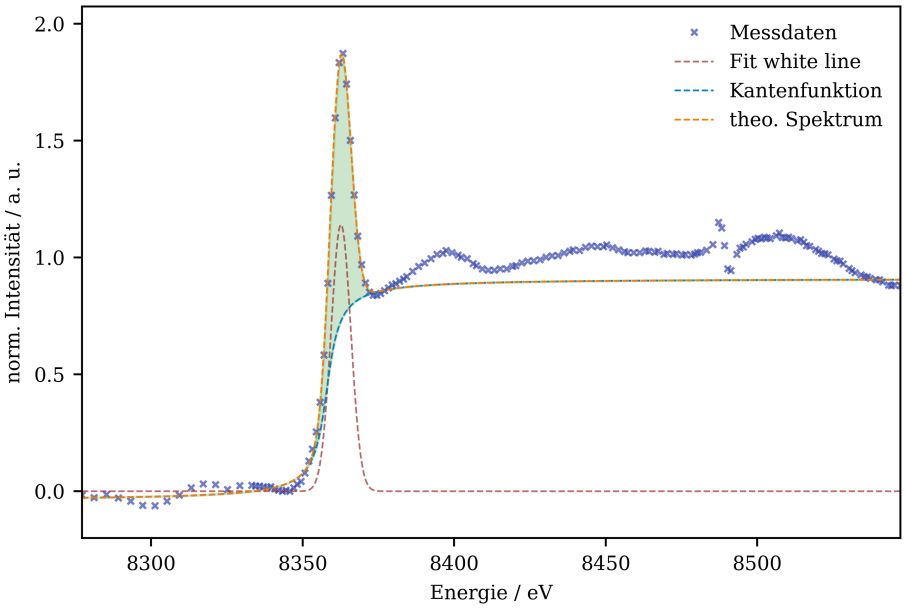


Abbildung 6.123: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

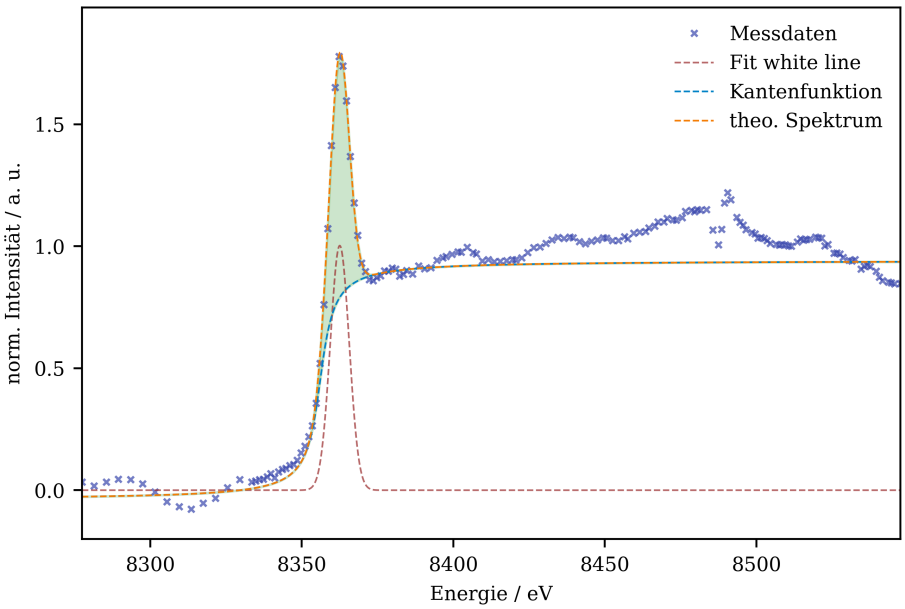


Abbildung 6.124: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}4$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

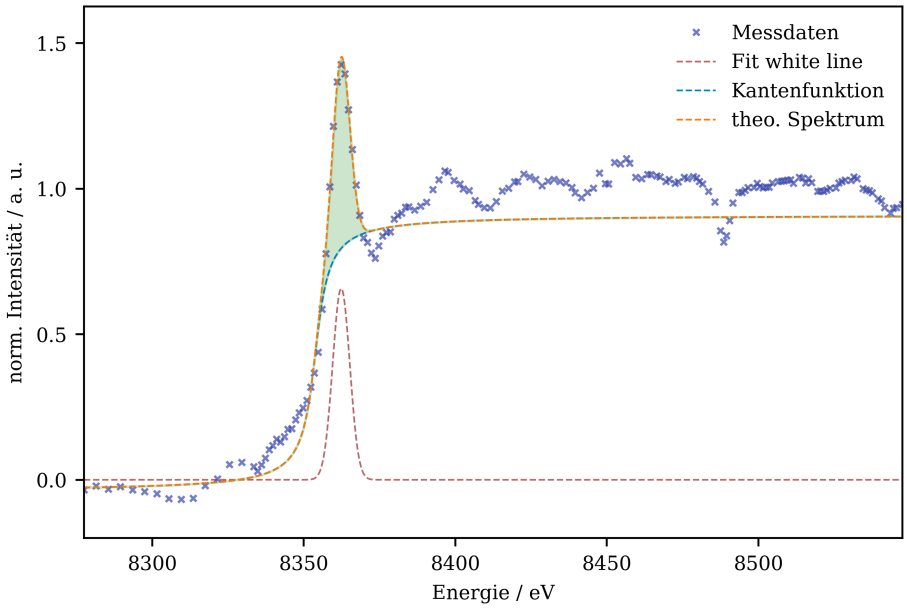


Abbildung 6.125: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}45$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

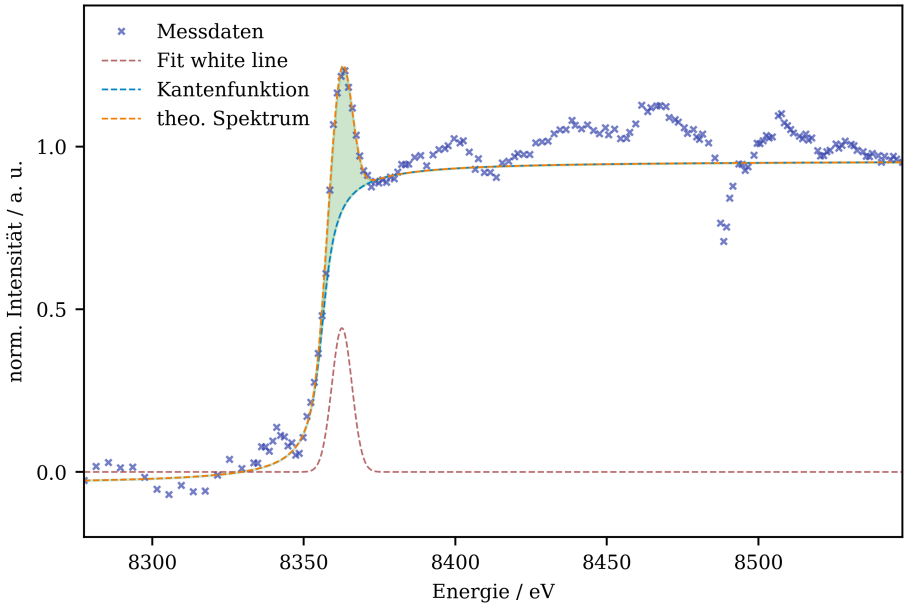


Abbildung 6.126: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

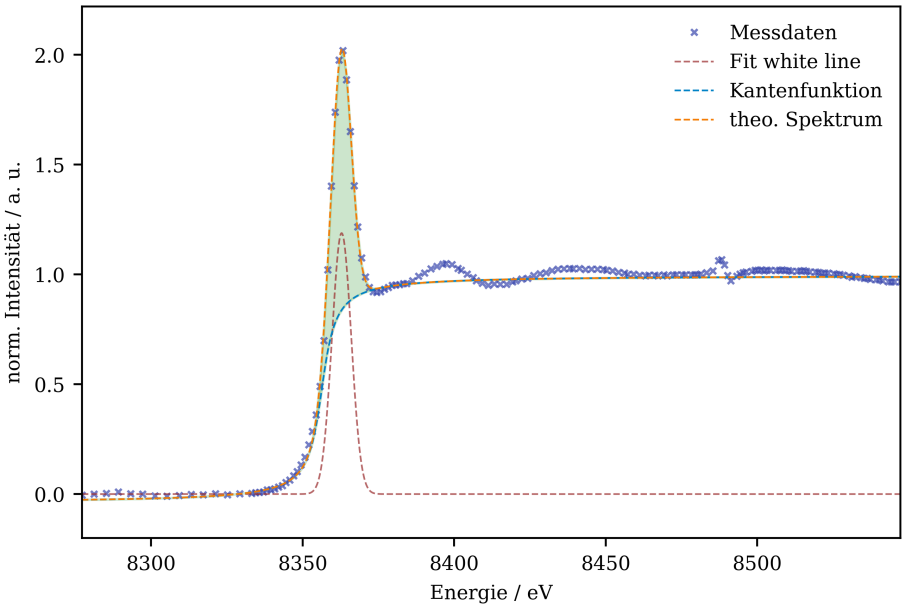


Abbildung 6.127: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}6$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

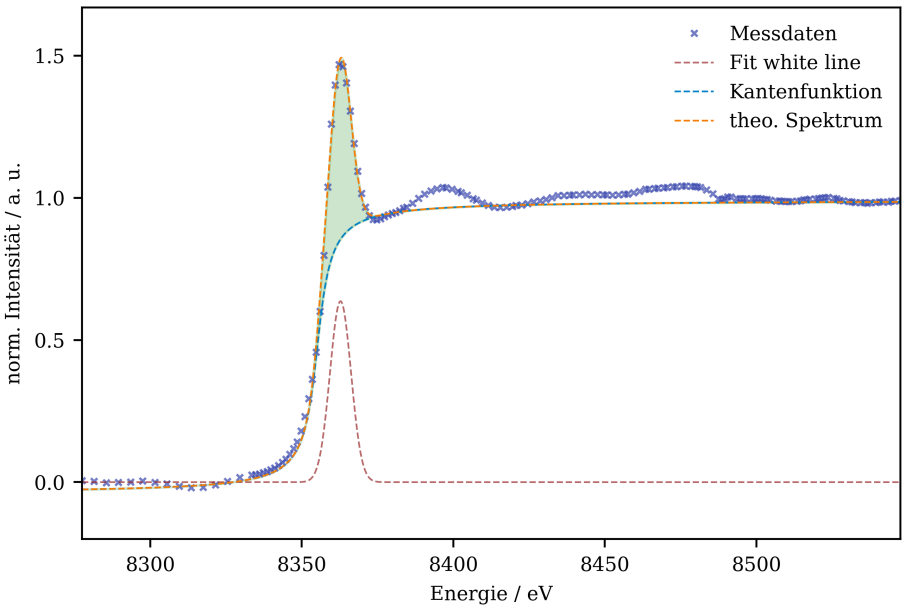


Abbildung 6.128: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

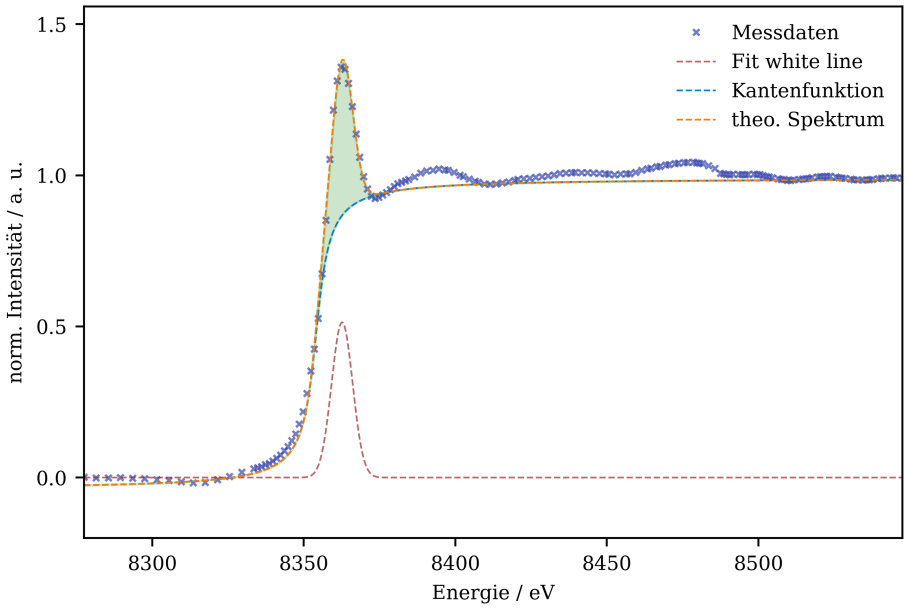


Abbildung 6.129: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}8$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

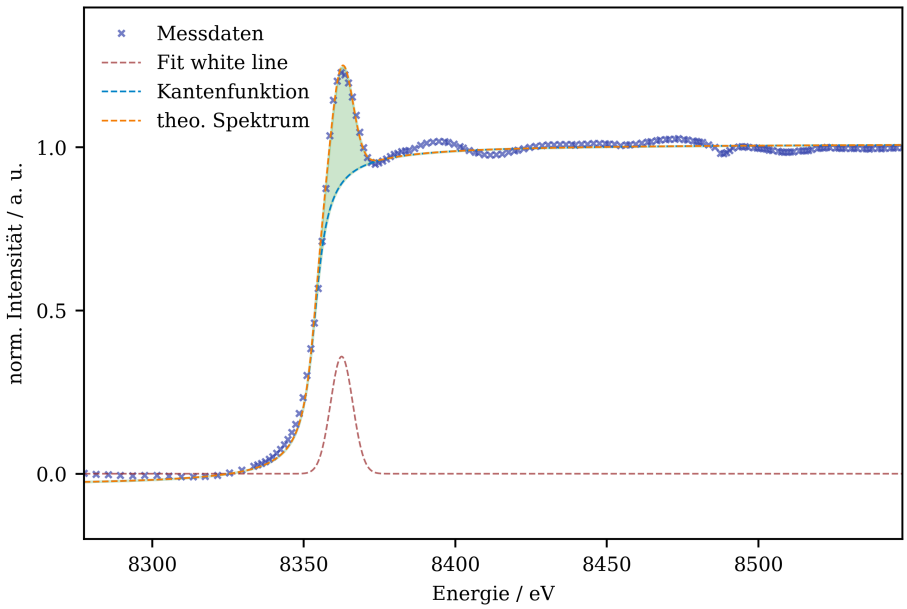


Abbildung 6.130: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

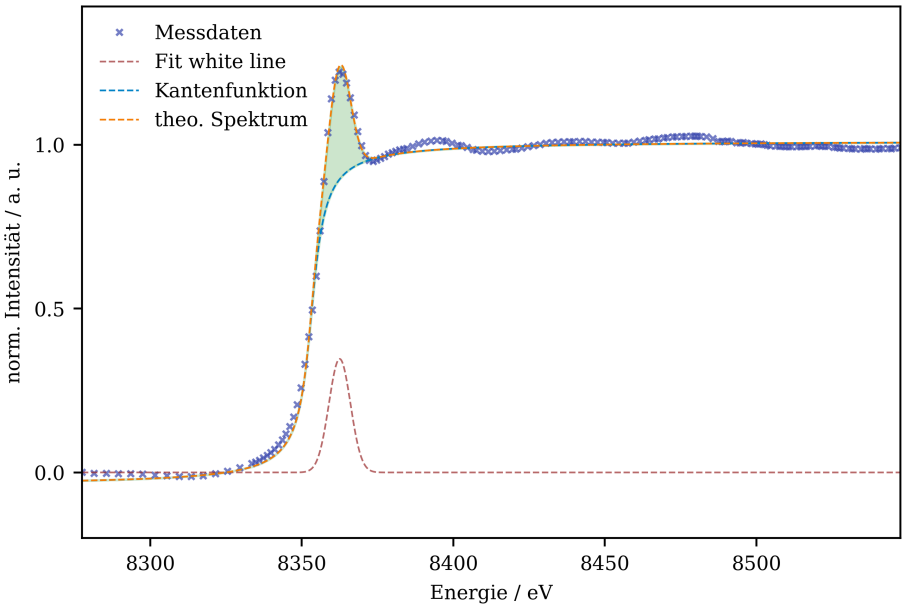


Abbildung 6.131: *Least-Squares*-Anpassung des Er-L_{III}-XANES-Spektrums von ErC_2. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

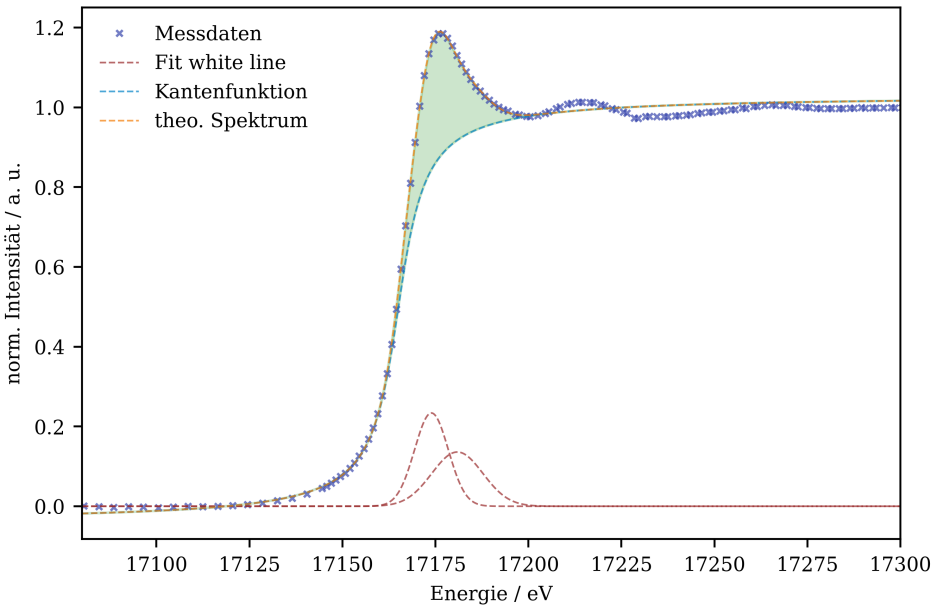


Abbildung 6.132: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

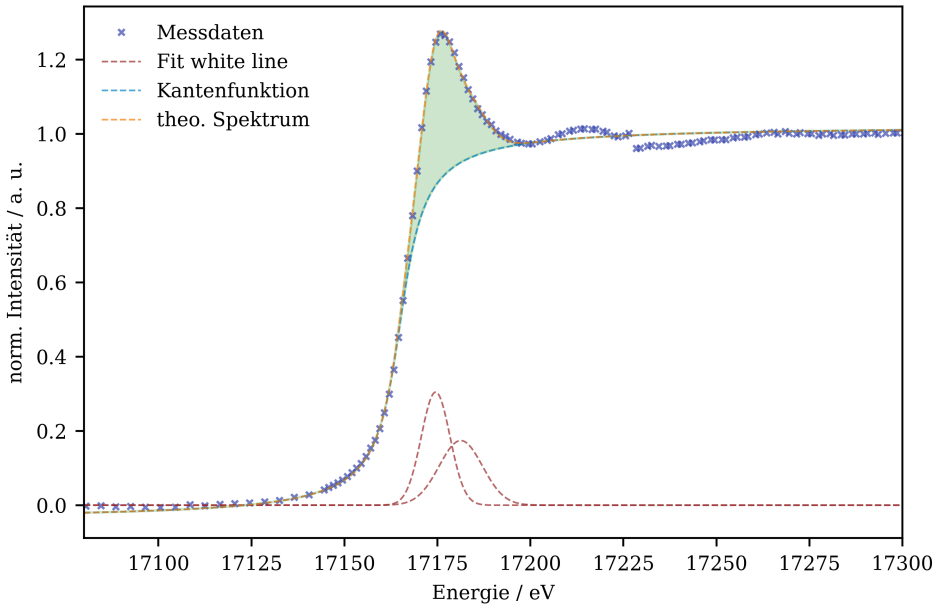


Abbildung 6.133: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}2$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

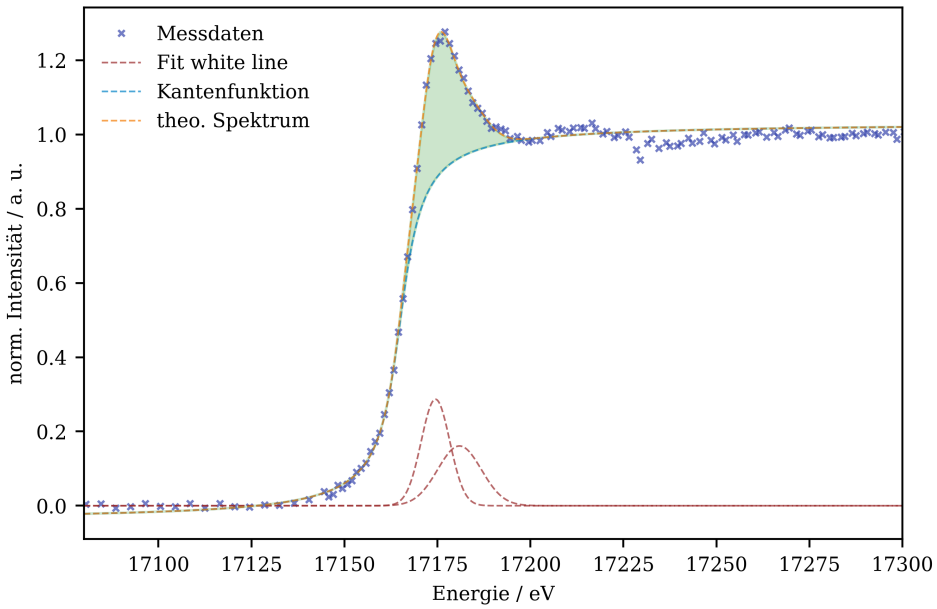


Abbildung 6.134: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

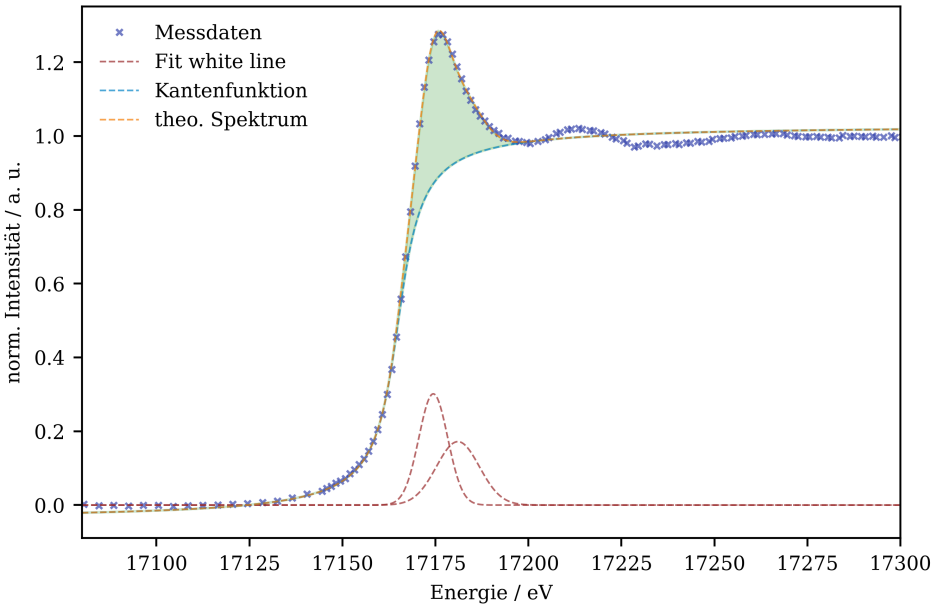


Abbildung 6.135: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}4$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

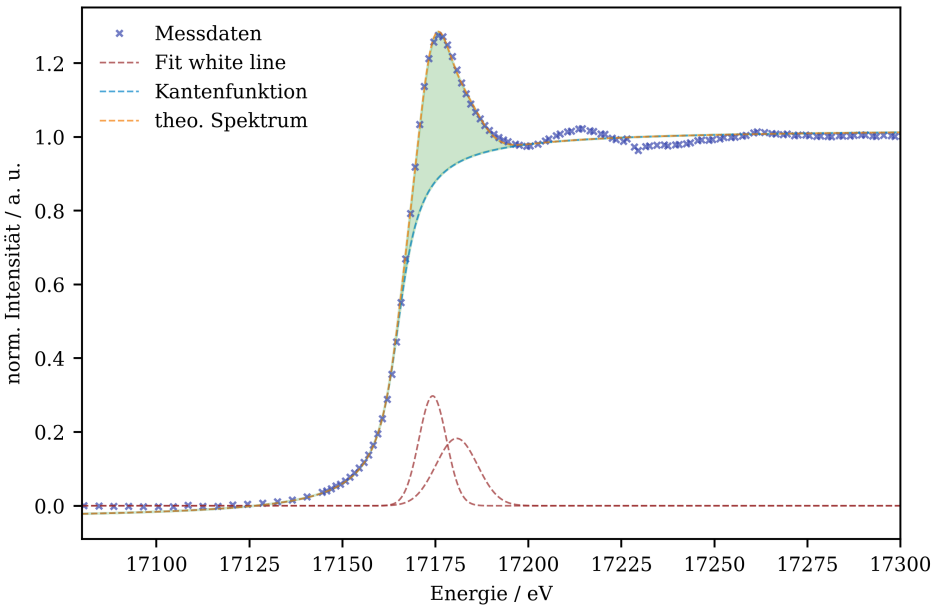


Abbildung 6.136: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}45$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

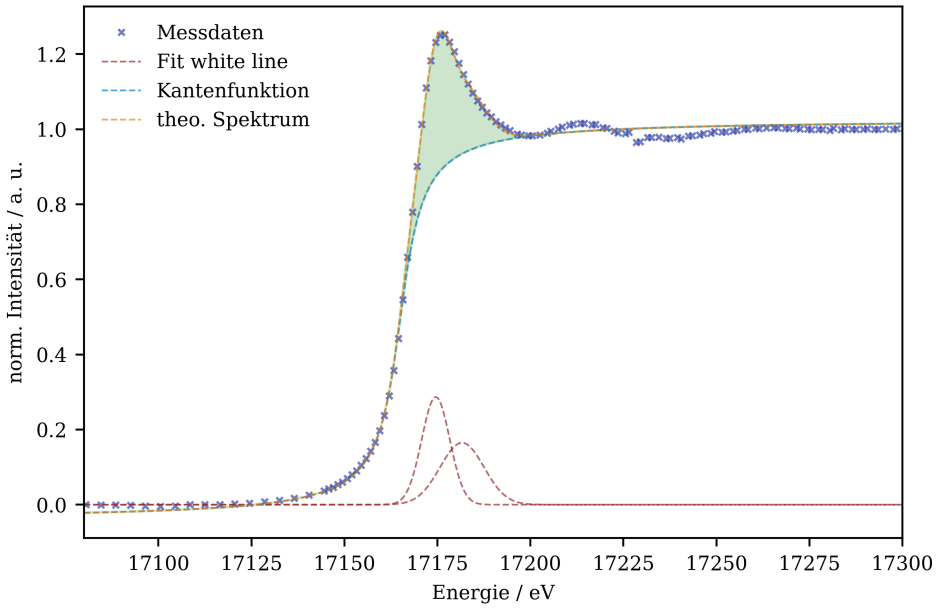


Abbildung 6.137: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

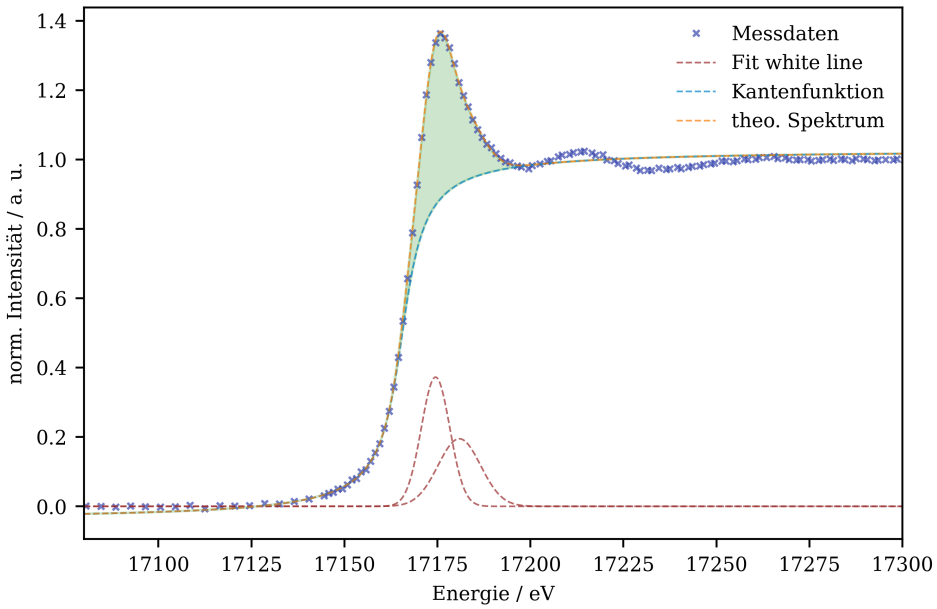


Abbildung 6.138: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}6$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

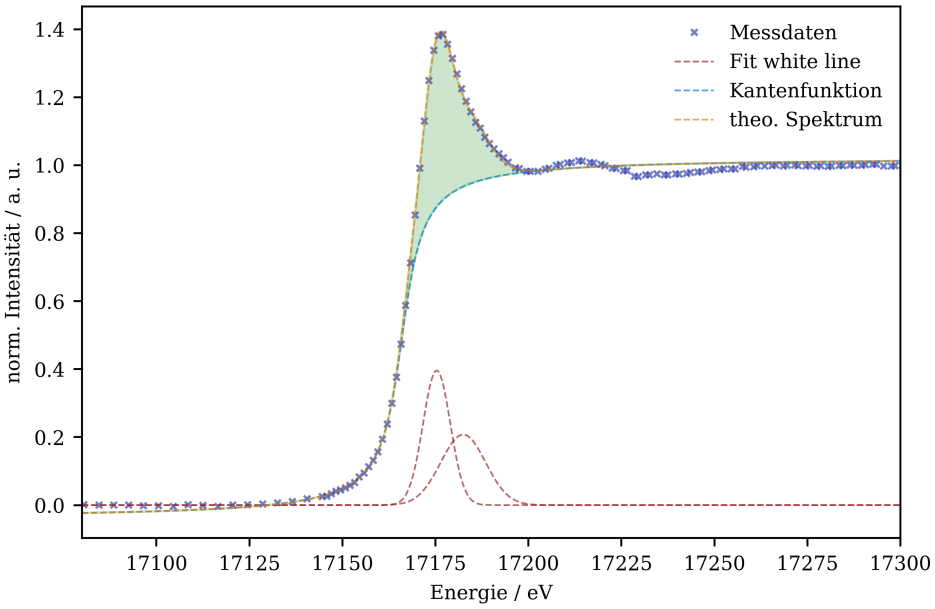


Abbildung 6.139: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

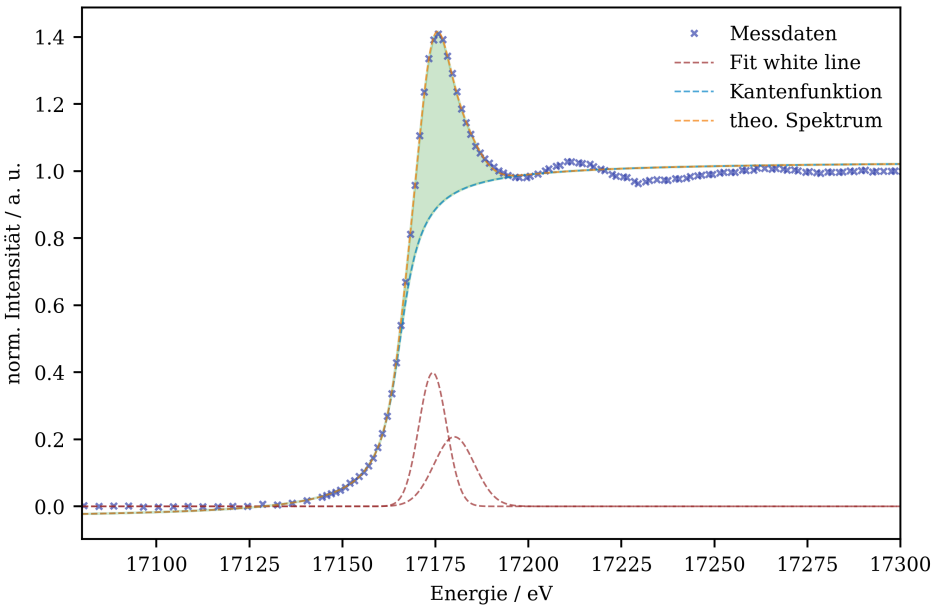


Abbildung 6.140: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}8$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

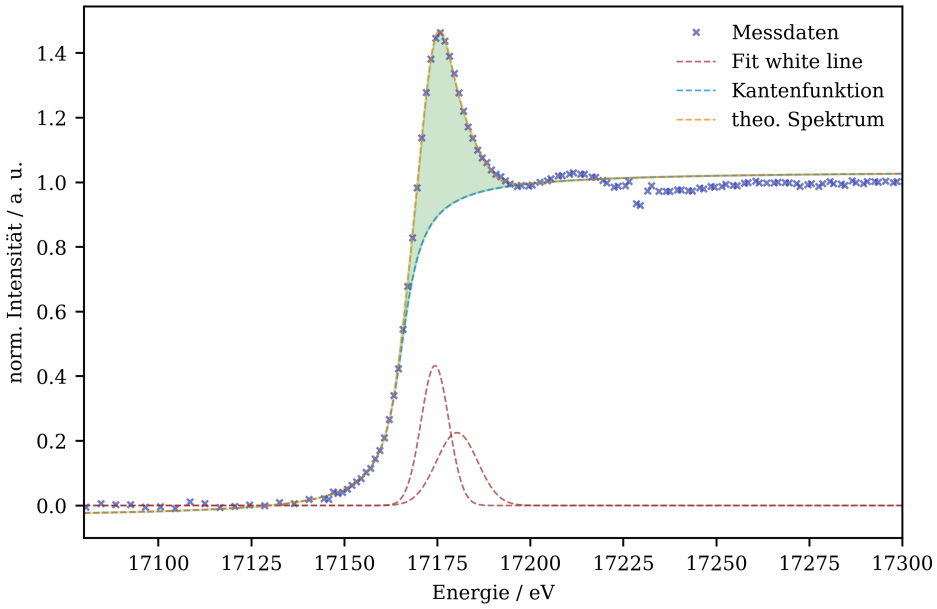


Abbildung 6.141: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Er_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.22: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die Er-L_{III} Kante in $Er_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,070(0)	atan	0,58(9)	8358,5(39)	3,4(36)
	gauß1	0,238(185)	8362,759(1631)	2,141(2257)
0,2	atan	1,075(12)	8356,157(279)	3,4(3)
	gauß1	1,635(2)	8362,617(45)	3,414(63)
0,303(3)	atan	0,95(1)	8358,0(7)	3,223(324)
	gauß1	1,14(3)	8362,67(13)	3,82(13)
0,4	atan	0,982(13)	8356,078(358)	3,4(3)
	gauß	1,002(23)	8362,528(93)	3,649(126)
0,491(13)	atan	0,95(3)	8353,825(503)	3,4(6)
	gauß	0,657(46)	8362,361(227)	3,32(32)
0,476(10)	atan	0,998(19)	8356,189(636)	3,4(5)
	gauß	0,442(34)	8362,58(35)	3,899(464)
0,612(10)	atan	1,036(10)	8356,349(264)	3,4(2)
	gauß	1,188(16)	8362,891(57)	3,714(79)
0,7	atan	1,031(12)	8355,115(257)	3,4(3)
	gauß	0,636(17)	8362,78(12)	4,083(172)
0,823(4)	atan	1,031(13)	8354,06(228)	3,4(3)
	gauß	0,514(19)	8362,659(147)	4,088(216)
0,901(3)	atan	1,053(12)	8353,709(204)	3,4(2)
	gauß	0,359(16)	8362,5(2)	4,28(29)
1	atan	1,052(13)	8353,203(196)	3,4(2)
	gauß	0,346(18)	8362,511(204)	4,181(303)

Tabelle 6.23: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die U-L_{III} Kante in $Er_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,070(0)	atan	1,070(2)	17165,0(1)	5,454(54)
	gauß1	0,234(62)	17173,937(183)	5,342(321)
	gauß2	0,136(35)	17180,9(2569)	8,076(1222)
0,2	atan	1,063(3)	17165,0(1)	4,954(93)
	gauß1	0,304(100)	17174,53(33)	4,554(401)
	gauß2	0,174(52)	17181,285(2879)	6,848(1484)
0,303(3)	atan	1,072(4)	17165,0(1)	4,543(115)
	gauß1	0,287(157)	17174,49(43)	4,519(642)
	gauß2	0,161(83)	17180,938(4824)	6,901(2398)
0,4	atan	1,070(3)	17165,0(1)	4,781(91)
	gauß1	0,301(111)	17174,43(359)	4,566(434)
	gauß2	0,172(59)	17181,043(3182)	6,798(1592)
0,491(13)	atan	1,064(4)	17165,0(1)	4,557(95)
	gauß1	0,298(113)	17174,271(363)	4,36(45)
	gauß2	0,183(59)	17180,723(2971)	6,565(1513)
0,476(10)	atan	1,067(4)	17165,0(1)	4,619(101)
	gauß1	0,287(93)	17174,557(335)	4,442(433)
	gauß2	0,165(45)	17181,6(29)	6,934(1626)
0,612(10)	atan	1,069(2)	17165,5(1)	4,589(68)
	gauß1	0,372(91)	17174,504(217)	4,521(279)
	gauß2	0,195(49)	17180,892(2259)	6,726(1100)
0,7	atan	1,063(4)	17166,0(1)	4,285(74)
	gauß1	0,396(65)	17175,348(145)	4,313(231)
	gauß2	0,21(3)	17182,472(1659)	7,107(990)
0,823(4)	atan	1,072(2)	17165,5(1)	4,345(66)
	gauß1	0,398(122)	17174,293(227)	4,386(307)
	gauß2	0,207(69)	17180,074(2632)	6,406(1184)
0,901(3)	atan	1,077(3)	17165,5(1)	4,188(76)
	gauß1	0,433(135)	17174,349(227)	4,394(328)
	gauß2	0,225(75)	17180,27(275)	6,526(1274)

6.9 $Tm_xU_{1-x}C_2$

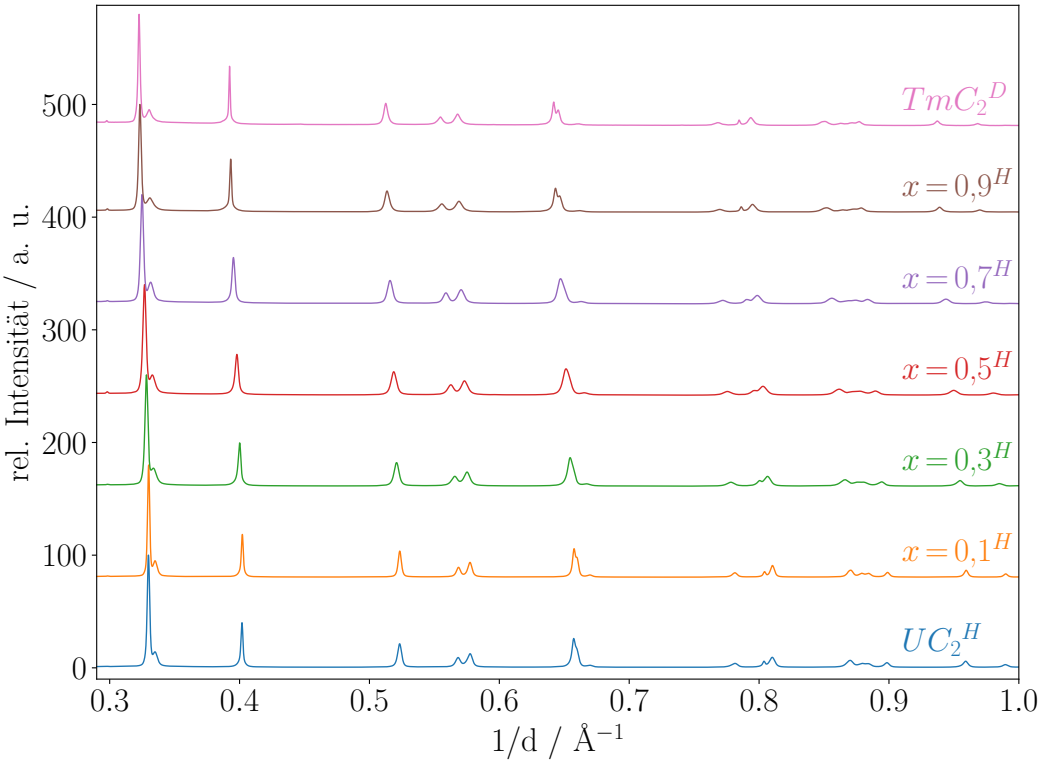


Abbildung 6.142: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Tm_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959$ Å (D) und $\lambda = 0{,}20735$ Å (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

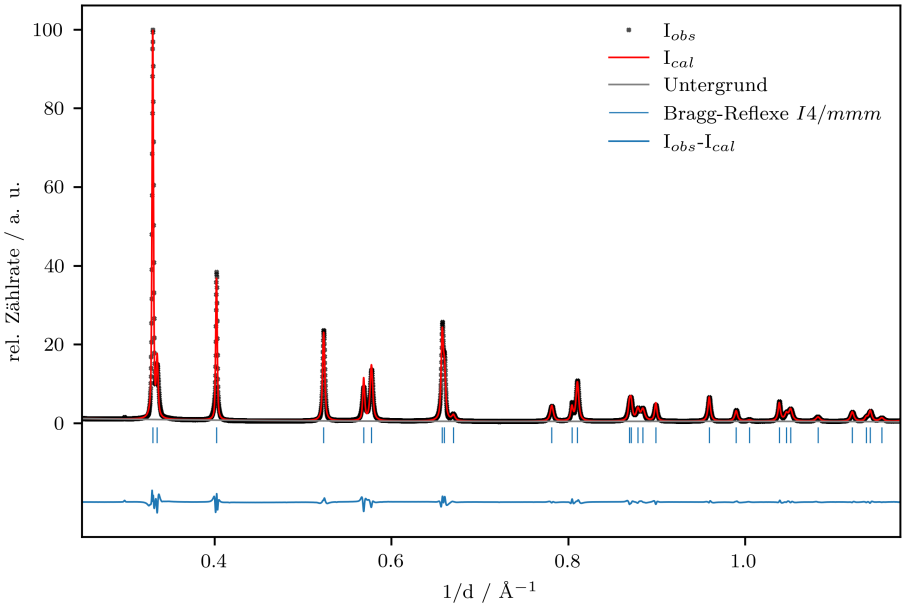


Abbildung 6.143: *Le Bail*-Fit von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

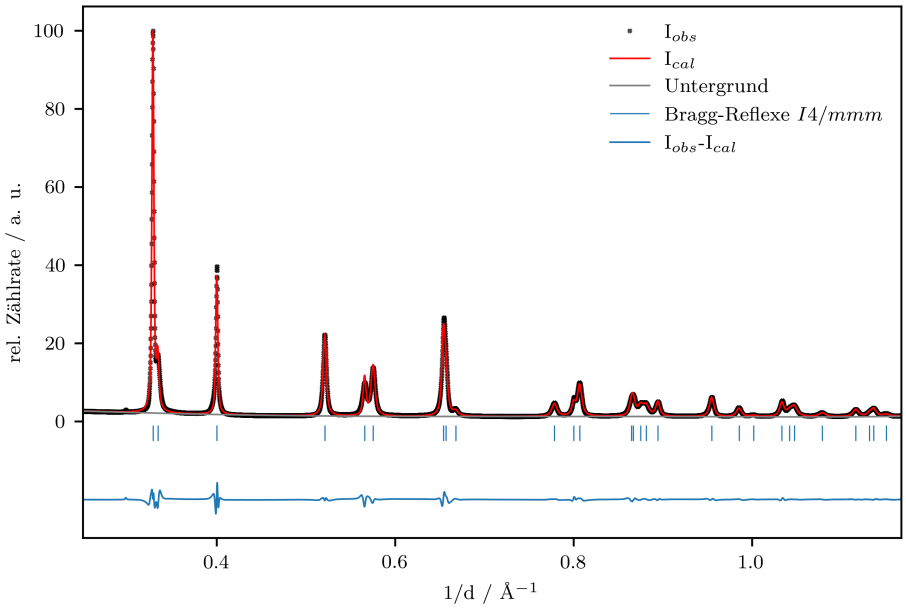


Abbildung 6.144: *Le Bail*-Fit von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

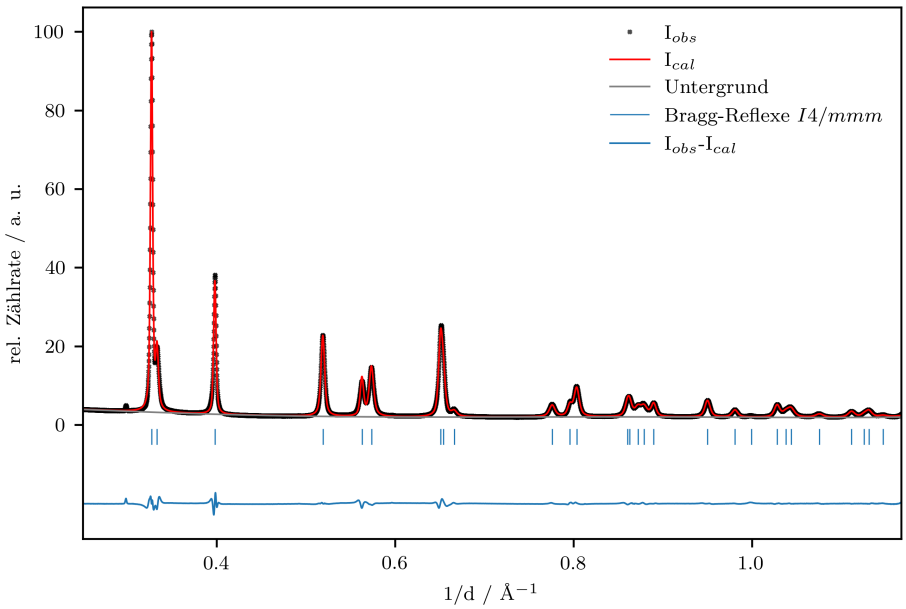


Abbildung 6.145: *Le Bail*-Fit von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

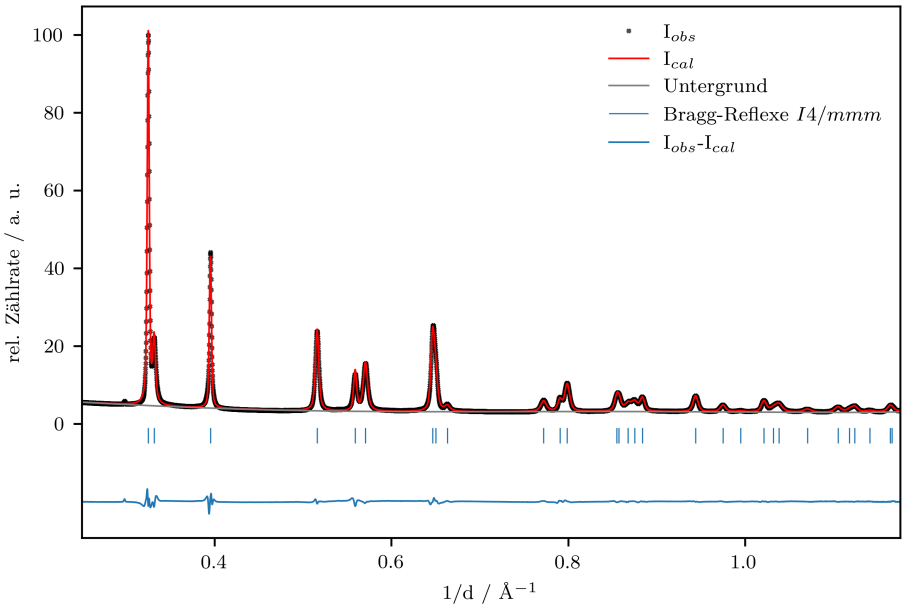


Abbildung 6.146: *Le Bail*-Fit von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

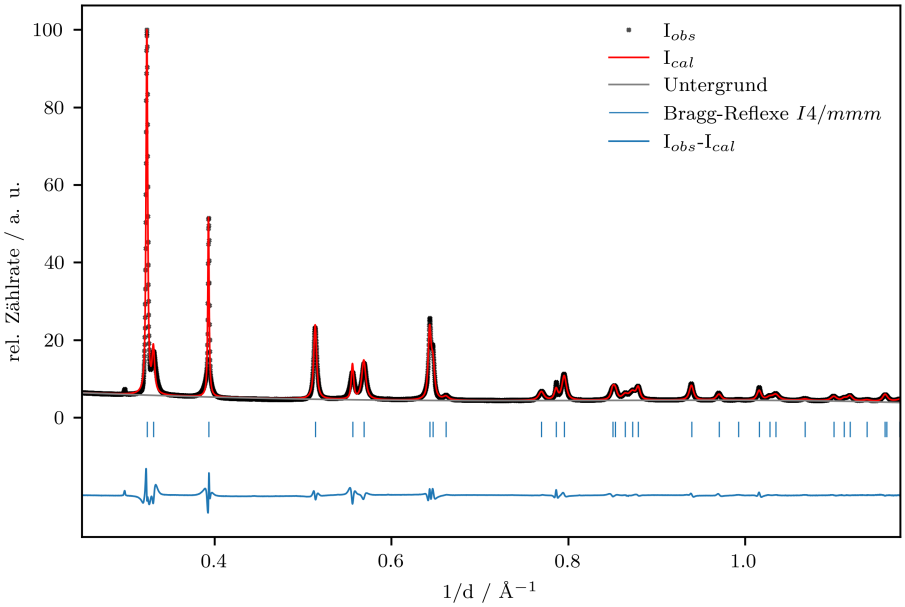


Abbildung 6.147: *Le Bail*-Fit von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

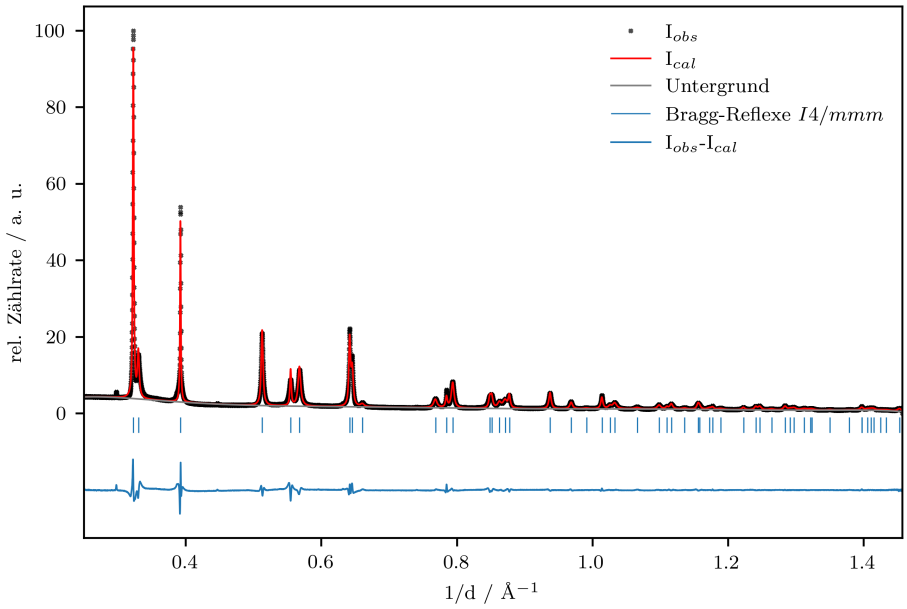


Abbildung 6.148: *Le Bail*-Fit von TmC_2; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

Tabelle 6.24: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Tm_xU_{1-x}C_2$.

x	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	TmC_2
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a / Å	3,51811(5)	3,53618(7)	3,55464(7)	3,57804(6)	3,59694(9)	3,60434(10)
c / Å	5,97120(11)	5,99111(17)	6,00560(16)	6,03113(15)	6,0451(2)	6,0543(2)
V / Å^3	73,906(2)	74,916(4)	75,883(3)	77,213(3)	78,212(5)	78,653(5)
λ / Å	0,20735					0,4959
Beamline	PETRA III (DESY)					BL09 (DELTA)
Untergrund	4	5	5	5	4	8
R_{exp}	0,58	0,61	0,62	0,62	0,56	36,7
R_{wp}	8,15	6,20	4,22	3,37	4,84	8,28
R_p	5,72	4,29	2,89	2,43	3,15	6,00
GOF	13,96	10,17	6,84	5,40	8,58	0,23

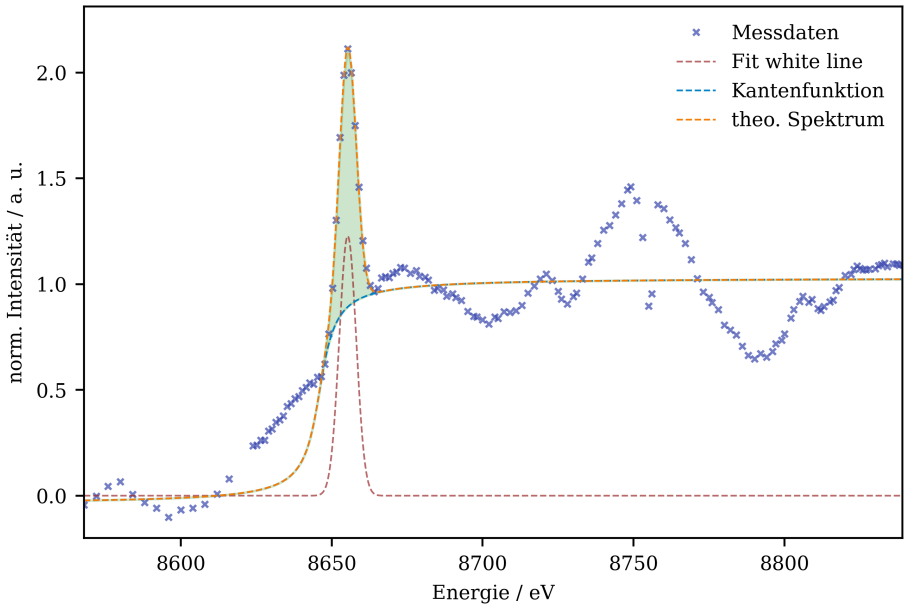


Abbildung 6.149: *Least-Squares*-Anpassung des Tm-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

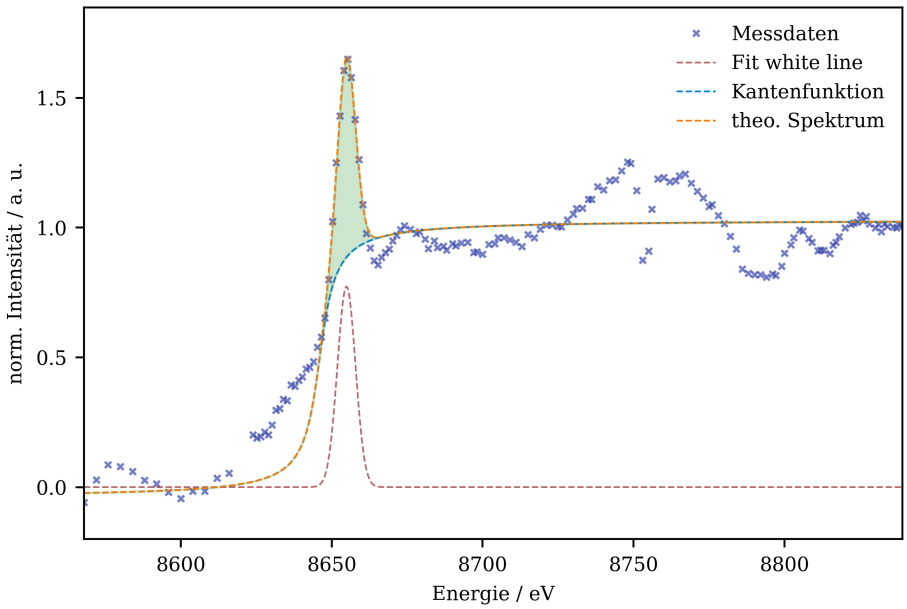


Abbildung 6.150: *Least-Squares*-Anpassung des Tm-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

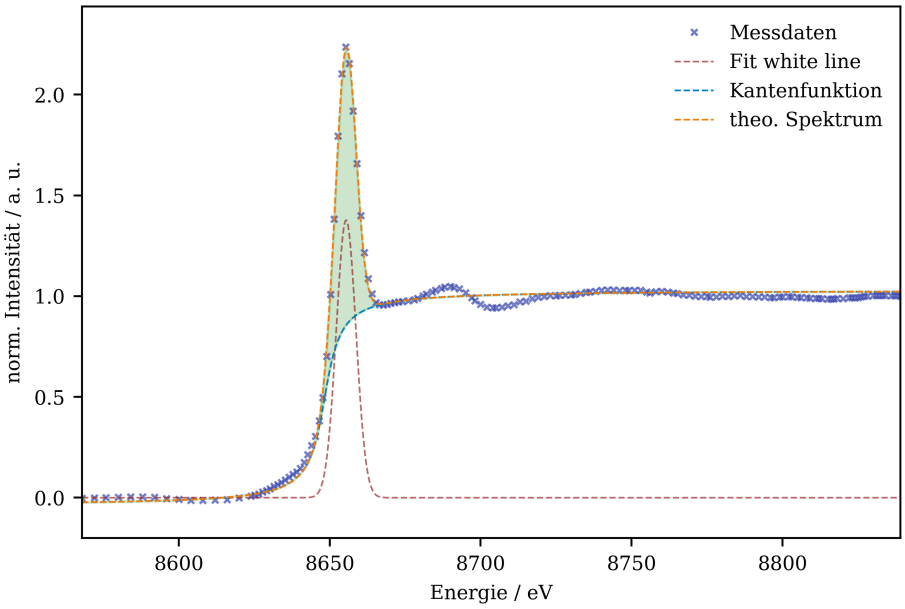


Abbildung 6.151: *Least-Squares*-Anpassung des Tm-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

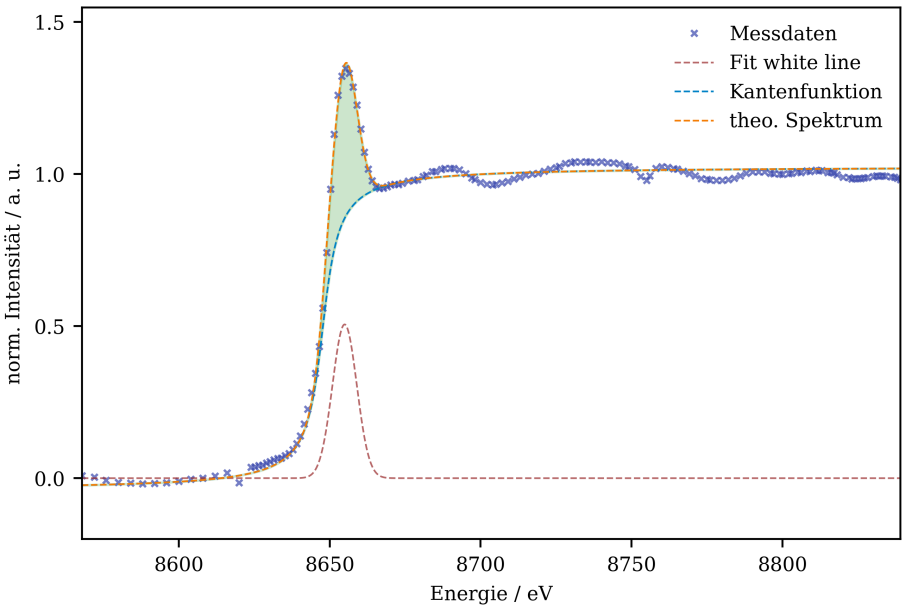


Abbildung 6.152: *Least-Squares*-Anpassung des Tm-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

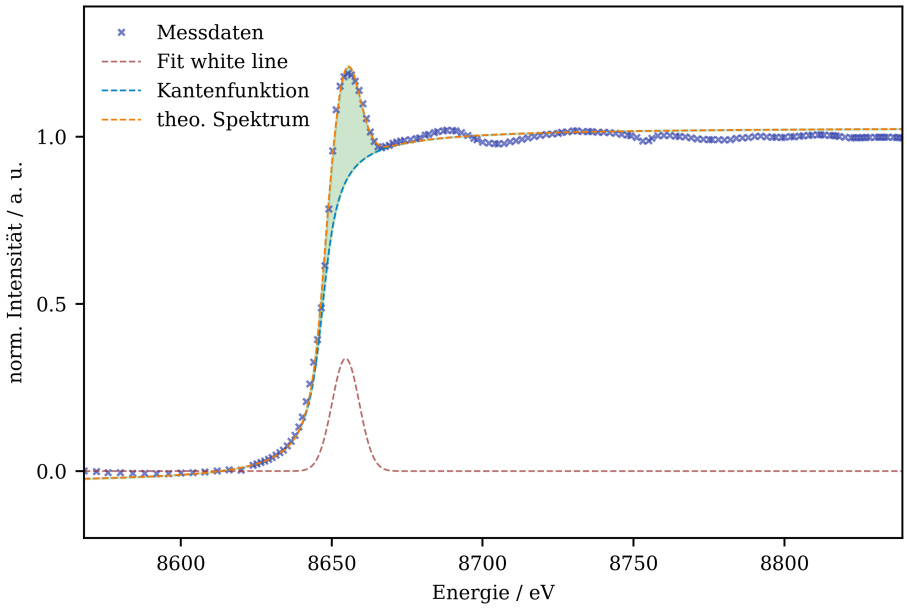


Abbildung 6.153: *Least-Squares*-Anpassung des Tm-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

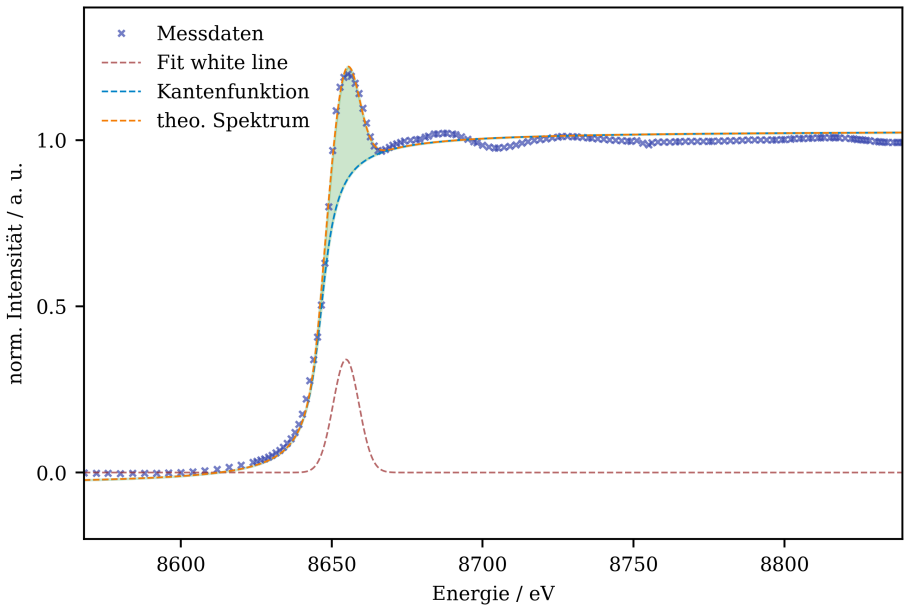


Abbildung 6.154: *Least-Squares*-Anpassung des Tm-L_{III}-XANES-Spektrums von TmC_2. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

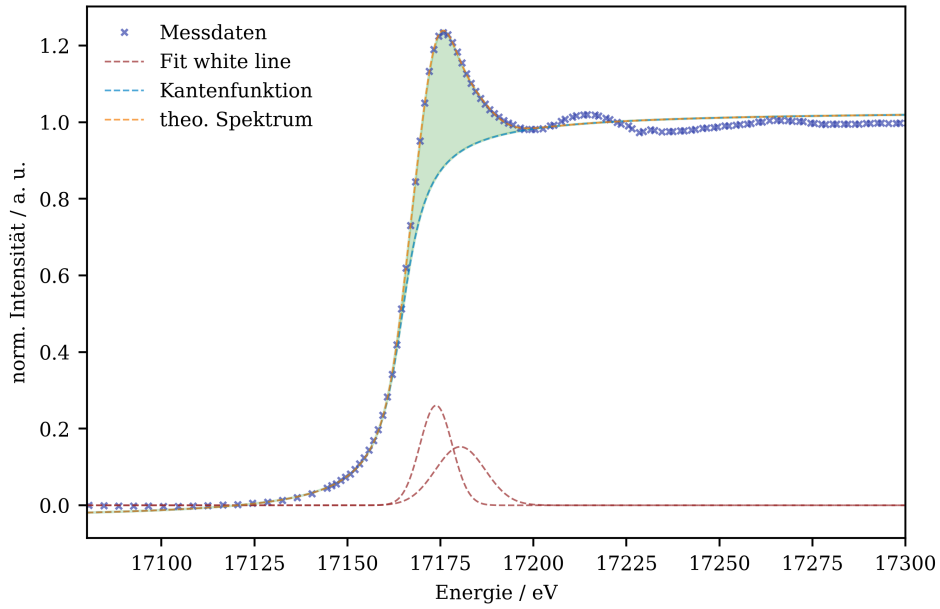


Abbildung 6.155: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}1$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

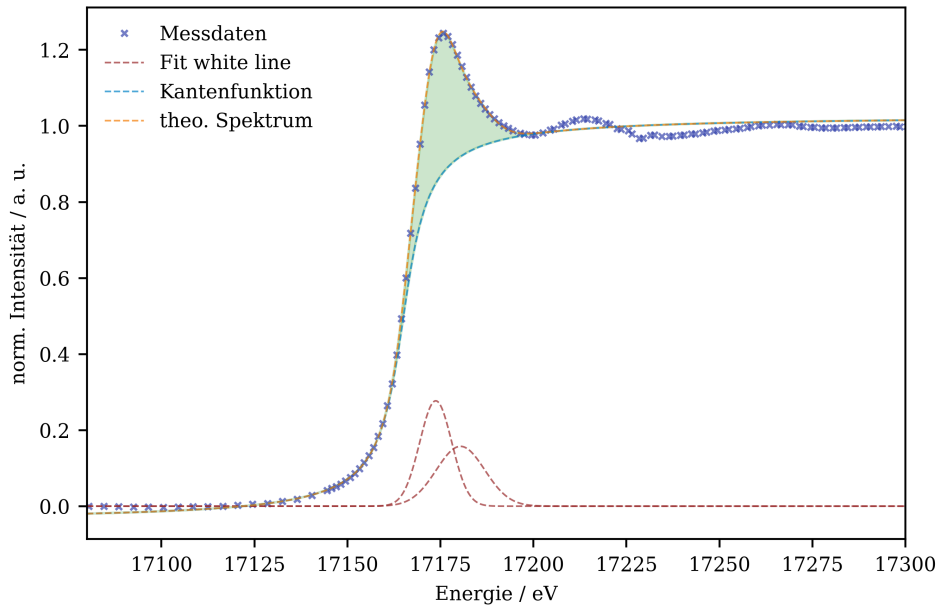


Abbildung 6.156: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}3$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

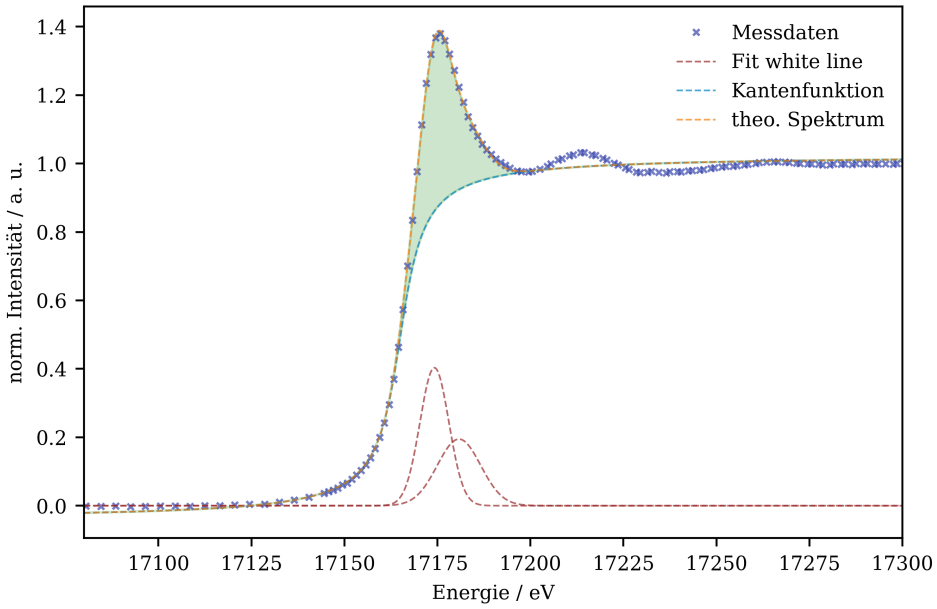


Abbildung 6.157: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

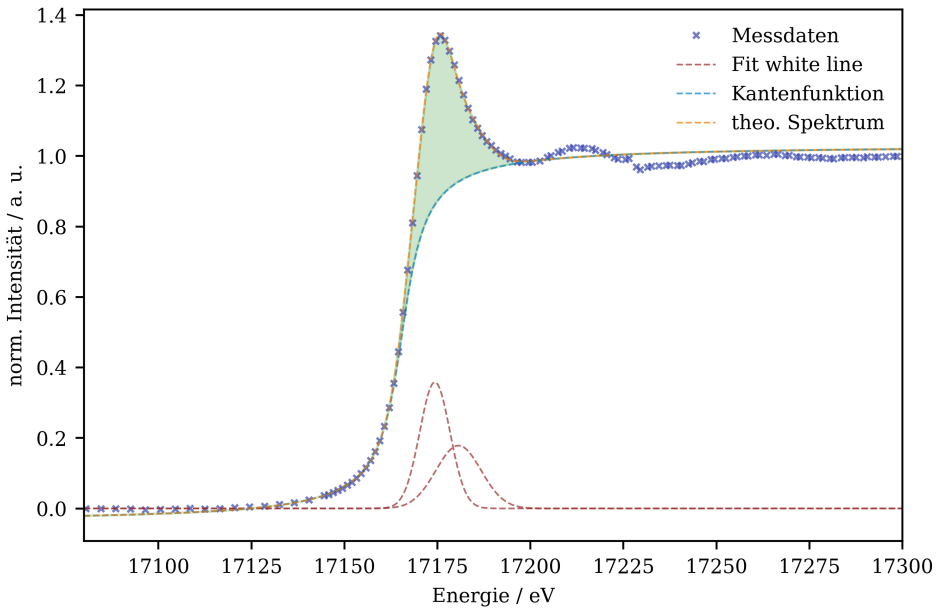


Abbildung 6.158: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}7$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

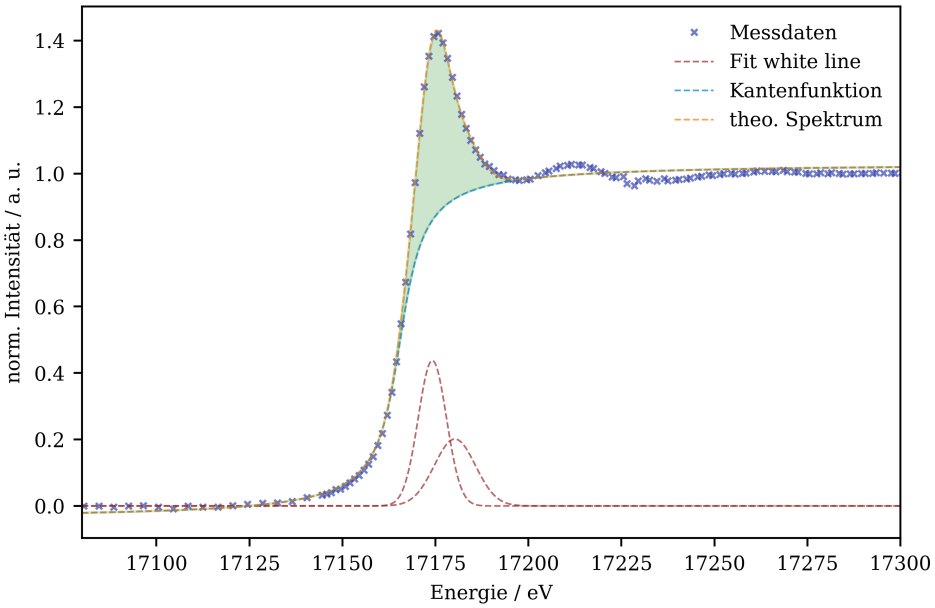


Abbildung 6.159: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Tm_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}9$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.25: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die Tm-L_{III} Kante in $Tm_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,046(8)	atan	1,07(11)	8646,0(16)	4,0(19)
	gauß	1,227(158)	8655,327(402)	3,296(564)
0,244(11)	atan	1,07(9)	8646,0(14)	4,0(16)
	gauß	0,773(125)	8654,916(548)	3,525(778)
0,405(11)	atan	1,07(1)	8648,318(318)	4,0(3)
	gauß	1,38(2)	8655,454(58)	3,83(8)
0,698(13)	atan	1,065(1)	8647,696(337)	4,0(2)
	gauß	0,506(16)	8654,965(167)	4,735(228)
0,906(3)	atan	1,07(1)	8647,033(372)	4,0(2)
	gauß	0,337(16)	8654,644(291)	5,306(397)
1	atan	1,07(1)	8646,588(305)	4,0(2)
	gauß	0,34(2)	8654,768(249)	5,034(365)

Tabelle 6.26: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die U-L_{III} Kante in $Tm_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,046(8)	atan	1,072(2)	17164,705(106)	5,2(1)
	gauß1	0,261(72)	17173,838(142)	5,1(3)
	gauß2	0,153(41)	17180,35(261)	7,87(123)
0,244(11)	atan	1,068(2)	17165,0(1)	5,089(50)
	gauß1	0,277(64)	17173,75(16)	5,076(271)
	gauß2	0,157(36)	17180,41(220)	7,66(104)
0,405(11)	atan	1,064(3)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,403(105)	17174,203(239)	4,57(31)
	gauß2	0,194(56)	17180,8(27)	6,865(1352)
0,698(13)	atan	1,072(2)	17165,5(1)	4,8(1)
	gauß1	0,358(88)	17174,32(18)	4,793(272)
	gauß2	0,178(49)	17180,7(25)	7,150(1156)
0,906(3)	atan	1,072(4)	17165,5(1)	4,8(1)
	gauß1	0,437(153)	17174,18(30)	4,47(37)
	gauß2	0,201(86)	17180,24(9)	6,499(1625)

6.10 $Lu_xU_{1-x}C_2$

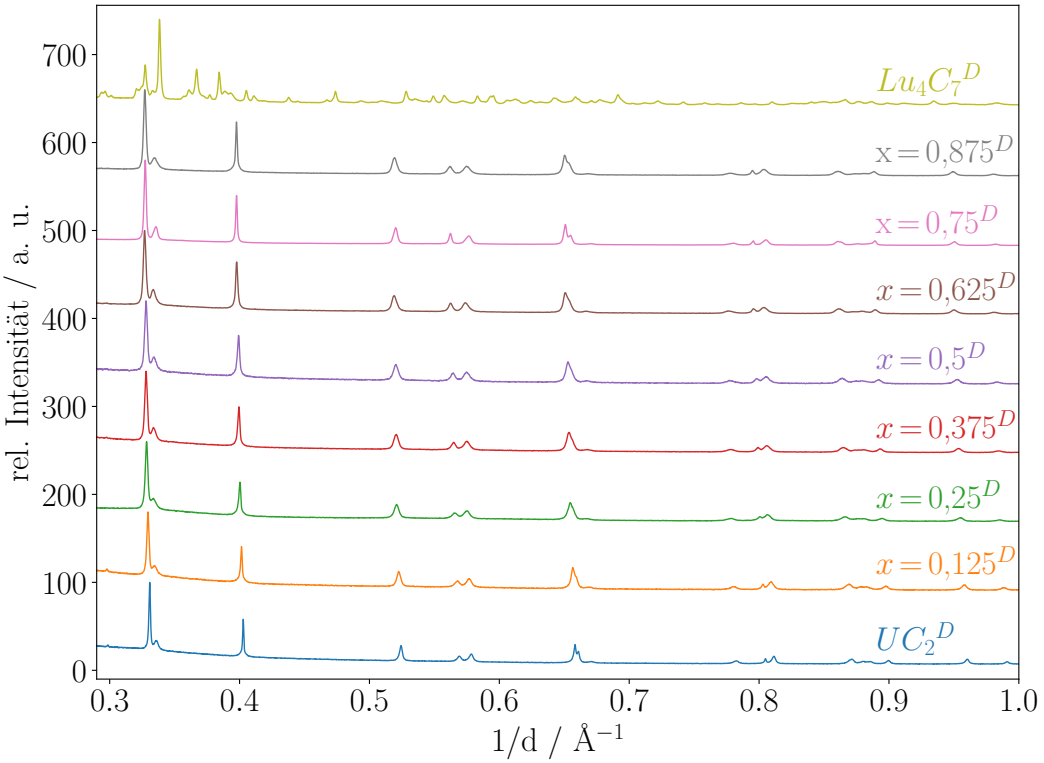


Abbildung 6.160: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme von $Lu_xU_{1-x}C_2$ ($\lambda = 0{,}4959$ Å (D) und $\lambda = 0{,}20735$ Å (H)). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Daten mit einem Offset dargestellt.

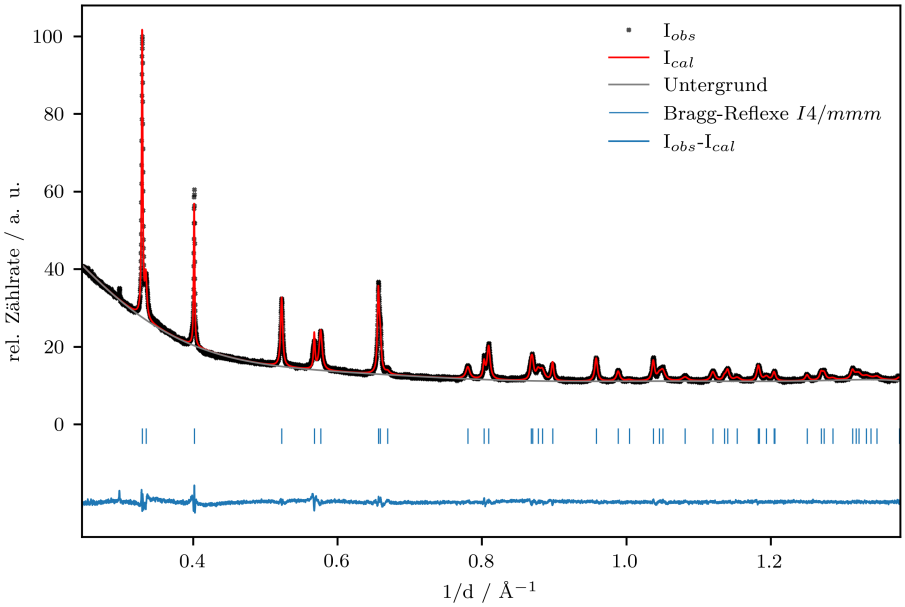


Abbildung 6.161: *Le Bail*-Fit von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}125$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

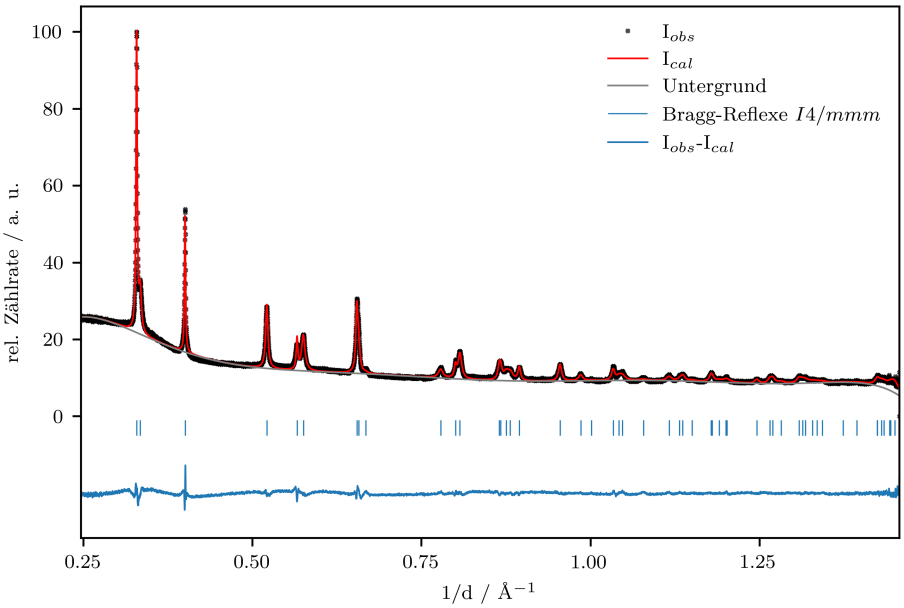


Abbildung 6.162: *Le Bail*-Fit von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}25$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

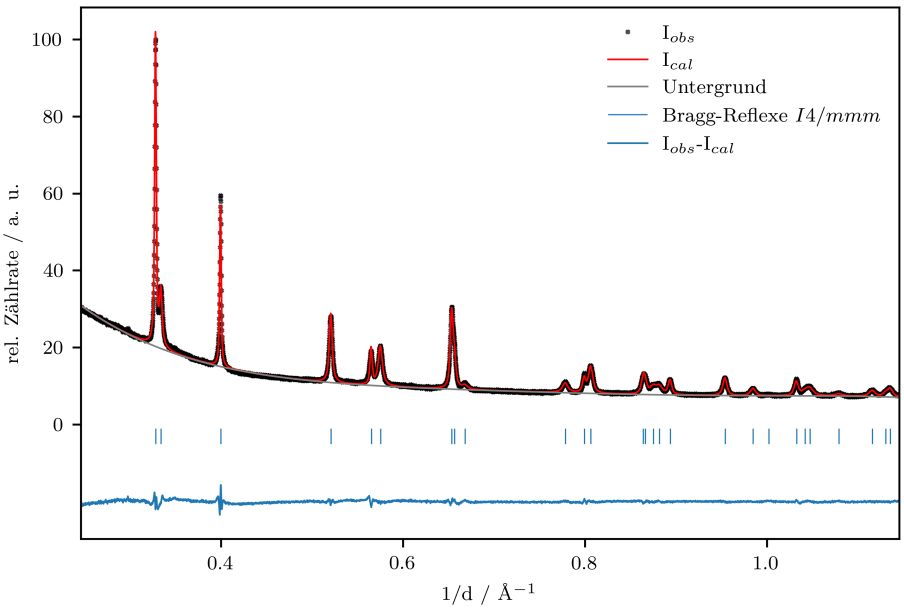


Abbildung 6.163: *Le Bail*-Fit von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}375$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

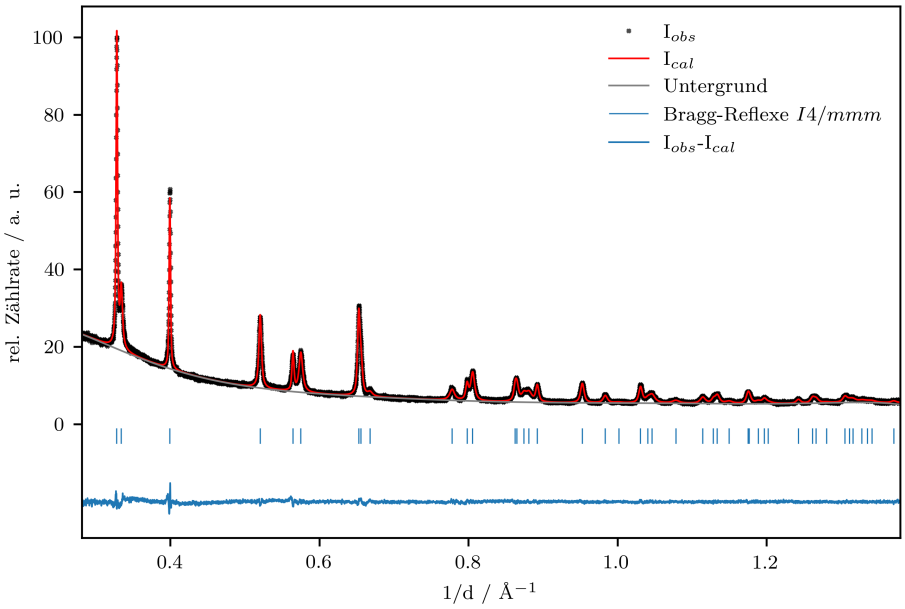


Abbildung 6.164: *Le Bail*-Fit von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

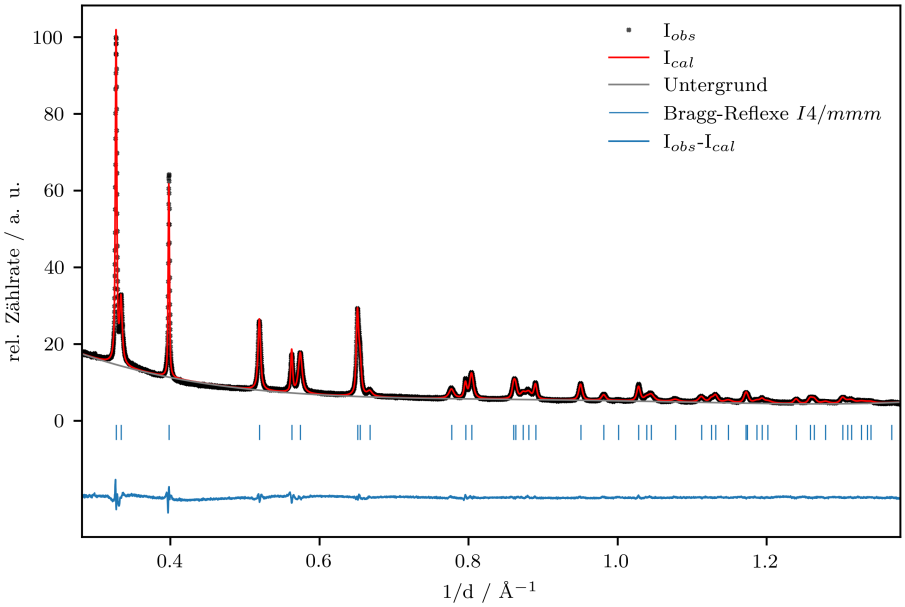


Abbildung 6.165: *Le Bail*-Fit von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}625$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

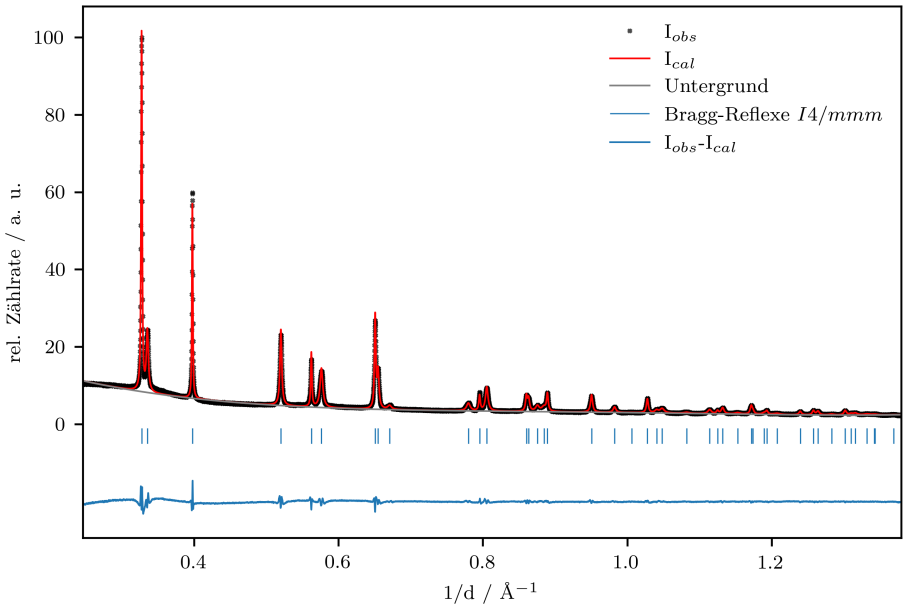


Abbildung 6.166: *Le Bail*-Fit von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}75$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

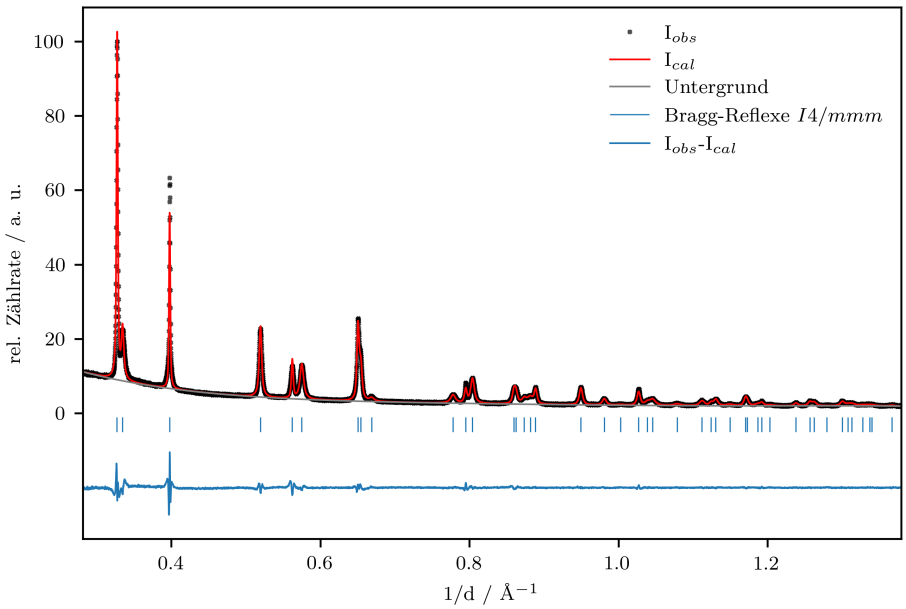


Abbildung 6.167: *Le Bail*-Fit von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}875$; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

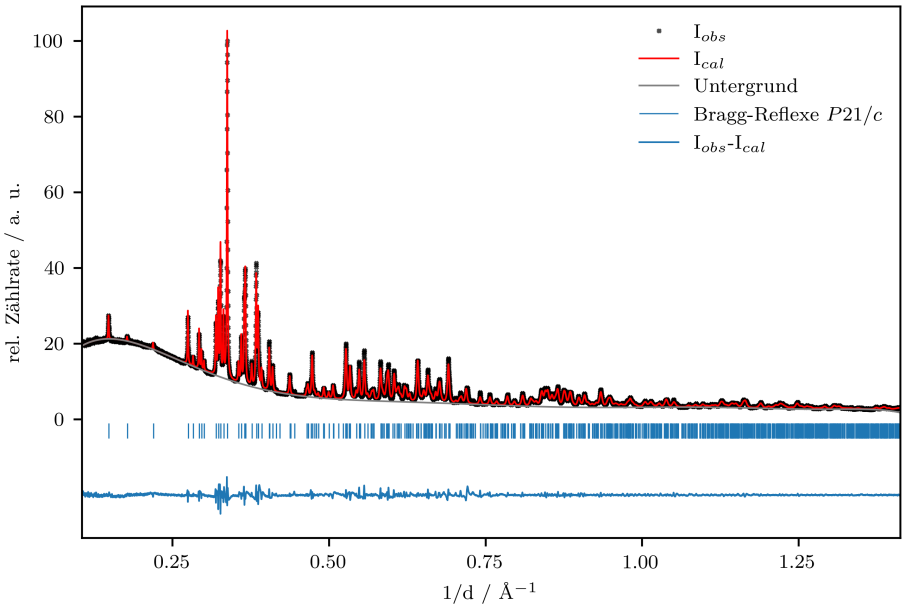


Abbildung 6.168: *Le Bail*-Fit von Lu_4C_7; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}4959$ Å.

Tabelle 6.27: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von $Lu_xU_{1-x}C_2$.

x	0,125	0,25	0,375	0,5	0,625	0,75	0,875	Lu_4C_7
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$I4/mmm$	$P2_1/c$
a / Å	3,52260(6)	3,53470(9)	3,53921(7)	3,54563(7)	3,55392(7)	3,55617(5)	3,55975(7)	3,62973(8)
b / Å	-	-	-	-	-	-	-	13,4827(3)
c / Å	5,97706(19)	5,99199(12)	5,98781(19)	5,9923(2)	5,99310(19)	5,96315(16)	5,9851(2)	6,35895(17)
β / °	-	-	-	-	-	-	-	103,5326(13)
V / Å^3	74,168(3)	74,865(4)	75,003(4)	75,333(4)	75,695(4)	75,412(3)	75,843(4)	302,558(13)
λ / Å	0,4959							
Beamline	BL09 (DELTA)							
Untergrund	8	8	6	8	4	4	5	9
R_{exp}	41,76	37,71	39,00	62,14	42,79	40,01	58,91	37,28
R_{wp}	2,09	3,18	2,28	2,93	3,17	4,46	5,16	4,11
R_p	1,57	2,33	1,78	2,32	2,52	3,52	3,65	2,85
GOF	0,05	0,08	0,06	0,05	0,07	0,11	0,09	0,11

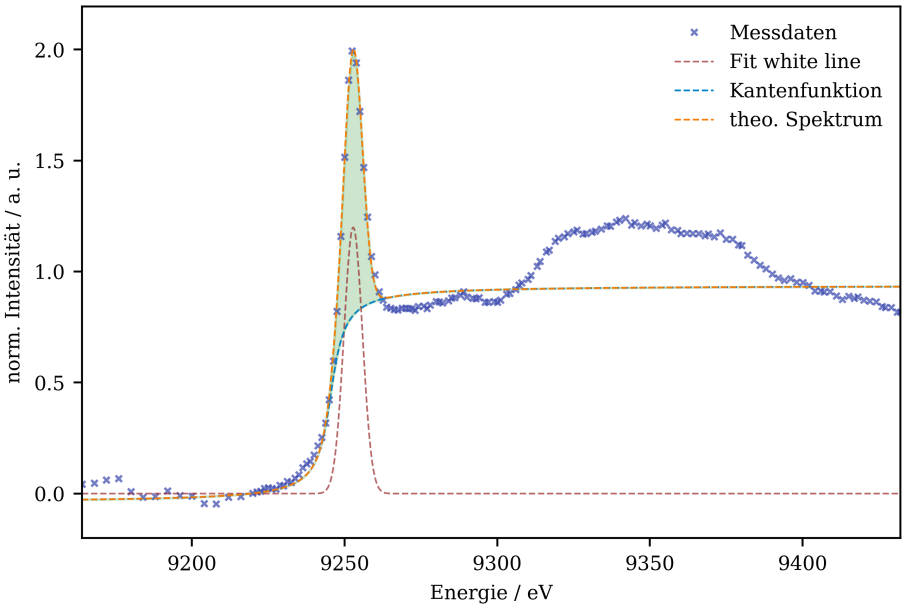


Abbildung 6.169: *Least-Squares*-Anpassung des Lu-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}125$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

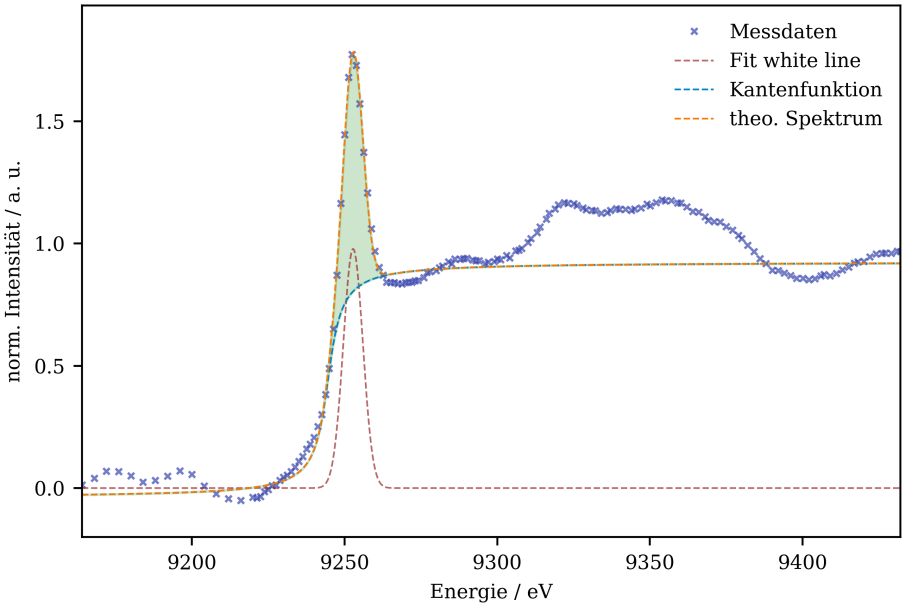


Abbildung 6.170: *Least-Squares*-Anpassung des Lu-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}25$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

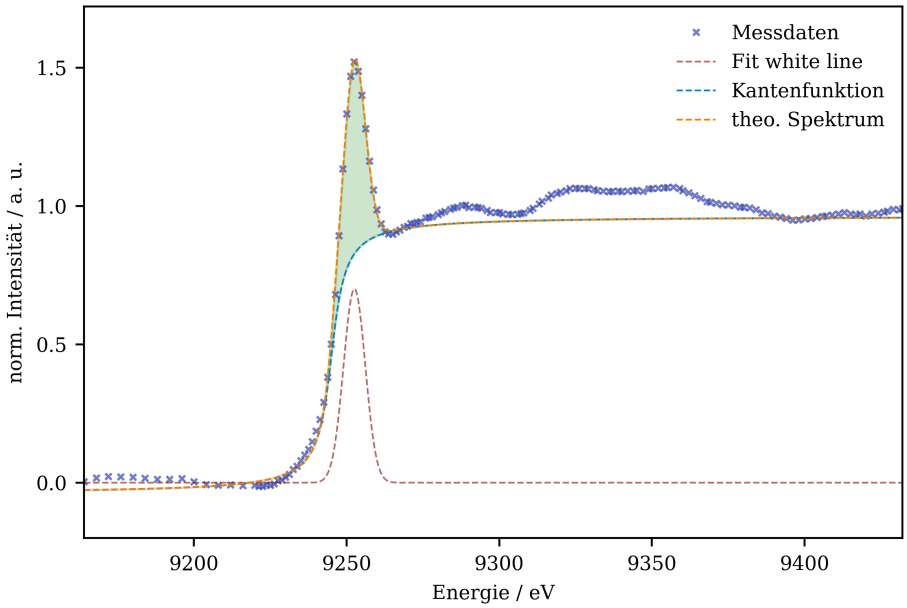


Abbildung 6.171: *Least-Squares*-Anpassung des Lu-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

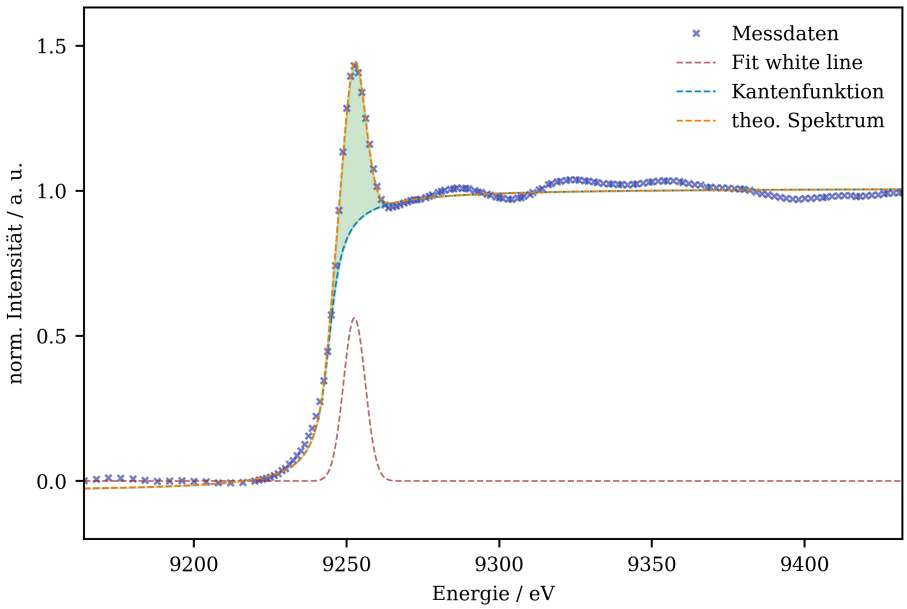


Abbildung 6.172: *Least-Squares*-Anpassung des Lu-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}75$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

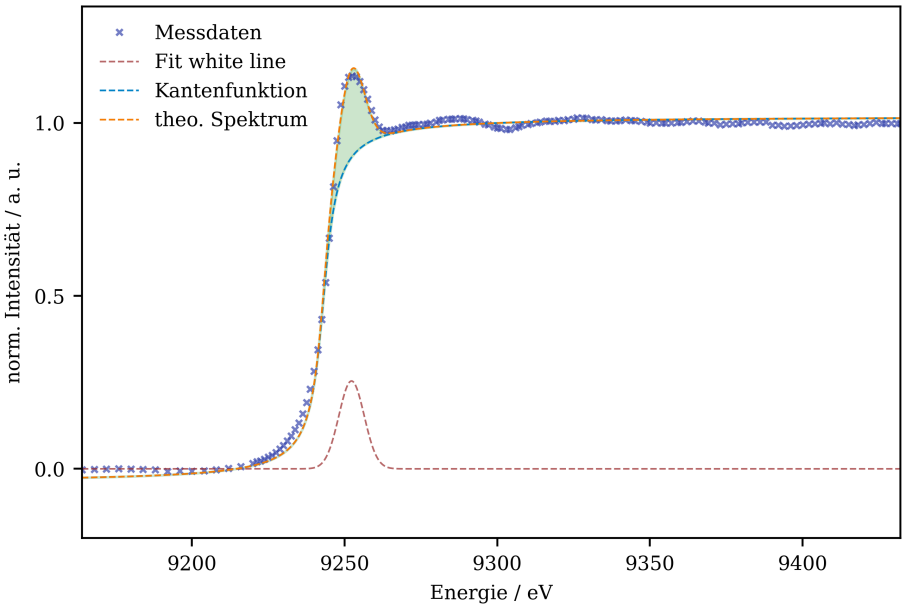


Abbildung 6.173: *Least-Squares*-Anpassung des Lu-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}875$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

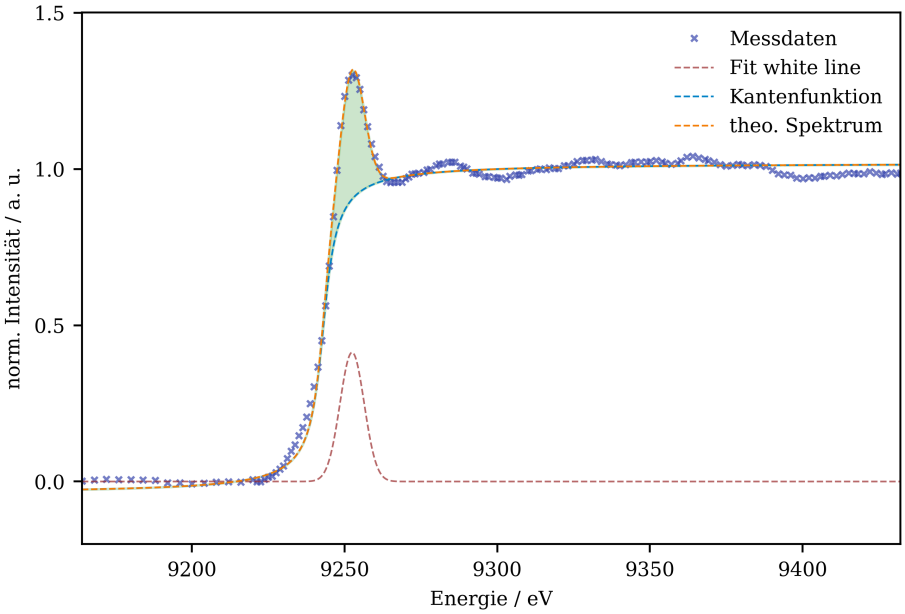


Abbildung 6.174: *Least-Squares*-Anpassung des Lu-L_{III}-XANES-Spektrums von Lu_4C_7. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

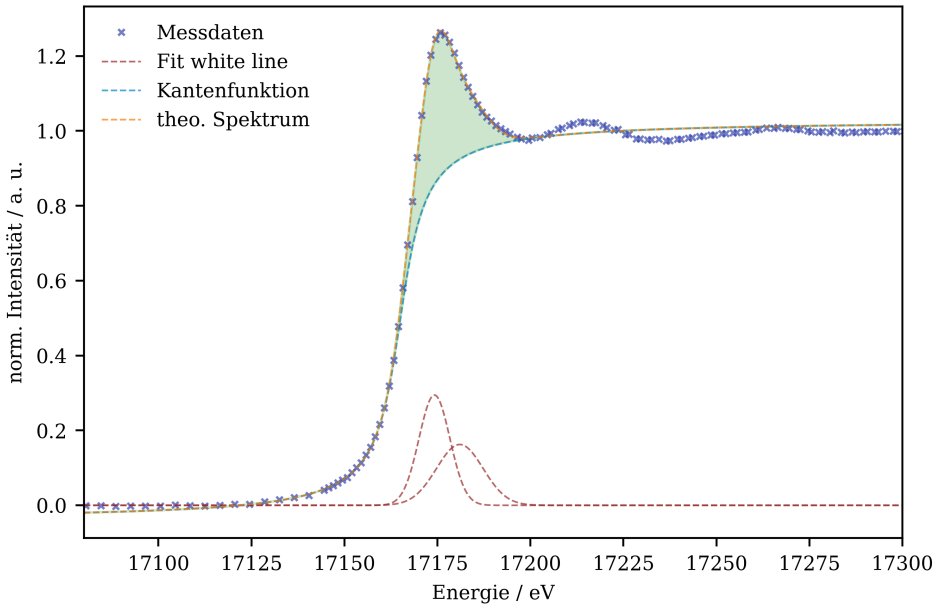


Abbildung 6.175: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}125$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

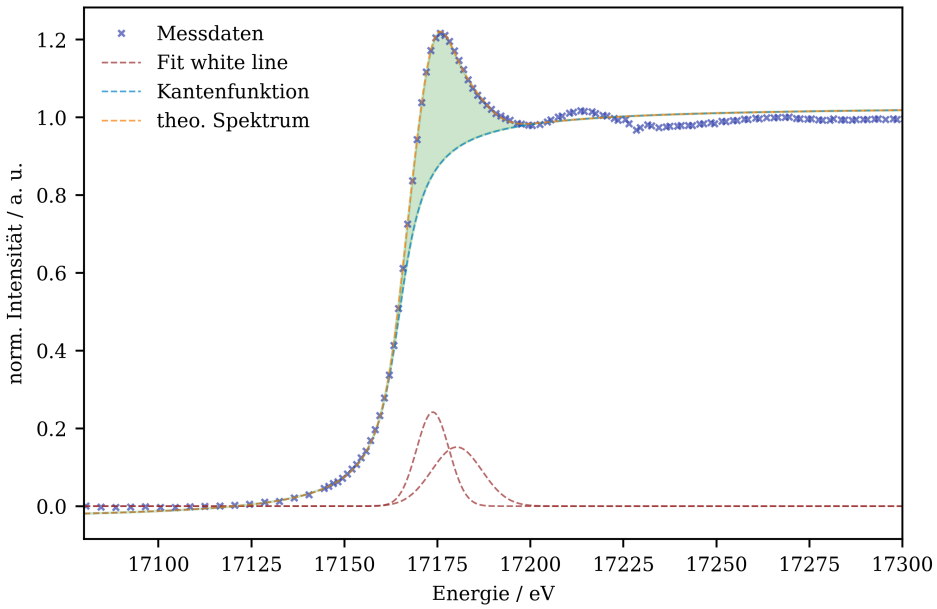


Abbildung 6.176: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}25$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

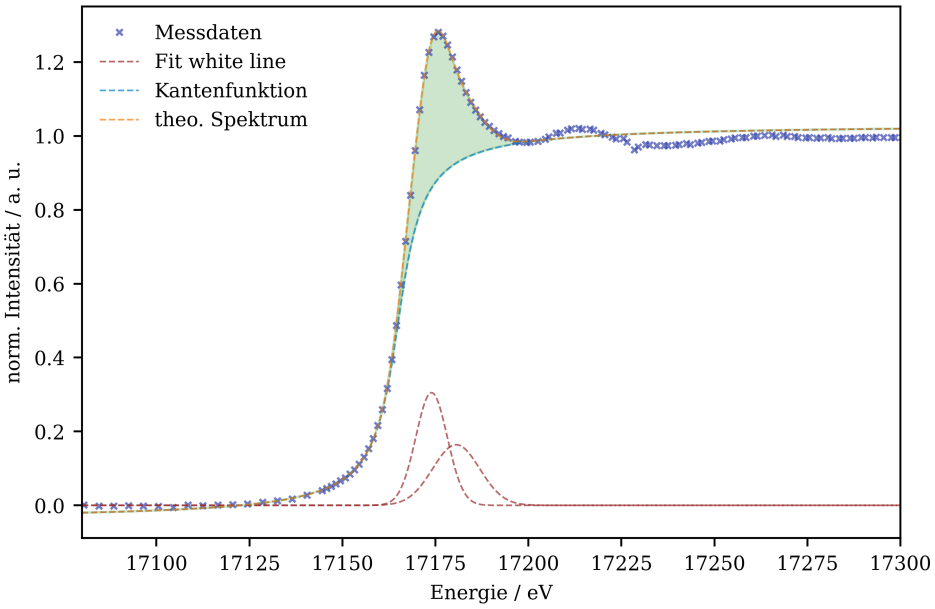


Abbildung 6.177: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}5$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

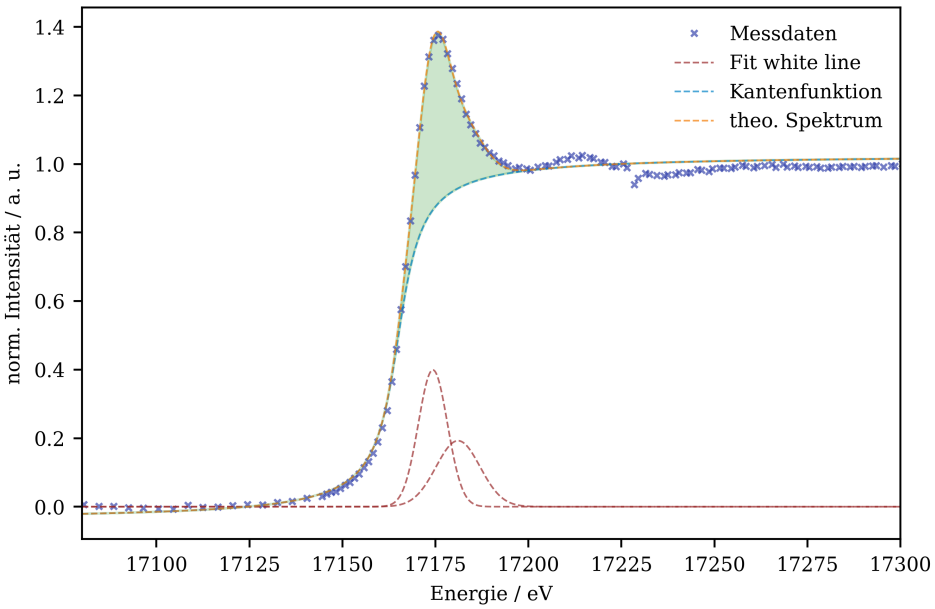


Abbildung 6.178: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}75$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

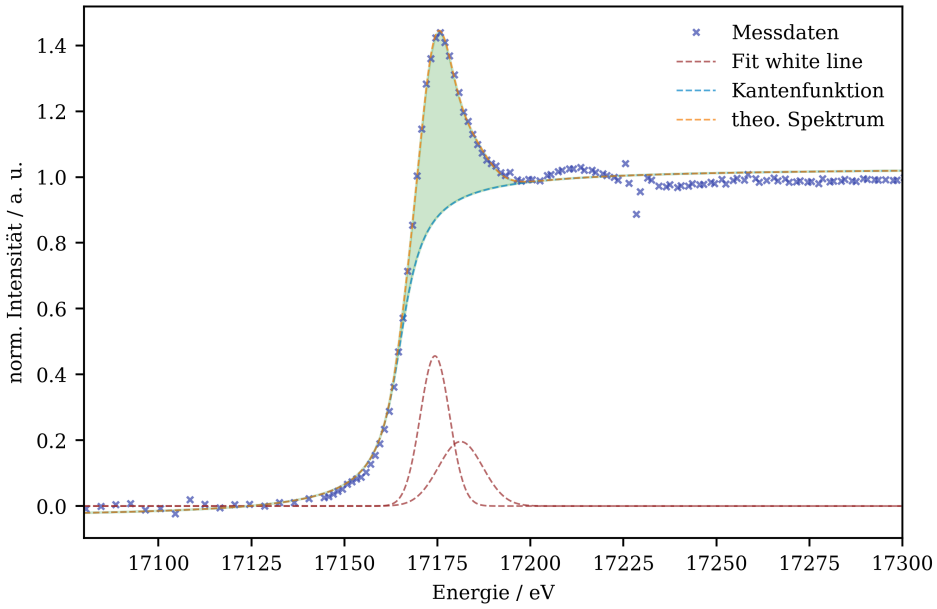


Abbildung 6.179: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von $Lu_xU_{1-x}C_2$ mit $x = 0{,}875$. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.28: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die Lu-L_{III} Kante in $Lu_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,125	atan	0,978(17)	9245,516(296)	3,4(3)
	gauß	1,199(23)	9252,838(68)	3,549(99)
0,25	atan	0,964(20)	9244,58(31)	3,4(3)
	gauß	0,978(26)	9252,807(95)	3,76(14)
0,5	atan	1,004(12)	9245,081(244)	3,4(2)
	gauß	0,70(1)	9252,584(98)	4,186(148)
0,75	atan	1,052(13)	9244,297(198)	3,4(2)
	gauß	0,562(16)	9252,58(115)	4,18(18)
0,875	atan	1,06(2)	9243,095(255)	3,4(3)
	gauß	0,254(21)	9252,287(356)	4,873(605)
1	atan	1,06(2)	9243,0(2)	3,4(3)
	gauß	0,413(23)	9252,471(220)	4,661(371)

Tabelle 6.29: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die U-L_{III} Kante in $Lu_xU_{1-x}C_2$.

x	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
0,125	atan	1,069(2)	17165,0(1)	5,085(61)
	gauß1	0,294(75)	17174,21(21)	4,892(305)
	gauß2	0,162(40)	17181,02(241)	7,371(1201)
0,25	atan	1,072(2)	17164,786(139)	5,2(1)
	gauß1	0,242(86)	17173,77(17)	5,14(41)
	gauß2	0,152(49)	17180,21(314)	7,927(1467)
0,5	atan	1,072(2)	17165,0(1)	4,993(53)
	gauß1	0,305(73)	17173,964(179)	4,979(276)
	gauß2	0,164(41)	17180,58(2325)	7,428(1102)
0,75	atan	1,067(6)	17165,0(1)	4,8(1)
	gauß1	0,399(157)	17174,327(378)	4,62(48)
	gauß2	0,192(82)	17181,088(4116)	6,948(2117)
0,875	atan	1,071(7)	17165,0(2)	4,8(2)
	gauß1	0,456(173)	17174,343(375)	4,633(473)
	gauß2	0,196(89)	17181,243(4521)	7,016(2380)

6.11 UC_2

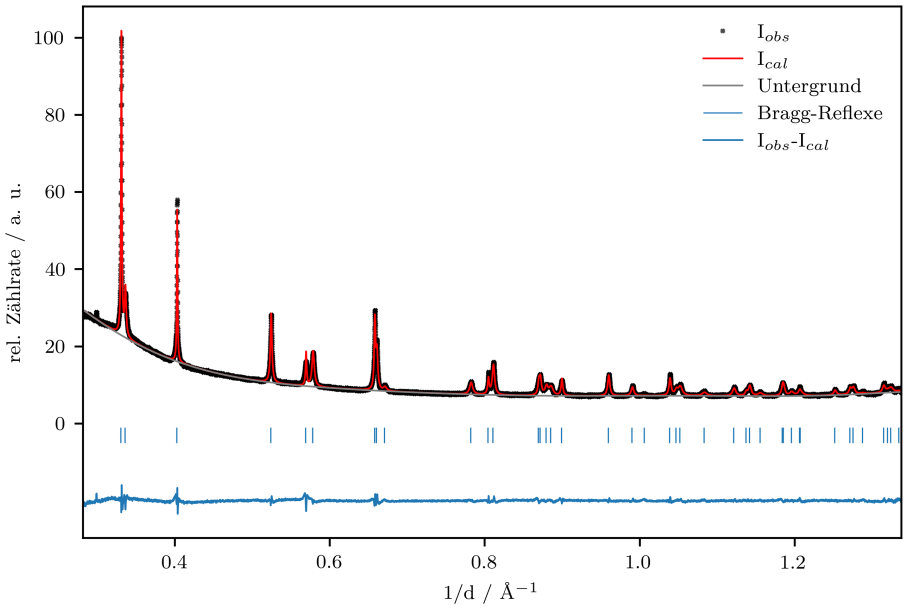


Abbildung 6.180: *Le Bail*-Fit von UC_2; 0,3 mm Kapillare, DELTA (Dortmund), $\lambda = 0{,}6199$ Å.

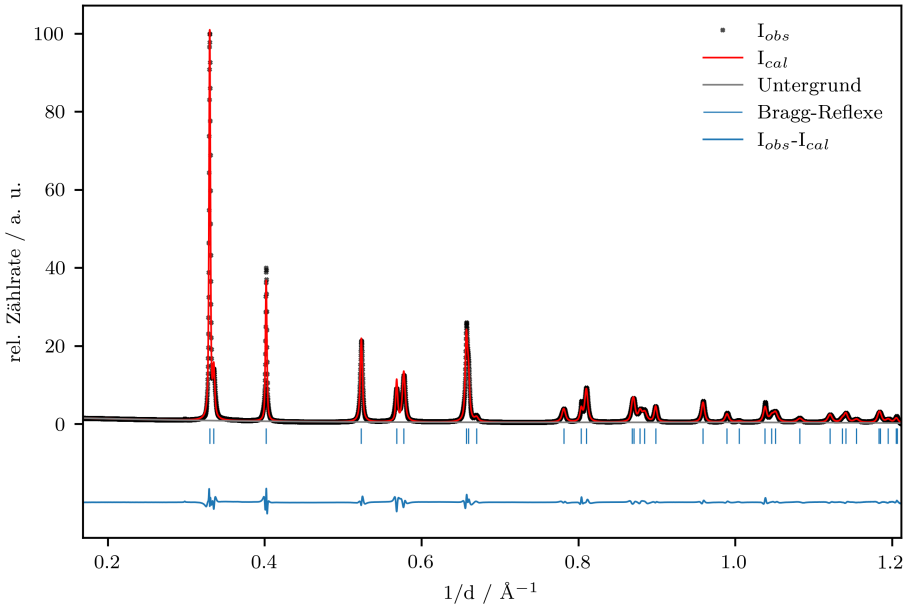


Abbildung 6.181: *Le Bail*-Fit von UC_2; 0,3 mm Kapillare, PETRA III P02.1 (DESY, Hamburg), $\lambda = 0{,}20735$ Å.

Tabelle 6.30: Ergebnisse der *Le Bail*-Fits von unterschiedlichen Ansätzen UC_2 gemessen an verschiedenen Synchrotronquellen.

Substanz	UC_2 (D2)	UC_2 (H)
RG	$I4/mmm$	$I4/mmm$
a / Å	3,51811(3)	3,52052(7)
b / Å	5,96707(10)	5,97090(17)
V / Å^3	73,8549(18)	74,004(4)
λ / Å	0,6199	0,20735
Beamline	BL09 (DELTA)	PETRA II (DESY)
Untergrund	8	4
R_{exp}	9,62	0,59
R_{wp}	2,49	9,08
R_p	1,87	6,23
GOF	0,26	15,41

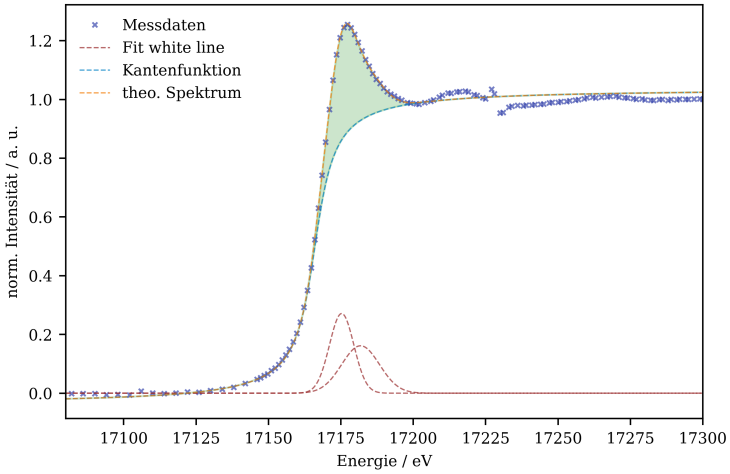


Abbildung 6.182: *Least-Squares*-Anpassung des U-L_{III}-XANES-Spektrums von UC_2. Der eingefärbte Bereich entspricht der Fläche unter der *white line* (A_{WL}).

Tabelle 6.31: Parameter der *Least-Spuares*-Anpassung der *white line* für die U-L_{III} Kante in UC_2.

	Funktion	Höhe	Center	Halbwertsbreite
UC_2	atan	1,077(2)	17166,0(1)	5,199(66)
	gauß1	0,271(85)	17175,29(17)	4,954(271)
	gauß2	0,161(47)	17181,81(241)	7,677(1373)

Danksagung

Zum Ende dieser Arbeit möchte ich mich bei denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Allen voran möchte ich meinem Doktorvater *Prof. Dr. Uwe Ruschewitz* für die interessante Aufgabenstellung und die Möglichkeit bedanken, meine Dissertation in seinem Arbeitskreis anfertigen zu dürfen. Weiterhin bedanke ich mich nicht nur für das Vertrauen, dass er mir entgegengebracht hat, und die fachliche Unterstützung, sondern vor allem für das stets menschliche Miteinander. Danke!

Bei *Prof. Dr. Mathias Wickleder* möchte ich mich für die Übernahme des zweiten Gutachtens bedanken. *Prof. Dr. Stephanie Kath-Schorr* danke ich für die Übernahme des Amtes der Prüfungsvorsitzenden in der Disputation und bei *Dr. Volker von der Gönna* möchte ich mich für die Schriftführung in meiner Disputation bedanken.

Bei *Dr. Christian Sternemann* und *Dr. Michael Paulus* vom *DELTA* möchte ich mich für die Unterstützung und das gute Arbeitsklima bei jeder einzelnen Messreise bedanken. Ebenfalls danke ich *Dr. Dirk Lützenkirchen-Hecht* für die Unterstützung bei der Aufnahmen der XANES-Spektren und für die Beantwortung meiner zahlreichen Fragen. Mein Dank gilt auch *Prof. Dr. Heiko Wende* für die zusätzliche Unterstützung bei der Interpretation der XANES-Spektren.
Den Wissenschaftlern der PETRA III Beamline P02.1 am *DESY* möchte ich für die zahlreichen Messungen meiner Proben danken.

Bei *Evonik* möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mir, nach meiner erfolgreichen Berufsausbildung, durch die Vergabe eines Stipendiums den Beginn meines Studiums ermöglicht haben.

Bei meinen ehemaligen Kollegen im Arbeitskreis *Steffi*, *John*, *Miri*, *Verena*, *Irek*, *Heidi*, *Daniel*, *Melanie*, *Carina* und *Marc* und bei den aktuellen *Ronja*, *Markus*, *Susi*, *Aimée*, *Lisa*, *Caro*, *Tim*, *Tim*, *Sean* und *Robert* möchte ich mich für die vielen lustigen und schönen Stunden bedanken, die wir alle zusammen verbracht haben. Ohne euch hätte die Erstellung dieser Arbeit nur halb so viel Spaß gemacht. Ich habe in euch nicht nur

großartige Kollegen, sondern auch Freunde gefunden. Ebenfalls möchte ich mich für das minutiöse Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken. Vielen herzlichen Dank!

Ein Dank geht auch an meine ehemaligen Kommilitonen und Freunde *Daniel*, *Alex*, *Christoph*, *Lukas*, *Frederik*, *Hendrik* und *Lisa* mit denen ich mein komplettes Studium verbracht habe. Auch wenn unsere Wege teilweise auseinandergegangen sind möchte ich mich für die vielen Diskussionen, Lerngruppen und den Spaß den wir hatten bedanken.

Speziell möchte ich einen Dank an *Susi*, *Markus* und *Ronja* ausrichten. Wir haben das Studium zusammen begonnen und im Laufe der Jahre sind unsere Wege in der Promotion zusammengelaufen. In dieser Zeit ist eine tiefe Freundschaft entstanden und ihr seid ganz besondere Menschen für mich geworden. Danke!

Ein großer Dank gilt auch *Lea*. Ohne ihre Unterstützung und Ermutigung hätte ich nie ein Studium angefangen und wäre nicht an der Stelle, wo ich jetzt bin. Danke!

Meiner *Familie* möchte ich dafür danken, dass sie immer ein offenes Ohr für mich hatte und mir immer zur Seite stand.

Danke!

Erklärung

„Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne die Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten und nicht veröffentlichten Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere an Eides statt, dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen und eingebundenen Artikeln und Manuskripten - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine Veröffentlichung der Dissertation vor Abschluss der Promotion nicht ohne Genehmigung des Promotionsausschusses vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Ordnung sind mir bekannt. Darüber hinaus erkläre ich hiermit, dass ich die Ordnung zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis und zum Umgang mit wissenschaftlichem Fehlverhalten der Universität zu Köln gelesen und sie bei der Durchführung der Dissertation zugrundeliegenden Arbeiten und der schriftlich verfassten Dissertation beachtet habe und verpflichte mich hiermit, die dort genannten Vorgaben bei allen wissenschaftlichen Tätigkeiten zu beachten und umzusetzen. Ich versichere, dass die eingereichte elektronische Fassung der eingereichten Druckfassung vollständig entspricht. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Uwe Ruschewitz betreut worden.“

Datum, Ort

Unterschrift

Christian Tobeck

Master of Science

geboren am 15.08.1987 in Brühl

Bildungsweg

01/2018 – 04/2023 **Promotion**, *in Anorganischer Chemie am Department für Chemie der Universität zu Köln, bei Prof. Dr. Uwe Ruschewitz zum Thema „Feste Lösungen von Lanthanoid- und Urandicarbiden“*

10/2014 – 01/2018 **Master of Science**, *Masterstudiengang im Bereich Chemie an der Universität zu Köln*, Masterarbeit bei Prof. Dr. Uwe Ruschewitz zum Thema „Analyse der gasförmigen Hydrolyseprodukte von binären und ternären Carbiden“

10/2011 – 9/2014 **Bachelor of Science**, *Bachelorstudiengang im Bereich Chemie an der Universität zu Köln*, Bachelorarbeit bei Prof. Dr. Uwe Ruschewitz zum Thema „Versuche zur Synthese neuer ternärer Übergangsmetallacetylide“

08/2004 – 06/2007 **Allgemeine Hochschulreife**, *am St. Ursula Gymnasium in Brühl*

Berufliche Erfahrung

06/2019 – 06/2023 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**, *am Department für Chemie der Universität zu Köln*

06/2018 – 05/2019 **Wissenschaftliche Hilfskraft**, *am Department für Chemie der Universität zu Köln*

01/2015 – 05/2018 **Studentische Hilfskraft**, *am Department für Chemie der Universität zu Köln*

07/2010 – 08/2011 **Chemielaborant**, *bei EVONIK Industries in Wesseling, Bereich Forschung und Entwicklung von Kieselsäuren*

09/2007 – 06/2010 **Ausbildung zum Chemielaboranten**, *bei EVONIK Industries in Wesseling*